

Arbeitsbereich Allgemeine und Theoretische Ökologie  
Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien UFT  
der Universität Bremen

**Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur  
Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf  
kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen  
(Phasen 2 u. 3)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem AZ: 28722 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Projektbearbeitung  
Dr. Ingo Dobner & Dr. Antje Siol  
Projektverantwortliche  
Prof. Dr. Juliane Filser, Prof. Dr. Jürgen Warrelmann

April 2016

Prof. Dr. Juliane Filser

Phon.: ++49 421-218-63470  
Mail: filser@uni-bremen.de

Prof. Dr. Jürgen Warrelmann

Phon.: ++49 421-218-63304  
Mail: jwa@uni-bremen.de

Dr. Ingo Dobner

Phon.: ++49 421-218-63357  
Mail: dobner@uni-bremen.de

Dr. Antje Siol

Phon.: ++49 421-218-63309  
Mail: asiol@uni-bremen.de

Zentrum für Umweltforschung und  
nachhaltige Technologien, **UFT**  
Leobener Straße 1  
28359 Bremen  
Phon ++49 421-218 63301  
Fax ++49 421-218 63302  
[www.uft.uni-bremen.de](http://www.uft.uni-bremen.de)

### **Projektlaufzeiten**

**Phase II:**  
**01.07.2013 – 31.12.2014**

**Phase III:**  
**01.01.2015 – 30.09.2015**

Bremen, im April 2016

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>28722/02/03</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>252.374 €</b>
----	--------------------	---------	-----------	-------------	------------------

**Antragstitel**      **Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (2. und 3. Phase)**

**Stichworte**      Abwasser, Arzneimittelrückstände, bepflanzter Filter, Kläranlage, Mykorrhiza, Pflanzenkohle

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>27 Monate</b>	<b>01.07.2013</b>	<b>30.09.2015</b>	<b>2</b>

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Universität Bremen Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT)  Leobener Str. 28359 Bremen	Tel.: 0421-21863304 Fax: Projektleitung Prof. Dr. Jürgen Warrelmann Bearbeiter Dr. Ingo Dobner Dr. Antje Siol
------------------------------	--	--

**Kooperationspartner**      Zweckverband Wasserversorgung SULINGER LAND, D-27232 Sulingen  
 Meyer Umweltservice GmbH & Co. KG, D-27239 Twistringen  
 Institut Dr. Nowak, D-28870 Ottersberg  
 ukon Umweltkonzepte GbR, D-30539 Hannover

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Ziel und Anlass des Forschungsvorhabens war die Erweiterung des Anwendungsspektrums für bepflanzte Bodenfilter auf die Eliminierung von Arzneimittelrückständen in Abläufen kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen. Konventionelle Kläranlagen können Arzneimittelrückstände nur ungenügend abbauen bzw. zurückhalten. Aufgrund der eingetragenen Frachten, ihrer Persistenz, Eigenschaften und Wirkungen besitzen die Rückstände ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die Umwelt. Sie finden sich mittlerweile in Oberflächengewässern, im Grundwasser und sogar im Trinkwasser.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Der innovative Forschungsansatz des Projektes lag darin, dass hier eine im Zusammenhang mit Bodenfiltern völlig neue Substanzklasse in Form von Arzneimittelwirkstoffen eliminiert werden sollte und dabei erstmalig Pflanzenkohle als hocheffizientes Adsorbens zum Einsatz kam. Neben guten Bindungseigenschaften für Schadstoffe besitzt Pflanzenkohle ein exzellentes Wasserspeichervermögen, sorgt für eine bessere Substratdurchlüftung und fördert Bodenorganismen und Pflanzen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die von Umweltbehörden als umweltrelevant eingestufteten Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie deren Metaboliten. In der ersten Projektphase (Projektlaufzeit 01.01.12 – 31.12.12) wurden Filtertestläufe mit verschiedenen Substratkombinationen durchgeführt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden in der 2. Phase des Forschungsvorhabens auf die Durchführung eines Testlaufes mit einer 10 – 15 qm Filterversuchsanlage im größeren technischen Maßstab übertragen. Während des Testlaufes über einen Zeitraum von 12 Monaten wurde der Filter mit Klärwerksabläufen beaufschlagt und auf seine Reinigungswirksamkeit getestet. In der sich anschließenden 3. Phase des Projektes wurde das Untersuchungsspektrum um verschiedene Tetrazykline ausgeweitet. Außerdem erfolgte anschließend eine Dauerhochleistungsphase von 6 Monaten unter Verdoppelung der Beaufschlagung der Filterversuchsanlage, um ggf. die Möglichkeit einer verfahrenstechnischen Ausweitung der hydraulischen Belastbarkeit unter Beibehaltung der Reinigungseffizienz zu erkunden.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die Ergebnisse zeigten, dass die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte mit Pflanzenkohle sehr wirksam zurückgehalten werden. Für die Stoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac wurden aktuell diskutierte und mittelfristig zu erwartende Qualitätsnormen in den Eluaten größtenteils eingehalten. Bei erheblicher, kurzzeitiger Intensivierung der hydraulischen Beschickung durch zusätzliche Bewässerungskampagnen behielten die Filter ihr Rückhaltevermögen. Im dauerhaften Hochlastmodus (täglich 200 Liter je qm für 6 Monate) nahm das Rückhaltevermögen des Verfahrens ab. Zu einer Remobilisierung von Stoffen kam es unter diesen Bedingungen jedoch nicht. Aus den bepflanzten Filtersubstraten (Lysimeter 1 und 4) ließen sich deutlich mehr Arzneiwirkstoffe und Metabolite extrahieren und detektieren. Möglicherweise erleichtern die Pflanzen die Verfügbarkeit dieser Substanzen für die Mikrobiologie (Rhizosphäreneffekte), machen sie für Bakterien und Pilze besser zugänglich. Aus allen drei verwendeten Pflanzenarten konnten zahlreiche Arzneiwirkstoffe extrahiert werden. Besonders das Gras *Phalaris* wies deutliche Gehalte der Tetracycline, von CIP, CBZ und SMX sowie ihrer Metabolite auf. Die aufgenommenen Stoffe unterliegen vermutlich einem zügigen Metabolismus innerhalb der Pflanzen. Die Abbauprodukte könnten zum Teil auch Verwendung für den Aufbau der Pflanzenmatrix finden

Die begleitend zu den Freilandversuchen durchgeführten Dotierungsversuche mit Bodensäulen im Labor unter Beaufschlagung einer hypothetisch errechneten 20Jahres-Fracht der Testsubstanzen zeigten ein hohes Sorptionspotenzial und große Rückhaltekapazitäten für die Pflanzenkohlesubstrate mit einer sehr geringen Wiederfindung der applizierten Substanzen in den Eluaten der Säulen.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Verbreitung der Vorhabensergebnisse erfolgte bisher in Form von Teilnahmen an verschiedenen einschlägigen Foren, Tagungen und dergleichen (Innovationsforum Wasserwirtschaft 2015, DWA-Workshops usw.). Ergebnisse aus Projektphase I sind im „Jahrbuch Kleinkläranlagen 2015“ (DWA Sachsen/Thüringen) publiziert. Weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften sind vorgesehen. Darüber hinaus wird der Abschlussbericht der Öffentlichkeit auch über das Internetportal Wasser-Wissen (Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen) und über die Publikationendatenbank des UBA zugänglich gemacht.

## **Fazit**

Durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat wurde ein effizienter Wirkstoffrückhalt nachgewiesen. Das gilt sowohl für die Lysimeter als auch für die Filterversuchsanlage im Praxistest. Das gesteckte Ziel zur Einhaltung potentieller Qualitätsnormwerte in den Filterabläufen konnte somit erreicht werden. Verwendete Pflanzen und Mykorrhizapilze konnten sich im entsprechenden „Lebensraum“ Bodenfilter etablieren. Insbesondere mit  $17\alpha$ -Ethinylestradiol als Leitsubstanz befindet sich die instrumentelle Analytik im Grenzbereich ihrer Leistungsfähigkeit. Es gilt störende Effekte durch Schweb- und Huminstoffe zu minimieren und die analytischen Bestimmungsmethoden weiter zu verfeinern, um hier zu sicheren Ergebnissen zu gelangen.

## Inhalt

	Projektkennblatt	
	Inhaltsverzeichnis	
	Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen	
	Abkürzungen	
	Zusammenfassung	
<b>Einleitung</b>		<b>1</b>
1.1	Problemstellung/Veranlassung	1
1.2	Stand der Technik	2
1.3	Bepflanzte Bodenfilter als mögliche Alternative	3
1.4	Angestrebtes Ziel des Vorhabens und Projektstruktur (Phasen I - III)	4
1.5	Verfahrensprinzip	5
1.6	Auswahl des Wirkstoffspektrums	8
1.7	Kläranlage Sulingen als Standort der Testfilter	10
<b>2.</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>12</b>
2.1	Material	13
2.1.1	Chemikalien	13
2.1.2	Labor- und Freilandmaterial (allg. Untersuchungen u. Best. Standardparameter)	13
2.2	Methoden	14
2.2.1	Bestimmungsmethoden für Wasserproben	14
2.2.1.1	Arzneiwirkstoffe und Metaboliten	14
2.2.1.2	Abwasserparameter	18
2.2.1.3	Bestimmung der Koloniebildenden Einheiten (KbE) aus Wasserproben	18
2.2.2	Bestimmungsmethoden für Substratproben	18
2.2.3	Bestimmungsmethoden für Pflanzenproben	20
2.2.4	Freilandexperimente	21
2.2.4.1	Fortsetzung der Lysimeterversuche	21
2.2.4.2	Versuche mit der Filterversuchsanlage	21
2.2.4.3	Chronologie der Freilandexperimente	21
2.2.4.4	Beschreibung der verwendeten Lysimetersubstrate	22
2.2.4.5	Auswahl des Pflanzenspektrums	24
2.2.4.6	Bepflanzung der Lysimeter	25
2.2.4.7	Bepflanzung der Filterversuchsanlage	25
2.2.4.8	Beschaffenheit der Lysimetervarianten	26
2.2.4.9	Bau der Filterversuchsanlage	29
2.2.4.10	Einfahrphase	30
2.2.4.11	Fortsetzung der Wasseruntersuchungen	30
2.2.4.12	Fortsetzung der Substratuntersuchungen	31
2.2.4.13	Untersuchungen der Filtervegetation	32
2.2.5	Laborversuch mit kleinskaligen Filtersäulen	32
2.2.5.1	Versuchsaufbau	33
2.2.5.2	Dotierung	33
2.2.5.3	Beaufschlagung, Betriebsphase und Eluatbeprobung	34
2.2.5.4	Substratuntersuchungen	34
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>35</b>
3.1	Fortsetzung der Lysimeterversuche	35
3.1.1	Gewässertypische Standardparameter	35
3.1.2	Keimzahlbestimmung	37
3.2	Filterversuchsanlage (FVA)	37
3.2.1	Gewässertypische Standardparameter	37
3.2.2	Keimzahlbestimmung	39

3.3	Filterversuchsanlage (FVA) im Dauerhochlastbetrieb, Phase III	39
3.3.1	Gewässertypische Standardparameter	39
3.4	Arzneimittelrückstände in den Lysimetereluaten	40
3.5	Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA), 12 Monate Normalbetrieb	45
3.6	Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA), kurzzeitiger Hochleistungstest	47
3.7	Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA) im Dauerhochleistungsbetrieb über 6 Monate; Phase III	47
3.8	Arzneimittelrückstände in den Substraten der Lysimeter	51
3.9	Arzneimittelrückstände im Substrat der Filterversuchsanlage (FVA)	53
3.10	Entwicklung der Pflanzen in den Lysimetern; Biomassebildung und Sprosswachstum	53
3.11	Mykorrhizainfektionen der Filterbepflanzung	55
3.12	Arzneiwirkstoffe in oberirdischen Pflanzengeweben	57
3.13	Säulenversuch im Labor	58
<b>4.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Wasseruntersuchungen	61
4.1.1	Gewässertypische Standardparameter	61
4.1.1.1	Fortsetzung der Lysimeterversuche	61
4.1.1.2	Filteranlage im Praxistest; Normalmodus (Phase II)	65
4.1.1.3	Filteranlage im Hochleistungstest (Phase III)	67
4.1.2	Arzneimittelrückstände in den Wasserproben	67
4.1.2.1	Fortsetzung der Lysimeterversuche	67
4.1.2.2	Filteranlage im Praxistest; Normalmodus (Phase II)	69
4.1.2.3	Kurzzeitiger Hochlastbetrieb	70
4.1.2.4	Phase III, sechs Monate im Dauerhochlastbetrieb	70
4.2	Substratuntersuchungen in den Bodenfiltern	71
4.3	Wachstum der Filterbepflanzung	71
4.4	Entwicklung der Mykorrhiza	71
4.5	Arzneiwirkstoffe in Pflanzengeweben; Reinigungsbeitrag durch Schadstoffaufnahme	72
4.6	Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Degradation im Boden	73
4.7	Dotierungsversuche mit Laborsäulen, Untersuchungen zum Sorptionsvermögen der Substrate	73
4.8	Fazit und Gegenüberstellung der Forschungsergebnisse mit der ursprünglichen Zielsetzung des Projektes	75
4.9	Kostenbetrachtung des Filterverfahrens und Vergleich mit anderen Reinigungsverfahren	78
4.10	Bau und Betriebsanleitung	79

## 5. Literaturverzeichnis

### Anhang

## Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

### Abbildungen

Abb. 1: Ausschnitt aus einer mykorrhizierten Feinwurzel von <i>Lythrum salicaria</i>	S. 8
Abb. 2: Körnungslinien verschiedener Wesersande (0 – 2 mm)	S.22
Abb. 3: Hochporöse Pflanzenkohle mit einer Körnung von 2 – 10 mm	S.23
Abb. 4: Pflanzplan, Lysimeteraufsicht als 0,20-Meter-Raster	S.25
Abb. 5: Pflanzplan, Filteraufsicht als 0,20-Meter-Raster	S.26
Abb. 6: Lysimeteranlage mit Beschickungs- und Ablaufsystem	S.27
Abb. 7: Betriebsbereiter Versuchsfilter (Lysimeter)	S.27
Abb. 8: Aufbau und Ausstattung der Filtervarianten 1 – 5, Ansicht im Profil	S.28
Abb. 9: Mit Folie verkleidete Lysimetervariante im dritten Betriebsjahr 2014	S.28
Abb. 10: Filtermulde vor dem Einlegen der Filterfolie	S.29
Abb. 11: Schichtweises Einbringen der Pflanzenkohle in das Filtersubstrat	S.29
Abb. 12: Silikatkolloid und Kompost werden eingeharkt	S.29
Abb. 13: Fertiggestellter Bodenfilter	S.29
Abb. 14 :Blick in den Ablaufschacht der Nachklärung	S.31
Abb. 15: Kleinskalige Filtersäulen im Labor	S.33

### Tabellen

Tab. 1: Ermittelte Arzneimittelkonzentrationen im Klärwerksablauf – Projektvorbereitung	S.11
Tab. 2: Untersuchte Arzneiwirkstoffe, deren Metabolite sowie Standardparameter	S.12
Tab. 3: Vergleich zweier Extraktionsmethoden - Wiederfindung nach Dotierung mit Arzneistoffen auf unbelastetem Boden und Substratgemischen	S.19
Tab. 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der eingebauten Pflanzenkohle	S.23
Tab. 5: Physikalisch-chemische Eigenschaften des eingebauten Fertigkompostes	S.24
Tab. 6: Dotierung der Versuchssäulen mit 5 verschiedenen Arzneiwirkstoffen	S.34
Tab. 7: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter (Lysimeter)	S.35
Tab. 8: Ermittelte Abwasserparameter der Lysimeter (Phase II)	S.36
Tab. 9: Ermittelte Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zulauf und in den Abläufen der Lysimetervarianten	S.37
Tab. 10: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage (Phase II)	S.38
Tab. 11: Abwasserparameter im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage (Phase II)	S.38
Tab. 12: Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage (FVA)	S.39
Tab. 13: Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage	S.39
Tab. 14: Abwasserparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage (Phase III)	S.40
Tab. 15: Carbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.40
Tab. 16: Carbamazepin-10,11-epoxid im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.41
Tab. 17: trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.41
Tab. 18: Sulfamethoxazol im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.42
Tab. 19: N4-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.42
Tab. 20: Ciprofloxacin im Zulauf und in den Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.43
Tab. 21: Diclofenac im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.43
Tab. 22: 4'-Hydroxydiclofenac im Zulauf u. Abläufen der Lysimeter (Phase II)	S.44
Tab. 23: Carbamazepin und Metabolite im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf (Phase II)	S.45
Tab. 24: Sulfamethoxazol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Ciprofloxacin im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf (Phase II)	S.46

Tab. 25: Diclofenac und 4'Hydroxy-Diclofenac im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf	S.46
Tab. 26: Hochlastbeschickung im Mai und August 2014; ermittelte Wirkstoffkonzentrationen im Zulauf (Z) und im Ablauf (A) der Filterversuchsanlage	S.47
Tab. 27: Carbamazepin und Metabolite im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus	S.48
Tab. 28: Sulfamethoxazol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Ciprofloxacin im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus	S.48
Tab. 29: Diclofenac und 4'Hydroxy-Diclofenac im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus	S.49
Tab. 30: Tetracycline im Zu- und Ablauf der Filteranlage im Hochleistungsmodus	S.50
Tab. 31: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in verschiedenen Substrattiefen der Lysimeter	S.51
Tab. 32: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in verschiedenen Substrattiefen der Lysimeter	S.52
Tab. 33: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in verschiedenen Substrattiefen der Filterversuchsanlage	S.53
Tab. 34: Ermittelte oberirdische Biomasse der Filtervegetation in den Lysimetern	S.54
Tab. 35: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Lysimetervegetation	S.55
Tab. 36: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Filtervegetation (FVA)	S.56
Tab. 37: ermittelte maximale Wirkstoffkonzentrationen in oberirdischen Pflanzenteilen der Lysimetervegetation	S.57
Tab. 38: Elution der applizierten Arzneiwirkstoffe aus den Versuchssäulen	S.58
Tab. 39: Carbamazepin im Sickerwasser der Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.59
Tab. 40: Diclofenac im Sickerwasser der Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.59
Tab. 41: Sulfamethoxazol im Sickerwasser d. Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.59
Tab. 42: Nachweis von Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten in verschiedenen Substrattiefen der Säulen	S.60
Tab. 43: Beziehung des Sauerstoffgehaltes zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.61
Tab. 44: Beziehung von TOC zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.62
Tab. 45: Beziehung des CSB zum Trophiegrad von Stillgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.63
Tab. 46: Beziehung des BSB <sub>5</sub> zum Trophiegrad von Fließgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.63
Tab. 47: Beziehung von Ammonium u. Nitrat zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.64
Tab. 48: Beziehung von Phosphatgehalt zur Gewässergüteklasse der LAWA	S.65
Tab. 49: Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern	S.65
Tab. 50: Kosten für eine vierte Reinigungsstufe (Ozonierung)	S.79
Tab. 51: Kosten für eine vierte Reinigungsstufe (PAK + Sandfilter)	S.79

## Verwendete Abkürzungen

ACN	Acetonitril
amu	atom mass unit
°C	Grad Celsius
C8	n-Octan
DAD	Dioden-Array-Detektor
Ace-SMX	Acetyl-Sulfamethoxazol
AfS	Abfiltrierbare Stoffe
AMK	abfussgewichtete mittlere Konzentration
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf (5Tage)
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, Silylierungsreagenz
CBZ	Carbamazepin
CBZ-Epo	Carbamazepin-10,11-epoxid
CBZ-dihy	trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin
CH <sub>3</sub> COOH	Essigäure
CIP	Ciprofloxacin
cm	Zentimeter
conc.	konzentriert
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CTC	Chlortetracyclin
DIC	Diclofenac
DIN	Deutsche Industrie Norm
DOC	Doxycyclin
EE2	17- $\alpha$ -Ethinylestradiol
EI	Electron Impact Ionization
g	Gramm
GC-MSD	Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion
GmbH	Gemeinschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HP	Hewlett-Packart (firmiert jetzt unter Agilent)
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie High Pressure Liquid Chromatography
IS	Interner Standard
KbE	Kolonie bildende Einheiten
k <sub>f</sub> -Wert	Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert
kg	Kilogramm
KOH	Kaliumhydroxid, Kalilauge
l	Liter
LC-MS/API	Liquid Chromatography Coupled with Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
$\mu$	Mikro-
mg	Milligramm
mm	Millimeter
M-%	Masseprozent
MeOH	Methanol
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MSTFA	N-methy-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, Silylierungsreagenz
MTBE	Methyl-tert. Buthylether
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
N <sub>2</sub>	Stickstoff, elementar
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat, Glaubersalz
n.b.	nicht bestimmt
NIST	National Institut of Standards and Technology
n.n.	nicht nachgewiesen
ng	Nanogramm

organ.	organisch
OTC	Oxytetracylin
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE-HD	Poly-Ethylen high density
pH-Wert	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PMDS	Polymethyldisiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
qm	Quadratmeter
QN	Qualitätsnorm
RC	Regenerat-Cellulose
RRF	relative response factor
s	Sekunde
S	Siemens
SIM	Single Ion Mode
SMX	Sulfamethoxazol
SPE	Festphasenextraktion <b>S</b> olid <b>P</b> hase <b>E</b> xtraction
SPME	Festphasenmikroextraktion <b>S</b> olid <b>P</b> hase <b>M</b> icroextraction
t	Tonne
TC	Tetracyclin
TMCS	Trimethylchlorosilane, Silylierungsreagenz
TOC	total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
-tms	funktionelle Schutzgruppe Trimethylsilan
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
Vol.-%	Volumenprozent
4-Hy-DIC	4-Hydroxy-Diclofenac
5-Hy-DIC	5-Hydroxy-Diclofenac

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchten wir allen Fördereinrichtungen, Firmen und Personen danken, die zum Gelingen des Forschungsvorhabens beigetragen haben.

Dieses Projekt wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt finanziell großzügig gefördert (AZ 28722-1-3). Dafür bedanken wir uns bei der entsprechenden Einrichtung ausdrücklich.

Die Projektbearbeiter danken den beteiligten Kooperationsfirmen

WASSERVERSORGUNG SULINGER LAND  
ABWASSERTECHNIK DITTRICH  
INSTITUT DR. NOWAK  
UKON UMWELTKONZEPTE GBR

für die gute Zusammenarbeit und die großzügige Bereitstellung von Geräten, Materialien und Dienstleistungen.

Bei Herrn Dr. B. Schottdorf bedanken wir uns besonders für die kostenlose Bereitstellung der Pflanzenkohle.

Ein besonderer Dank gilt den tatkräftigen Mitarbeitern, Auszubildenden und studentischen Hilfskräften in den Laboren und in der Verwaltung für die umfangreiche, kompetente und hilfreiche Mitarbeit:

## Zusammenfassung

Das Problem von Arzneimittelrückständen und endokrin wirksamen Substanzen im Abwasser und deren Verbleib in Kläranlagen steht derzeit im Fokus zahlreicher Untersuchungen. Aufgrund der eingetragenen Frachten, ihrer Persistenz, Eigenschaften und Wirkungen besitzen sie ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die Umwelt. Mit dem gegenwärtigen Stand der Technik lassen sich viele dieser Stoffe in konventionellen Kläranlagen nur unzureichend abbauen oder zurückhalten. Innovative Techniken der „4. Reinigungsstufe“ zur weitergehenden Abwasserreinigung erfordern oft erheblichen technischen Mehraufwand, befinden sich z. T. noch in der Erprobung oder sind bezüglich ihrer Reinigungseffizienz noch nicht sicher.

Eine besonders wirksame Alternative könnten bepflanzte Bodenfilter sein, die biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nachgeschaltet sind. Die Untersuchungen dieses Forschungsvorhabens hatten daher als Ziel, ein hocheffizientes Bodenfilterverfahren mit einem hohen Reinigungsgrad gegenüber Arzneimittelrückständen zu entwickeln, das zudem in der Lage ist, derzeit diskutierte und mittelfristig zu erwartende Qualitätsnormen einhalten zu können. Vorgesehen ist das Verfahren für dezentrale Kleinkläranlagen und kleine kommunale Kläranlagen.

In dem innovativen Filterverfahren wurde erstmalig Pflanzenkohle als hocheffizientes Adsorbens in Kombination mit besonders adaptierten Pflanzenspezies und speziell selektierten Mykorrhizapilzen eingesetzt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, mehrere Tetracycline und verschiedene Metaboliten.

Im Teilprojekt I (Phase I, 01.01.2012 – 31.12.2012) wurden zunächst Testläufe mit bepflanzten Filtervarianten (Dimension ca. 1 m<sup>3</sup> je Lysimeter) mit verschiedenen Beigaben von Zuschlagstoffen zur Identifizierung besonders leistungsfähiger Substratkombinationen durchgeführt. Im Anschluss wurde die favorisierte Substratkombination als 15 qm Bodenfilteranlage im Praxistest mit einer Dauer von 12 Monaten unter realen Bedingungen zur Bestätigung ihrer Leistungsfähigkeit getestet (Phase II). Abschließend erfolgte auf der Filteranlage ein Test im Dauerhochlastmodus von 6 Monaten (doppelte Beaufschlagung mit Klärwerksablauf) (Phase III). Die zeitgleiche Fortführung der Lysimeterexperimente rundete das Spektrum der Freilandversuche ab. Beaufschlagt wurden die Filter mit originären Klärwerksabläufen. Der Standort der Freilandversuche war die Kläranlage in Sulingen des Zweckverbandes Wasserversorgung Sulinger Land (WV-SL).

Durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat konnten die untersuchten Arzneimittelwirkstoffen sowie deren Abbauprodukte sehr wirksam zurückgehalten werden. Die Konzentrationen in den Eluaten der entsprechenden Lysimetervarianten 3 - 5 waren oft soweit reduziert, dass Normwerte zukünftiger Umweltqualitätsziele eingehalten wurden. Die 15 qm Filterversuchsanlage entsprach in ihrem Substrataufbau der Lysimetervariante 3, mit einem Pflanzenkohleanteil von 15% (Lysimetervarianten 4 und 5 enthielten jeweils 30%). Im einjährigen Praxistest der Anlage wurde die tägliche Wasserspende um 20 – 30% auf etwa 100 Liter je qm erhöht (Lysimeter dagegen 75 Liter täglich). Diese Erhöhung der Beaufschlagung lag in einer angestrebten Maximalbelastung des Verfahrens für die zukünftige Anwendung begründet. Das in Phase I diagnostizierte gute Rückhaltevermögen konnte durch die 15 qm Anlage im Praxisversuch weitgehend bestätigt werden. Für einige Wirkstoffe ließen sich leichte Kontaminationen etwas oberhalb der Qualitätsnormwerte im Filterablauf detektieren, so dass bei einem Filterbetrieb unter hydraulischer Maximalbelastung (100 Liter / Tag und Quadratmeter) bei Einhaltung der guten Reinigungseffizienz eine Erhöhung des Pflanzenkohleanteils im Substrat auf 20% empfohlen wird. Unter kurzzeitiger hydraulischer Hochlast konnte das Filterverfahren seine gute Reinigungsleistung gegenüber den getesteten Wirkstoffen aufrechterhalten. Im andauernden Hochleistungsmodus (6 Monate täglich 200 Liter je qm) nahm die Reinigungsleistung ab, jedoch kam es nicht zu auffälligen Remobilisierungsprozessen der Stoffe aus dem Filterkörper.

Begleitend zu den Freilandversuchen wurden in Projektphase II ergänzend Dotierungsversuche mit Filtersäulen im Labor unter Beaufschlagung einer hypothetisch

errechneten 20Jahres-Fracht an Wirkstoffen fortgesetzt. Die Ergebnisse zeigten ein sehr hohes Adsorptionspotenzial und große Rückhaltekapazitäten für die Pflanzenkohlesubstrate mit einer sehr geringen Wiederfindung der applizierten Substanzen in den Eluaten der Säulen.

Die umfangreichen Vorbereitungen und die gemeinsame Durchführung der Arbeiten erfolgten in enger Zusammenarbeit mit den Projektkooperationspartnern Wasserversorgung SULINGER LAND, Meyer Umweltservice GmbH & Co. KG, Institut Dr. Nowak (Analytik) und ukon Umweltkonzepte. Das Forschungsvorhaben wurde in großzügiger Weise von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

# 1. Einleitung

## 1.1 Problemstellung/Veranlassung

Der Eintrag von Arzneiwirkstoffen und hormonell aktiven Substanzen über das Abwasser in die Gewässer ist vielfach beschrieben. Die daraus langfristig gesehen resultierenden Folgen für die Umwelt sind derzeit nicht sicher abschätzbar. Hierbei geht die chronische Stoffbelastung in den Gewässern mit einer möglichen Kombinationswirkung einher, ggf. mit dem Resultat einer Herabsetzung der Wirkschwelle bei vielen Wasserorganismen.

In Deutschland waren 2007 etwa 9500 Arzneimittelpräparate mit 3000 unterschiedlichen Wirkstoffen zur Anwendung beim Menschen zugelassen [Sal07]. Die bedeutendsten Arzneistoffgruppen bezüglich des Verbrauchs waren im Jahr 2009 die Analgetika mit 2.646.851 kg, die Antidiabetika mit 1.309.534 kg sowie die Antibiotika mit 571.000 kg [IHAG10 in UBA11]. Viele dieser Wirkstoffe werden aufgrund bestimmungsgemäßer Anwendung in erheblicher Menge in unveränderter Weise oder als pharmakologisch oder antibakteriell wirksame Metaboliten aus dem Körper wieder ausgeschieden. Bisher wurde Krankenhausabwässern aufgrund der darin enthaltenen Wirkstoffkonzentrationen eine besondere Bedeutung zugemessen. Verschiedene Untersuchungen geben jedoch Hinweise darauf, dass dies für viele Wirkstoffe nicht mehr uneingeschränkt Gültigkeit hat. Da die Aufenthaltszeiten der Patienten in den Krankenhäusern immer kürzer werden, nimmt immer mehr die Bedeutung häuslicher Abwässer zu [HF05]. Aufgrund ihrer Persistenz und anderer ungünstiger Eigenschaften lassen sich viele dieser Stoffe in konventionellen Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe nur unzureichend abbauen oder zurückhalten. Um die Arzneirückstände in den Klärwerksabläufen wirksam zu reduzieren, werden daher seit einigen Jahren innovative Techniken einer „4. Reinigungsstufe“ erprobt und in einigen Fällen inzwischen erfolgreich eingesetzt. Grundsätzlich besteht aber noch erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und praktischen Anwendungsreife dieser neuen Verfahren. Kläranlagen gelten somit als Haupteintragungspfad für die Verbreitung von Arzneiwirkstoffen in Oberflächengewässer.

Für die aquatische Umwelt existiert bereits eine Vielzahl von Studien, die das Vorhandensein von Arzneiwirkstoffen in Gewässern dokumentieren [BLAC98 und BLAC03, in Sal07]. In einer umfassenden Literaturstudie des LANUV [LANUV07] wurden zahlreiche Humanarzneiwirkstoffe aufgrund ihrer Konzentrationen, ihres Umweltverhaltens und ihrer ökotoxikologischen Wirkungen auf Organismen als potenziell oder als eindeutig umweltrelevant identifiziert. Hierzu zählen insbesondere die Wirkstoffgruppen der Analgetika, Antiepileptika, Antibiotika, Röntgenkontrastmittel, Betablocker und Hormone. In Kläranlagenabläufen enthaltene Arzneiwirkstoffe stellen somit eine Gefahr für Oberflächengewässer und für das Grundwasser dar und finden sich inzwischen selbst in bedeutenden Trinkwasserressourcen [Gö10],[Tha11]. Neben der toxischen und endokrinen Wirkung vieler Stoffe auf Organismen besteht zudem die Gefahr der Bildung von Multiresistenzen bei Organismen gegenüber Antibiotika. Zunehmend geraten Arzneimittelwirkstoffe daher auch auf europäischer Ebene in das Blickfeld der Regulierung, so dass als Folge die Aufnahme von Stoffen wie Diclofenac, Carbamazepin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol in die Liste der „prioritären Substanzen“ nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie diskutiert wird.

In der Europäischen Union ist eine Reduktion der Belastungssituation mit gefährlichen Stoffen in Oberflächengewässern über die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) geregelt, die von Ausnahmen und Verlängerungsmöglichkeiten abgesehen, seit Ende 2015 einen guten ökologischen und chemischen Zustand aller Küsten- und Inlandgewässer fordert [EU-WRRL00], [EU-WRRL08]. Ein Mittel zum Erreichen dieses Zieles ist die Implementierung von Umweltqualitätsnormen (UQN) für Einzelsubstanzen, die ein Risiko für aquatische Organismen darstellen, basierend auf ökotoxikologischen Effektdaten (UQN als maximal akzeptable Umweltkonzentration). Der Umwelteintrag entsprechender Chemikalien ist in der Liste prioritärer Substanzen klassifiziert und soll bis zum Jahr 2025 oder fünf Jahre nach Aufnahme in die Liste soweit reduziert werden, dass die UQNs nicht überschritten werden. Im Januar 2012 hat die EU-Kommission einen Entwurf zur Überarbeitung der Richtlinie in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik vorgelegt. Verbunden mit diesem

Vorschlag wurde die Liste im April 2013 um 12 Stoffe erweitert. Die pharmazeutischen Wirkstoffe Diclofenac, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol und Östradiol wurden zunächst in eine neu eingeführte Beobachtungsliste „watch-list“ aufgenommen. Diese Liste kann bis zu 14 Stoffe enthalten, die von den EU-Staaten überwacht werden müssen (u. a. im Hinblick darauf, ob sie als prioritär einzustufen wären). Bereits vor mehreren Jahren sind auf europäischer oder nationaler Ebene Vorschläge für UQNs ausgearbeitet worden, zum Beispiel Diclofenac: 0,1  $\mu\text{g/l}$ , Carbamazepin: 0,5  $\mu\text{g/l}$ , Sulfamethoxazol: 0,15  $\mu\text{g/l}$ , 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol 0,03  $\text{ng/l}$  (ETOX Stand 2008 [UBA12],[SO10],[ER09]. In abwasserbelasteten Gewässern überschreiten einige dieser Substanzen die vorgeschlagenen UQNs regelmäßig [SO10],[HLUG11]. Somit wird in absehbarer Zukunft ein strikter Handlungsbedarf zur Eliminierung von entsprechenden Arzneiwirkstoffen aus Kläranlagenabläufen bestehen.

## **1.2 Stand der Technik**

Verschiedene neue Techniken zur Reduzierung von Arzneiwirkstoffen im Kläranlagenabfluss stehen derzeit im Mittelpunkt der Untersuchungen. Einige Verfahren kommen bereits zur Anwendung, andere befinden sich zur Zeit noch in der Pilotphase oder sind gegenwärtig noch nicht genügend getestet bzw. ungenügend wirksam [Sal07],[BK10]. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Prozessweiterungen nach der konventionellen Behandlung.

### **Membranbioreaktor (MBR)**

Untersuchungen an Kläranlagen mit integrierten Membran-Bioreaktoren (MBR) unter Verwendung von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen haben gezeigt, dass sich bezüglich der Entfernbarkeit von organischen Stoffen im Spurenbereich einschließlich der Arzneimittelrückstände nur selten bessere Reinigungsleistungen gegenüber vergleichbaren konventionellen Kläranlagen erzielen lassen [PS08]. Eine sehr gute Eliminationsleistung bzw. eine Breitbandwirkung gegenüber Spurenstoffen ist nicht gegeben [GR13]. Es besteht die Möglichkeit zur Kombination mit einer PAK-Zugabe ins Belebungsbecken, wobei an die Aktivkohle adsorbierte Feststoffe durch die Membranen zurückgehalten werden [PM08] zitiert aus [GR13].

### **Granulierte Aktivkohle**

Die Aktivkohlefiltration, die bei der Trinkwasseraufbereitung mit Erfolg eingesetzt wird, befindet sich in der Abwasserbehandlung (teilweise mit einer Ozonierung gekoppelt) noch in der Erprobung bzw. in der Pilotphase [PS08], [Tha11], [GR 13] wird aber unter ökonomischen Gesichtspunkten aufgrund der hohen Kosten nur begrenzt zum Einsatz kommen können [PS08].

### **Verwendung von Pulveraktivkohle**

Die direkte Beimengung von Pulveraktivkohle in den Abwasserstrom als weiteres Adsorptionsverfahren kann verschiedene Arzneiwirkstoffe, Moschusduftstoffe oder östrogen aktive Substanzen zum Teil deutlich verringern [MS05], [NF07], [ZZ05], erfordert jedoch zusätzliche Investitionskosten. Beispielsweise wird seit dem Jahr 2004 beim Zweckverband Klärwerk Steinhäule (ca. 440.000 EW) eine Versuchsanlage betrieben, bei der einer biologischen Abwasserreinigung eine physikalische Reinigungsstufe unter Zugabe von Pulveraktivkohle nachgeschaltet ist [PS08]. Die nachgeschaltete Adsorptionsstufe besteht aus einem Kontaktreaktor bzw. Flockungsreaktor und einem Sedimentationsbecken mit Filtration. In diesem Verfahren muss dem Abwasser vor dem Kontaktreaktor Fällmittel zum Aufbau einer abtrennbaren Flocke sowie Flockungshilfsmittel zur anschließenden Abtrennung des feinen Kohlestaubes zudosiert werden. Bei entsprechenden Verfahren werden große Mengen an Aktivkohle benötigt, derzeit werden Dosierungen von 10 – 20  $\text{mg/l}$  angegeben [MS05],[NF07]. Zudem erhöht sich das Klärschlammaufkommen um 5 – 15%. Darüber hinaus ist eine thermische Verwertung des Schlammes notwendig, da die adsorbierten Reststoffe letztlich in diesen verlagert werden [SO10]. Sowohl bei der Beimengung von Pulveraktivkohle als auch bei der Aktivkohlefiltration ist es angezeigt, vorab bereits eine möglichst weitgehende Entfernung organischer Inhaltsstoffe sicherzustellen, um

eine frühe Belegung der Aktivkohle (konkurrierende Adsorption) zu vermeiden [BK10]. Weitere Verfahrenskombinationen unter Verwendung von Pulveraktivkohle, ggf. mit Sandfiltration, sind tabellarisch in [GR 13] aufgeführt.

### **Ozonierung**

Die Ozonierung bzw. Ozonung als zusätzliche Komponente der Abwasserbehandlung wird in Erwägung gezogen, führt aber zur Bildung von Abbauprodukten, die analytisch bisher nicht erfasst werden bzw. über deren Toxizität wenig bekannt ist. Eine Ozonierung sollte deshalb nicht ohne nachfolgende Aktivkohlefiltration betrieben werden [PS08] oder eine abschließende Stufe mit biologischer Aktivität, z. B. eine Sandfiltration, nachgeschaltet sein [AS10]. In diesem Verfahrensbereich besteht zudem derzeit ein noch erheblicher Forschungsbedarf [BK10]. Günthert & Rödel (2013) stellen fest, dass eine detaillierte wirtschaftliche Betrachtung einer der Ozonierungsstufe zusätzlich nachgeschalteten Filterstufe in der Literatur bisher nicht gefunden werden konnte.

### **Photooxidation**

Die Anwendung der Photooxidation (Photodegradation) als Verfahren ist für stark belastete Industrieabwässer in der Erprobung. Eine Anwendung bei der Behandlung kommunaler Abwässer im größeren Maßstab steht auch im Hinblick auf den hohen Energiebedarf zurzeit nicht zur Debatte, zumal eine alleinige UV-Bestrahlung als nachgeschaltete Stufe ohne Kombination mit weiteren Verfahren keine signifikante Elimination der Spurenstoffe bewirkt [BK10].

Resümierend bleibt festzustellen, dass in der weitergehenden Abwasserbehandlung für den Einsatz sicherer Technologien zur Entfernung von Arzneimittelwirkstoffen anteilig noch erheblicher Forschungsbedarf besteht. Auch ist ein ökonomisch vertretbarer Einsatz oben beschriebener Verfahren nach methodischer Ausreifung wegen zusätzlicher technischer Aufwendungen bzw. Aufrüstungen eher im Bereich mittlerer und größerer Kläranlagen zu erwarten.

## **1.3 Bepflanzte Bodenfilter als mögliche Alternative**

Eine besonders wirksame, sehr kostengünstige und dabei energieschonende **Alternative** zu den aufgezeigten Verfahren könnten bepflanzte Bodenfilter sein, die biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nachgeschaltet sind [DWA09]. Bodenfilter werden bisher größtenteils zur Behandlung von Niederschlagswasser aus Trennsystemen oder von Straßenabflüssen eingesetzt. Auch bei der Reinigung von kommunalem Schmutzwasser in Mischsystemen gewinnen sie zunehmend an Bedeutung. Vielversprechende Ansätze zum wirkungsvollen Rückhalt von Arzneimittelwirkstoffen aus Abwässern konnten inzwischen durch Experimente mit verschiedenen Bodenfiltersystemen aufgezeigt werden. So ließ sich Diclofenac nach Filterpassage zu 70 – 90 % entfernen, Carbamazepin um bis zu 30 % [MB07],[MB09]. In der Regel beschränkten sich die Untersuchungen hierbei auf die Verwendung einfacher Sandfilter, teils unbepflanzt oder konventionell mit Schilf (*Phragmites australis*) bestanden. Trotz erster Erfolge bleibt festzustellen, dass hinsichtlich der zu erwartenden Einführung strenger Umweltqualitätsnormen die bisher erzielten Reinigungsleistungen solcher Filtersysteme zukünftig gestellte Anforderungen wohl noch nicht erfüllen können und somit eine Weiterentwicklung bzw. eine Optimierung gängiger Filterverfahren erfordert.

Zur Lösung dieses Problems könnte ein neuartiges Bodenfilterprinzip beitragen, das am UFT (Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien der Universität Bremen) in enger Kooperation mit der Hochschule Bremen entwickelt wurde. Hierbei handelt es sich um ein kostengünstiges, wartungsarmes Hochleistungspflanzenfiltersystem, das bei geringem Flächenbedarf große Durchflussvolumina effizient reinigt [DH07], [HM08], [DH08], [DH11]. Im Rahmen zweier Forschungsprojekte (AiF 13601 N und AiF 15508 N) wurde dieser neuartige bepflanzte Bodenfilter, der ursprünglich zur Reinigung belasteter Oberflächenabflüsse (Straßenabflüsse, Dachabflüsse etc.) konzipiert wurde, erfolgreich in der Praxis getestet. Der

innovative Forschungsansatz beruht auf z. T. neuartige, hydraulisch gut durchlässige Filtersubstrate mit hoher Stoffbindungskapazität in Kombination mit einer schadstoffresistenten, robusten Pflanzengesellschaft. Dazu wurde eine gezielte Beimpfung der Pflanzen mit Mykorrhizapilzen vorgenommen, die in Pflanzenbodenfiltern bisher einmalig ist und die Funktionsfähigkeit der Pflanzen (Vitalität, Schadstoffabbau) erheblich steigert. Bemerkenswerte Reinigungsleistungen wurden für ein weites Untersuchungsspektrum von Schadstoffen nachgewiesen, welches neben PAK, MKW und Tensiden auch Substanzen beinhaltet, die als „prioritäre Stoffe“ entsprechend der WRRL erfasst sind, zum Beispiel Bisphenol A, Phthalate, polybromierte Diphenylether und Alkylphenole.

#### **1.4 Angestrebtes Ziel des Vorhabens und Projektstruktur (Phasen I- III)**

Das angestrebte Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Weiterentwicklung des bereits erwähnten Hochleistungs- Pflanzenfilterverfahrens, welches nun erstmalig zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen in Abläufen kleinerer kommunaler Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen von Siedlungsgemeinschaften des ländlichen Raumes zum Einsatz kommen soll. Neu ist in diesem Zusammenhang die erstmalige Verwendung von Pflanzenkohle in Bodenfiltern als hocheffizientes Adsorbens, so dass nun auch gegenüber Arzneistoffen mit z. T. sehr mobilen und persistenten Eigenschaften insbesondere durch eine Erhöhung der Verweildauer im Filterkörper ein hoher Reinigungsgrad erzielt wird. Die angestrebte Reinigungswirksamkeit des Filterverfahrens soll die Einhaltung künftig zu erwartender strenger Umweltqualitätsnormen für Arzneiwirkstoffe ermöglichen. Das grundlegende Verfahrensprinzip zur Erreichung dieses Zieles unter Verwendung spezieller Filtersubstrate sowie besonderer Pflanzen und Mykorrhizapilze wird ausführlich im nachfolgenden Kapitel erläutert.

Das gesamte Forschungsvorhaben ist in drei Projektphasen unterteilt:

##### **Phase I** (bereits abgeschlossen, 01.01.2012 – 31.12.2012)

Das Forschungsvorhaben beinhaltete zunächst Testläufe beplanter Filtervarianten als Freiland-Lysimeterversuche mit verschiedenen Beigaben von Zuschlagstoffen zur Ermittlung optimaler Substratkombinationen in Bezug auf die Reinigungsleistungen. Hierbei galt es, Filtervarianten mit besonders effizienter Reinigungsleistung zu identifizieren. Die Wirkstoffkonzentrationen in den Filterabläufen sollten dabei maximal verringert bzw. die potenziellen UQN Normwerte möglichst einhalten werden. Standort der Freilandversuche war die Kläranlage in Sulingen. Begleitend hierzu wurden ergänzende Dotierungsversuche mit Filtersäulen im Labor im small-scale-Verfahren zum Erkenntnisgewinn über Sorptionkapazitäten und eventuelles Durchbruchverhalten der Arzneimittelrückstände durchgeführt. Darüber hinaus wurde als weiteres Ziel die Etablierung eines speziellen Spektrums von Pflanzen- und Mykorrhizapilzspezies in Bodenfilterverfahren zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen angestrebt.

Dieses erste Teilprojekt erstreckte sich vom 01.01.2012 – 31.12.2012 über einen Zeitraum von 12 Monaten. Die gewonnenen Erkenntnisse sind umfassend im **Abschlussbericht** „Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (**Phase I**)“ [DS13] nachzulesen.

Die wesentlichen Ergebnisse zeigten, dass die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte mit Pflanzenkohle wirksam zurückgehalten werden. Für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol wurden die potenziellen Qualitätsnormwerte in den untersuchten Eluatn größtenteils eingehalten. Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat (15 bzw. 30 Volumenprozent Anteil im Substrat) konnte kein eindeutiger Unterschied bei der Reinigungsleistung beobachtet werden. (Daher war eine Fortführung der Versuche notwendig, um die leistungsfähigere Variante bezüglich der Pflanzenkohlebeigabe ggf. noch zu identifizieren.) Das 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol blieb in Phase 1 des Vorhabens von einer Beurteilung ausgenommen, da es sich aufgrund sehr niedriger Konzentrationen mit den bis dahin gängigen Nachweismethoden noch nicht sicher quantifizieren ließ. Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigten ein hohes

Adsorptionspotenzial und große Rückhaltekapazitäten für die Pflanzenkohlesubstrate mit einer sehr geringen Wiederfindung der applizierten Substanzen in den Eluaten der Säulen.

#### **Phase II (01.07.2013 – 31.12.2014)**

Nach erfolgreich abgeschlossener Projektphase I ist nun im Anschluss der Testlauf (Validierung) einer etwa 15 qm bepflanzten Filteranlage der leistungsfähigsten Testvariante über mindestens 12 Monate auf dem Gelände der Kläranlage in Sulingen vorgesehen (Forschungsphase II). Neben saisonalen Effekten (reale Bedingungen, z. B. Einfluss der Jahreszeiten) soll ergänzend auch bei verschiedener Bewässerungsmimik bzw. hydraulischer Belastung das Reinigungsverhalten des Filters untersucht werden. Auch in diesem Teilprojekt sind begleitend weiterführende Säulenversuche mit Wirkstoffdotierungen zum weiteren Erkenntnisgewinn zur Verhaltensdynamik und dem Abbauverhalten der untersuchten Arzneiwirkstoffe und ihrer Metaboliten im Filterkörper enthalten. Darüber hinaus beleuchten Untersuchungen zum qualitativen Arzneiwirkstoffnachweis in Pflanzengewebe das Aufnahmeverhalten der eingesetzten Filterpflanzen gegenüber diesen Stoffen.

#### **Phase III (01.01.2015 – 30.09.2015)**

Die abschließende Phase III beinhaltet die Ausweitung des untersuchten Arzneiwirkstoffspektrums unter Einbeziehung der Tetracycline. Zudem wurde die Testfilteranlage über einen ununterbrochenen Zeitraum von 6 Monaten im Hochlastbetrieb betrieben (Verdoppelung der Beaufschlagung mit Wasser) und der Reinigungseffekt bei hoher hydraulischer Dauerbelastung getestet.

Mit dem Ende des Vorhabens wird die Entwicklung eines vergleichsweise energie- und ressourcenschonenden Verfahrens und ein in wirtschaftlicher Hinsicht vermarktungsfähiges und kommerziell verwertbares Produkt angestrebt, wobei im Erfolgsfall der Untersuchungen die Erstellung einer Bau- und Betriebsanleitung für die Anwenderpraxis das Gesamtvorhaben abrunden soll.

### **1.5 Verfahrensprinzip**

Das Reinigungsprinzip des Filterverfahrens bzw. die Grundlegende Idee zur Erreichung des Projektzieles beruht auf der Kombination und das Zusammenwirken:

- spezieller Filtersubstrate und Zuschlagstoffe
- besonders adaptierter und robuster Pflanzenspezies
- speziell selektierter und gezielt zugeimpfter Mykorrhizapilze

#### **Filtersubstrate**

Bodenfilter werden kurzfristig mit großen potenziell schadstoffhaltigen Wasservolumina beaufschlagt. Das Filtersubstrat muss daher neben guten Adsorptionseigenschaften auch eine dauerhafte strömungstechnische Belastbarkeit und eine gute hydraulische Durchlässigkeit aufweisen. In der heutigen Praxis werden im Kompromiss aus Kosten, Reinigungseffizienz und Hydraulik gewaschene Sande mit einer Körnung bis 2 mm mit dominierendem Mittelsandanteil aus standortnahen fluviatilen Sedimenten als physikalisches Füllmaterial bevorzugt [RS98]. Ihre überwiegend abgerundete Kornform bewirkt eine hohe physikalische Stabilität und unterstützt die Besiedlung durch Bodenlebewesen und die Durchwurzelung durch die Filtervegetation [ATV99]. Die Filtersubstrate beeinflussen durch die mechanische Filtration partikulärer Inhaltsstoffe im Porensystem sowie chemisch-physikalische (Adsorption, Ionenaustausch, Fällung, Komplexbildung) und biologische Prozesse (Abbau, Transformation) die Reinigungskapazität. Zusätzlich erfolgt eine „indirekte Bindung“ von Wasserinhaltsstoffen durch die Wasserspeicherkapazität des Bodenkörpers, wodurch sich die Kontaktzeit verlängert und Sorption, Aufnahme und mikrobieller Abbau begünstigt werden. Sind besonders leistungsfähige Substrate erforderlich, können den technischen Filtersanden reaktive Materialien zugemischt werden. Diese erhöhen relativ zum Filtersand die Sorptionskapazität oder verbessern selektiv die Rückhaltung bestimmter

Stoffgruppen. Daneben können sie gezielt hydraulische Bedingungen des Filtermaterials beeinflussen [vdKJ03] und gleichzeitig als hervorragende Wachstumsförderer für Pflanzen fungieren. Insbesondere die wachstumsfördernden Eigenschaften für Pflanzen resultieren dann in einer starken Durchwurzelung des Filterkörpers [DH07]. In zwei mittlerweile abgeschlossenen Forschungsvorhaben [DH07],[DH11] konnten durch gezielte Beigabe von Silikatkolloiden und Kompost ein kräftiges Wachstum der Filtervegetation und ausgesprochen gute Rückhalteergebnisse für verschiedenste Substanzgruppen straßentypischer Regenabflüsse erreicht werden. Probleme bei der Rückhaltung bereiten jedoch immer wieder Stoffe, die im Wasser ein sehr mobiles Verhalten besitzen und sich zudem durch eine hohe Persistenz auszeichnen. Zu solchen Stoffen zählen auch verschiedene Arzneiwirkstoffe. Für ein effizientes Reinigungsergebnis sind daher weitere Verbesserungsschritte notwendig. **Deshalb soll als grundlegende, innovative Idee in einem weiteren Optimierungsschritt** durch Beigabe von Pflanzenkohle als Zuschlagstoff in das Filtersubstrat die Substanzklasse der Arzneimittelwirkstoffe wirksam eliminiert werden. Besonders das exzellente Wasserhalte- und Adsorptionsvermögen der Pflanzenkohle zielt auf eine rasche Bindung der mobilen Arzneiwirkstoffe während der Infiltration und damit auf eine Erhöhung der Verweilzeit für den mikrobiellen Abbau im Bodenfilter ab. Wobei die Poren der Pflanzenkohle in ihrer Struktur und Größe von Pilzhyphen und Bakterien besiedelt werden können. Die hier speziell verwendete Pflanzenkohle wird durch pyrolytische Verkohlung, d. h. unter Luftabschluss bei Temperaturen zwischen 350° und 800° C, aus rein pflanzlichen Ausgangsstoffen bzw. aus nachhaltig erwirtschaftetem Forstbaumholz hergestellt. Ihre Struktur ähnelt somit weitestgehend der Struktur traditioneller Holzkohle. Der überwiegende Anteil aus reinem Kohlenstoff macht sie sehr stabil, so dass sie mikrobiell nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden kann. In der Landwirtschaft wird sie traditionell schon seit über 2500 Jahren von vielen verschiedenen Kulturen als Bodenverbesserer eingesetzt. In Böden eingearbeitet, bleiben über 80 % ihres Kohlenstoffes für mehr als 1000 Jahre stabil [KX09],[SN00],[LS09], wodurch das ursprünglich von den Pflanzen assimilierte CO<sub>2</sub> langfristig der Atmosphäre entzogen wird. Die wesentlichen Vorteile, die sich aus ihrer Verwendung für das Bodenfilterverfahren ableiten, sind nachfolgend aufgeführt.

- eine deutliche Verbesserung des Wasserspeichervermögens des Filtersubstrates, wodurch die Verweilzeit des Wassers mit den darin befindlichen Schadstoffen erhöht wird. Dazu trägt insbesondere die Pflanzenkohle bei [LS09].
- die Förderung der Ausbildung von Mykorrhiza bei Anwesenheit von Pflanzenkohle und damit auch eine Förderung der positiven Einflüsse der Symbiose auf den Schadstoffabbau [WR07].
- die Eigenschaft zur Adsorption zahlreicher Schadstoffe (PAK, Pestizide, Schwermetalle u. weitere) an der Oberfläche der Pflanzenkohle, die spezifische Oberfläche beträgt je Gramm bis zu 400 m<sup>2</sup> [YK09], [Hil09], [BG10].
- die Proliferation von Bodenbakterien (bis zu 25%), die in den Nischen der hochporösen Kohle geschützten Lebensraum finden [SA09]: Höhere Schadstoffeliminierung durch höhere Zahl schadstoffabbauender Bodenbakterien [BG10].
- die Erhöhung der Bodendurchlüftung und somit die Förderung der mikrobiellen Aktivitäten im Substrat durch Pflanzenkohle (KX09],[vZC09].
- die Förderung auch nicht-symbiotischer jedoch schadstoffabbauender Bodenpilze [WR07] z. B. durch Funktion als Siedlungsraum von Pilzhyphen im Porengefüge.

### **Adaptierte und robuste Pflanzen**

Neben geeigneten Substraten ist ein gut im Filterkörper etablierter Pflanzenbestand von besonderer Bedeutung. Bodenfilter sind für Pflanzen extreme Standorte mit besonderen Feuchteverhältnissen und mit Schadstoffen, die im zeitlichen Fortgang im Substrat akkumulieren können. Gerade deshalb bietet sich das aus den zuvor durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ausgewählte und bewährte Pflanzenspektrum an (siehe Kapitel 1.3). Hierbei handelt es sich um die zu den typischen Helophyten gehörenden

Arten *Phalaris arundinacea* (Rohrglanzgras), *Iris pseudacorus* (Gelbe Schwertlilie) und *Lythrum salicaria* (Blutweiderich). Als Bewohner der Feuchtwiesenstandorte vertragen sie anhaltende Staunässe, können aber auch, wenn notwendig, über längere Zeit trockene Verhältnisse aushalten. Zudem haben sie sich als tolerant und robust gegenüber Schadstoffen wie PAK, MKW u.v.a. erwiesen. In ihrem Beitrag zur Reinigungsleistung erwiesen sie sich gegenüber konventionellem Schilf (*Phragmites australis*) als überlegen [DH11]. Außerdem erfolgt ihre Mykorrhizierung nach unkomplizierter Beimpfung schnell und umfassend (Mykorrhiza wird im nachfolgenden Kapitel erläutert). Für das hier angestrebte Filterverfahren soll die Vegetation verschiedene Aufgaben erfüllen. In erster Linie sollen die Pflanzen über Abgabe verschiedener Wurzelexsudate (das können bis zu 40 % der Photosyntheseprodukte sein) an die die Wurzeln unmittelbar umgebende Rhizosphäre die sich dort aufhaltenden Bodenbakterien in ihrer Aktivität stimulieren. Die vielfältigen Rhizosphärenbakterien nutzen entsprechende Exsudate als Substrat und bauen dabei co-metabolisch Schadstoffe ab [YS01], [JL01], [Dob03] u.v.a.. Die Pflanzen fördern den biologischen Schadstoffabbau also maßgeblich. Für dieses Vorhaben eignen sich besonders die zur Anwendung kommenden Pflanzenspezies, da sie sich durch eine erhebliche Biomasseausbildung mit besonders starkem Feinwurzelswachstum auszeichnen [DH11]. So wird zügig eine durchgreifende Durchwurzelung und mikrobielle Aktivität im Filterkörper erreicht. Neben ihren günstigen Einflüssen auf den Schadstoffabbau kommen den Pflanzen weitere Aufgaben zu. Mit ihrer regen Wurzeltätigkeit werden Verschlammungen und Verkrustungen verhindert, der Filter somit dauerhaft vor Kolmation bewahrt. Über das ausgeprägte Rhizomsystem der Pflanzen wird vermehrt Luft aus der Atmosphäre über die Pflanzen in das Substrat für aerobe Abbauvorgänge eingetragen. Sie beschatten die Filteroberfläche und sorgen somit für ein konstanteres Kleinklima zum Vorteil der Bodenorganismen. Zudem besitzt die sich bildende Streuschicht isolierende Funktion. Es ist angedacht, die absterbende oberirdische Vegetation im späteren Regelbetrieb im Herbst nicht durch Mahd zu entfernen, sondern auf dem Filter zu belassen. Die sich dadurch ständig neubildende, der Filteroberfläche oben aufliegende Streu-Humusschicht führt zur wiederholten Ausbildung neuer sekundärer Filterräume für die Sorption und den Abbau der eingetragenen Schadstoffe [Mei10].

Prinzipiell ist auch eine Verminderung der Schadstoffe durch Aufnahme in die Pflanzen möglich. Allerdings wird diese Strategie in dem vorgesehenen Reinigungsverfahren primär nicht verfolgt. Die Ergebnisse zum Anreicherungsverhalten gegenüber Arzneimittelrückständen wird noch Gegenstand späterer Kapitel sein.

### **Speziell selektierte Mykorrhizapilze**

Schätzungsweise 90% aller Gefäßpflanzen bilden eine Mykorrhiza [SR97]. Als Ernährungssymbiose zwischen Pflanzen und Pilzen ist sie somit von herausragender Bedeutung. Durch den Mykorrhizapilz wird die Pflanze gewöhnlich deutlich besser mit Wasser und darin gelösten Nährstoffen versorgt. Ermöglicht wird dies dem Pilz durch sein sehr engmaschiges und weitläufiges Hyphengeflecht im Boden. Mit einer Größenordnung zwischen 2-15 µm Durchmesser ist es Hyphen von Mykorrhizapilzen möglich, auch in Bodenporen einzuwachsen, welche für die im Durchmesser größeren Wurzeln und Wurzelhaare unerreichbar bleiben [OS92]. So können zusätzlich auch die in den Poren vorkommenden Nährstoffe aufgenommen und genutzt werden. Die Aufnahme und Umsetzung von Stoffen durch die Pflanzen wird also maßgeblich durch den Pilzpartner beeinflusst. Die Symbiose (Abbildung 1) verbessert die Vitalität der Pflanzen und macht sie weniger anfällig gegen Stress. Zudem schützen die Pilzpartner die Wirtspflanzen vor pathogenen Organismen. Mykorrhizierte bzw. vitalere Pflanzen können aufgrund der besseren Versorgung außerdem vermehrt Assimilate und andere Kohlenstoffverbindungen über die Wurzeln in den Boden abgeben, wodurch sich eine artenreiche mikrobielle Lebensgemeinschaft mit vielfältigen Abbauleistungen gegenüber zahlreichen Organika im Rhizosphärenraum ansiedeln kann [GF99], [JL01], [Dob03]. Viele Pilze sind auch selbst dazu in der Lage, durch die Abgabe oxidierender Enzyme (Laccasen, Mangan-Peroxidasen, Ligninperoxidasen) Xenobiotika im Boden anzugreifen. Diese extrazellulären Enzymsysteme

**wirken verhältnismäßig unspezifisch** und können daher oxidative Angriffe an zahlreichen Schadstoffen katalysieren [SF97],[MC00],[Dob03]. Dazu zählen auch Arzneiwirkstoffe. Für Carbamazepin, Diclofenac, Ethinylestradiol, Ibuprofen, Chlorfibrinsäure und weitere Wirkstoffe konnten in Laborversuchen z. T. erhebliche Abbauraten nachgewiesen werden. Für Diclofenac wurde eine Abbauleistung zwischen 70 – 90 % erreicht, für Carbamazepin betrug der Rückgang immerhin noch 30 – 40 % [SN03],[UC09],[HN10a] und [HN10b].

Die wesentlichen Funktionen des Mykorrhizaeinsatzes im Forschungsvorhaben beruhen also auf einer Förderung der eingesetzten Vegetation von Seiten des Pilzes, was indirekt über vitalere Pflanzen zu verstärkten Rhizosphärenaktivitäten führt, sowie einer direkten Einflussnahme auf den Schadstoffabbau mittels oxidativ wirksamer Enzyme. Hierbei soll auf ein speziell selektiertes Artenspektrum von Mykorrhizapilzen zurückgegriffen werden, welches sich bereits in den zuvor durchgeführten Bodenfilterprojekten bestens bewährt hat und Bedingungen, wie sie auf Filtern vorherrschen, gut aushält (u. a. Toleranzverhalten gegenüber akkumulierenden Schadstoffen).

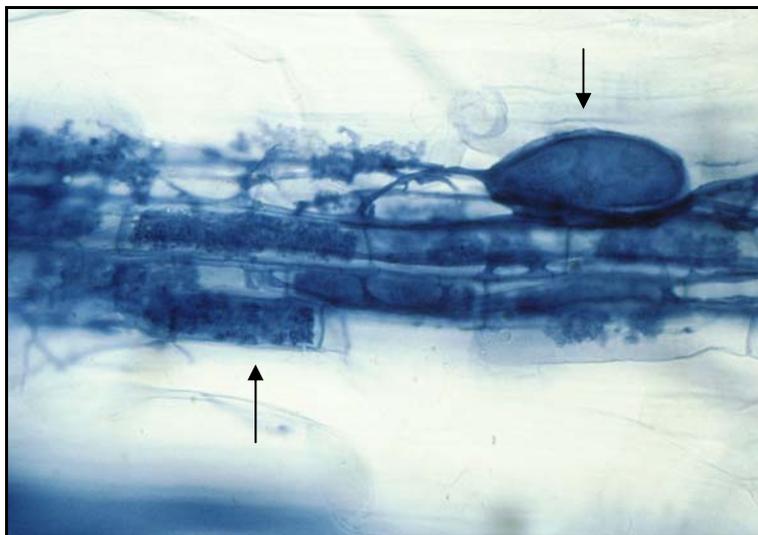


Abbildung 1: Ausschnitt aus einer mykorrhizierten Feinwurzel von *Lythrum salicaria* mit Arbuskeln (korallenförmige Ausbildungen, unterer Pfeil) und einem Vesikel (terminal vergrößert, oberer Pfeil) als typische Mykorrhizastrukturen, Lichtmikroskop 250x.

### 1.6 Auswahl des Wirkungsspektrums

Die Untersuchungen konzentrierten sich im Wesentlichen auf die Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie auf verschiedene relevante Metaboliten dieser Wirkstoffe. Alle fünf ausgewählten Arzneistoffe wurden aufgrund ihres Umweltverhaltens (Persistenz, Mobilität) und Umweltvorkommens (Verbreitung) in einer detaillierten Bewertung des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen als umweltrelevant eingestuft [LANUV07]. Die Einstufung zur Umweltrelevanz galt als gewichtiges Auswahlkriterium bei der Festlegung des Untersuchungsspektrums für dieses Forschungsvorhaben. In der abschließenden 3. Projektphase wurde das untersuchte Wirkungsspektrum um 4 Tetracycline ausgeweitet. Tetracyclin, Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Doxycyclin sind Breitspektrum-Antibiotika mit einheitlicher chemischer Grundstruktur aus vier Sechseringen. Sie wirken bakteriostatisch, indem sie die Proteinsynthese hemmen. Einer Abschätzung des Wissenschaftlichen Instituts der AOK zufolge betrug 2004 der Anteil der verordneten Tetracycline in der Humanmedizin bei den Antibiotika etwa 25%. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften binden sie gut an Bodensubstrate, so dass sie möglicherweise von Bodenfiltern effektiv aus dem Wasser herausgefiltert werden können (für Bodenfilter bisher noch nicht untersucht). In der Veterinärmedizin ist ihr Anteil an den verordneten Antibiotika sogar noch deutlich höher und liegt über 50%.

Umfassende Erhebungen zu Verbrauchsmengen der in Deutschland in der Humanmedizin eingesetzten Arzneiwirkstoffe beruhen im Wesentlichen auf Verkaufszahlen der Firma Intercontinental Marketing Services Health AG [IHAG02] und auf Angaben des Wissenschaftlichen Instituts der AOK [HK03], basierend auf Verschreibungen. Zudem sind seit 2011 Verbrauchsmengen für zahlreiche Wirkstoffgruppen und anteilig für Arzneistoffe für die Jahre 2002 und 2006 bis 2009 veröffentlicht. Auch diese Daten stammen von der IMS HEALTH AG und wurden im Rahmen einer vom UBA in Auftrag gegebenen und vom IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH durchgeführten Studie publiziert [UBA11].

### **Carbamazepin**

Es gehört zur Gruppe der Antiepileptika, wird aber auch zur Stimmungsaufhellung eingesetzt. Im Jahr 2001 betrug die Verkaufsmenge nahezu 88 t [IHAG02], zitiert in [LANUV07] sowie [HK03], zitiert in [Sal07]. Carbamazepin ist in der Umwelt inzwischen ubiquitär. Die Wasserlöslichkeit beträgt 205 mg/l. Es wird regelmäßig mit Werten über 1 µl/l in Abwässern und Kläranlagen nachgewiesen [LANUV07]. Carbamazepin hat eine gute Mobilität und gilt als persistent und schwer biologisch angreifbar. Neuere Untersuchungen belegen jedoch einen mikrobiellen Abbau unter Einwirkung oxidativ wirksamer extrazellulärer Enzymsystemen von Pilzen [UC09], [HN10a], weshalb es gerade auch für das angewendete Versuchsverfahren unter Beteiligung von Mykorrhizapilzen interessant ist. Der Wirkstoff wird überwiegend in metabolisierter Form ausgeschieden. Als 1. Metabolit ist pharmakologisch aktives Carbamazepin-10,11-epoxid zu nennen, welches anschließend im Wesentlichen durch Hydrolyse zum pharmakologisch inaktiven trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin umgesetzt wird [LANUV07].

### **Diclofenac**

Diclofenac wird als Schmerzmittel und in der Therapie rheumatischer Erkrankungen eingesetzt, gehört damit sowohl zu den Analgetika als auch zu den Antirheumatika. Aufgrund der breiten Anwendungsmöglichkeiten weist es einen jährlichen hohen Verbrauch in Deutschland auf. Dieser lag im Jahr 2001 bei etwa 86 t [IHAG02], zitiert in [LANUV07]. Auch für 2009 wird ein vergleichbar hoher Verbrauch angegeben [UBA11]. Die Wasserlöslichkeit beträgt 10,8 mg/l. Der Wirkstoff wird regelmäßig in Konzentrationen von über 1 µg/l in Abwässern und Klärwerken nachgewiesen. In Oberflächengewässern hingegen liegen die Werte meist deutlich unter 1 µg/l [LANUV07]. Diclofenac wird im Wasser biologisch kaum abgebaut. Jüngere Untersuchungen belegen aber einen Abbau durch oxidativ wirksame Enzyme von Pilzen [HN2010b]. Die Substanz ist lipophil und sorbiert vergleichsweise leicht am Sediment, macht sie also auch für die Bindung an Filtersubstraten interessant. Diclofenac wird in der Leber nahezu vollständig hydroxyliert und anschließend konjugiert (Glucuronid- und Sulfatkonjugate). Nur etwa 1 % der verabreichten Dosis bleibt unverändert. Die Metaboliten gelten als wenig bis nicht pharmakologisch aktiv [HAG05], zitiert in [LANUV07].

### **Sulfamethoxazol**

Sulfamethoxazol ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Sulfonamide. Die Jahresverkaufsmenge betrug 2009 ca. 35 t (Daten IMS HEALTH AG 2009), zitiert in [UBA11]. Es ist inzwischen als ubiquitär zu betrachten und wird regelmäßig in Konzentrationen von über 1 µg/l in Abwässern und Kläranlagenabläufen nachgewiesen. Auch für Oberflächengewässer gibt es zahlreiche Nachweise [LANUV07]. Der Wirkstoff wird zum überwiegenden Teil in metabolisierter Form als bakteriostatisch nicht wirksame Acetylderivate ausgeschieden. In unveränderter Form werden 15 - 30 % wieder ausgeschieden [OK04],[Sch04], zitiert in [LANUV07]. Die Wasserlöslichkeit von Sulfamethoxazol beträgt 610 mg/l.

### **Ciprofloxacin**

Ciprofloxacin ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Fluorchinolone mit breitem Anwendungsspektrum. Im Jahr 2009 wurden ca. 33 t des Wirkstoffs verkauft (Daten IMS

HEALTH AG 2009), zitiert in [UBA11]. Es wurde in Kläranlagenabläufen mit Konzentrationen zwischen 0,01 – 0,1 µg/l nachgewiesen. Auch in Oberflächengewässern findet es sich [LANUV07]. Etwa 70 % der verabreichten Einzeldosis werden unverändert aus dem Körper wieder ausgeschieden. Von den Metaboliten zeigt das Formylciprofloxacin die höchste antibakterielle Aktivität (HELVEPHARM AG 2004). Ciprofloxacin ist trotz breiter Anwendung bisher wenig untersucht. Es soll nach Gartister et al. 1999, (zitiert in [LANUV07]) eine schlechte Abbaubarkeit besitzen.

### **17- $\alpha$ -Ethinylestradiol**

Das synthetisch hergestellte 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol wird hauptsächlich zur Empfängnisverhütung oder zur Therapie von Wechseljahresbeschwerden eingesetzt. Die Verkaufsmenge in Deutschland lag 2001 bei 47,5 kg [IHAG02], zitiert in [LANUV07]. Es wird nach Einnahme primär durch aromatische Hydroxylierung metabolisiert. Es gibt für 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol zahlreiche Nachweise aus Kläranlagenabläufen, die jedoch selten den ng/l-Bereich überschreiten. Auch im Grund- und Trinkwasser wurde es nachgewiesen. Zum Abbauverhalten im Wasser sind die Angaben widersprüchlich. In Böden soll es in kurzer Zeit mikrobiologisch abgebaut werden [CT01]. Eine Reihe von Untersuchungsergebnissen sprechen dafür, dass bereits geringe Konzentrationen von Hormonen in Gewässern zu einer Störung des endokrinen Systems von Wasserorganismen führen können [LANUV07]. So beeinträchtigen bereits Konzentrationen ab 0,32 ng/l die Fruchtbarkeit bei Dickkopf-Elritzen und führen zu verschobenen Geschlechtsverhältnissen [PB05]. Sicher scheint außerdem zu sein, dass sich die endokrine Wirkung mehrerer Stoffe summieren kann. So besitzen auch zahlreiche inzwischen weit verbreitete Industriechemikalien (z. B. Bisphenol A, Nonylphenole, Phthalate) endokrine Wirkung.

### **Tetracycline**

Die Verbrauchsmengen in der Humanmedizin für Tetracycline für das Jahr 2009 verteilen sich folgendermaßen: Doxycyclin 9198 kg, Oxytetracyclin 1725 kg, Tetracyclin 698 kg. Diese Angaben zu den Mengendaten stammen ebenfalls von der IMS Health AG und wurden 2011 vom UBA publiziert [UBA11]. Tetracyclin wird im Körper nur gering metabolisiert und zu 80 – 90 % wieder ausgeschieden (Kuhne et al. 2000, in [LANUV07]). Nachgewiesen wurden Tetracyclinrückstände in Konzentrationen bis 0,45 µg/l sowohl in Kläranlagenzu- und -abläufen [LANUV07]. Zu ihrem Verhalten in Gewässern ist bisher nur wenig bekannt. Vermutlich sind sie biologisch nicht leicht abbaubar.

## **1.7 Kläranlage Sulingen als Standort der Testfilter**

Der Standort der Filteranlagen (Lysimeter und Filterversuchsanlage) befindet sich auf dem Gelände der Kläranlage Sulingen. Die Kläranlage Sulingen liegt im Süden der Stadt Sulingen in der Nähe der B 214 und dem Fluss Sule, der auch als Vorfluter dient. Die 1991 erbaute Anlage hat eine Ausbaugröße von 21.000 EW, der derzeitige Anschlusswert liegt bei ca. 13500 EW. Der tägliche Zufluss an Abwasser beträgt etwa 2000 m<sup>3</sup>.

Die Kläranlage Sulingen besteht aus einer mechanischen und biologischen Reinigungsstufe. Die mechanische Reinigungsstufe umfasst eine Rechenanlage und einen Sand- und Fettfang. Im Vorklärbecken mit einem Gesamtvolumen von 345 m<sup>3</sup> werden größere Partikel vom Wasser abgetrennt und über einen Schieber geräumt. Anschließend werden unter anaeroben Verhältnissen Phosphate biologisch aus dem Abwasser entfernt (Kaskadenanlage mit 5 Becken mit je 138 m<sup>3</sup> Volumen). Hierbei beträgt der Wirkungsgrad etwa 75%. Verbleibende Phosphate werden nachfolgend von zugefügter eisenhaltiger Säure ausgeflockt (Schlammflocken). Im Belebungsverfahren erfolgt die Denitrifikation in mehreren Becken, welche über einen Verteiler gespeist werden. Das Nachklärbecken hat ein Nutzvolumen von knapp 3000 m<sup>3</sup>. Der dort entzogene Rücklaufschlamm wird in die Verfahrensstrecke zurückgeführt, der Überschussschlamm wird in die Schlammbehandlung (Zentrifuge) gefördert. Über einen Schönungsteich mit einem Volumen von 1770 m<sup>3</sup> gelangt das geklärte Wasser über den Ablauf in die Sule.

Zum Einzugsgebiet der Kläranlage Sulingen gehören auch ein Krankenhaus mit 133 Betten und verschiedene Pflegeeinrichtungen für Senioren. Im Rahmen projektvorbereitender Untersuchungen konnten im Klärwerksablauf die in Tabelle 1 aufgeführten Arzneimittelkonzentrationen ermittelt werden.

Zur örtlichen Industrie gehören u. a. Betriebe des Stahl- und Industrieanlagenbaus und der Galvanisierungstechnik.

Tabelle 1: ermittelte Arzneimittelkonzentrationen im Klärwerksablauf während der Projektvorbereitung

<b>Wirkstoff</b>	<b>Ermittelte Konz. in <math>\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}</math></b>
Carbamazepin	2,5
Diclofenac	8,5
Sulfamethoxazol	0,73
Ciprofloxacin	0,48
17- $\alpha$ -Ethinylestradiol	0,00045

## 2. Material und Methoden

In der Einleitung wurde das untersuchte Arzneiwirkstoffspektrum bereits ausführlich beschrieben. Zur besseren Übersicht sind alle Arzneiwirkstoffe sowie die mit in die Untersuchungen einbezogenen relevanten Metaboliten nachfolgend noch mal aufgeführt. Begleitend wurden zudem routinemäßig verschiedene gewässeranalytische Standardparameter untersucht, die daher tabellarisch mit aufgeführt sind. Anteilig wurden Wasserproben extern von unserem Kooperationspartner Limnologisches Institut Dr. Nowak (Ottersberg) parallel analysiert.

Tabelle 2: Untersuchte Arzneiwirkstoffe und Metaboliten sowie ausgewählte gewässertypische Standardparameter

untersuchte Parameter	Analyte
Arzneiwirkstoffe und Metaboliten	<b>Carbamazepin</b> Carbamazepin 10,11–epoxid Trans-10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin  <b>Diclofenac</b> 4'-hydroxy-Diclofenac 5'-hydroxy-Diclofenac (nur Phase I)  <b>Sulfamethoxazol</b> N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol  <b>Ciprofloxacin</b>  <b>17-<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>
Arzneiwirkstoffe nur in Phase III untersucht	<b>Tetracyclin</b> <b>Chlortetracyclin</b> <b>Oxytetracyclin</b> <b>Doxycyclin</b>
Zehr- und Nährstoffe	BSB <sub>5</sub> , CSB, TOC  NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>ges.</sub>  PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -P <sub>ges.</sub>
Elektrolyte	elektr. Leitfähigkeit, pH-Wert
Ungelöste Schweb- und Sinkstoffe	AfS
Keime	KbE
Sonstiges	Sauerstoffgehalt, Temperatur

## 2.1 Material

### 2.1.1 Chemikalien

#### Chemikalien

Agar (Fluka), Caseinhydrolysat (Fluka), di-Kaliumhydrogenphosphat (Riedel-deHaen), Eichlösungen (pH-Wert 4, 7 und 9) Essigsäure p a (Fluka), Ethanol absolut (Sigma-Aldrich), Glukose (Acros), Hefeextrakt (Merck, Darmstadt), Kaliumchlorid (Merck, Darmstadt), Kaliumhydroxid (Roth, Karlsruhe), Magnesiumsulfat (Aldrich), Natriumpyruvat (Serva), Proteoseextrakt (Fluka), Stärke (Merck, Darmstadt), Tinte blau (Parker)

#### Analytische Standards

Carbamazepin [298-46-4], Carbamazepin 10,11-epoxid [36507-30-9], Diclofenac [15307-86-5], Ciprofloxacin [85721-33-1] wurden von Sigma-Aldrich geliefert. rac trans-10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy Carbamazepin [35079-97-1] lieferte TRC, Canada, über LGC, Wesel. Sulfamethoxazol [723-46-6] und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol [57-63-6] wurden von Fluka und 4'-hydroxy-Diclofenac [64118-84-9] von Riedel bezogen.

N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol [21312-10-7] sowie die deuterierten Standards Carbamazepin- $d_{10}$  (rings- $d_{10}$ ) [132183-78-9], Ciprofloxacin D8 [1216659-54-9], Diclofenac D4 acid (phenyl D4) [15307-86-5], 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol-2,4,16,16- $d_4$  [350820-06-3], Sulfamethoxazol D4 [1020719-86-1] wurden von CDN Isotopes, Canada, über Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, geliefert.

Als Interne Standards IS wurden Anthracen [120-12-7] und Pyren [129-00-0] (beides von Sigma-Aldrich) eingesetzt.

CIP wurde in Wasser (VWR, HPLC-grade, 0,1% HCl), alle weiteren Standardsubstanzen in Acetonitril bzw. Methanol (alles VWR, HPLC-grade) gelöst. Die Konzentrationen betrug jeweils 1 mg/ml, für CIP-d8 und DIC-d4 betrug sie 10  $\mu$ g/ml und für 5-hydroxy-DIC 0,2 mg/ml. Die Konzentration der Spiking-Solution betrug 50 mg/l each. Zur Kontrolle wurde 1 L Leitungswasser (pH 2) mit 1 ml der Spiking-Solution (C = 50  $\mu$ g/l each) versetzt und als auch der IS Anthracen und Pyren betrug 50 mg/l each, dies ergab ebenfalls eine Endkonzentration von 50  $\mu$ g/l in den Proben.

Derivatisierung MSTFA (REF 701270.110), BSTFA (SILYL-991 REF 701490.150), TMCS (REF 701280.201) alle von Macherey & Nagel, Pyridin [110-86-1] von Acros Organics.

### 2.1.2 Labor- und Freilandmaterial (allg. Untersuchungen u. Best. Standardparameter)

Autoklav (SANOclav), Analysenwaagen (Kern 440-53, Sartorius BP 211D und 1205 MP), Bechergläser, Braunglasflaschen (1000 ml), Brutschrank (Mettler Typ U 10, Schwabach), Büchnertrichter, Bunsenbrenner, Drigalskispatel, Eppendorfpipetten, Erlenmeyerkolben, Exsikkatoren, Glasfaserfilter GF 6 (Hahnemuehle, Dassel), Handschuhe, IBC-Container 1000 l Nettovolumen aus PE-HD (NCG-Buchtenkirchen, Bremerhaven), Klebeband (Tesa), Kugelhähne, Kugelmühle Pulverisette 6 (Fritsch, Idaroberstein), Kunststoffwannen (25 l), Magnetrührer (IKA, RCT-Basic), Messkolben, Messzylinder, Multi 350i Set (WTW Weilheim (Messgerät für pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit), Parafilm, Petrischalen, pH-Meter (Knick, 761), Photometer CADAS 200 (Hach Lange), Pinzetten, Pipetten, Pürchhauer-Bohrstock, Ringinfiltrimeter, Rohr PE HD DN 50, Rohr KG DN 100, Rohr HT DN 110, Rüttler TOC-X5 (Hach Lange), Scheren, Schlauchmaterial, Siebe, Spatel, Stativmaterial, Staubmaske, Stereolupe (Zeiss, Jena), Stereomikroskop (Zeiss, Jena), Stoppuhr, Tauchmotorpumpe AMA-Drainer 301 (KSB Frankenthal), Thermostat HT 200S (Hach Lange), Trichter (Glas und Kunststoff), Trockenschrank (WTC Binder), Vakuumflasche (1000 ml), Wasserkanister (25 l), Wasserstrahlpumpe

## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Bestimmungsmethoden für Wasserproben

#### 2.2.1.1 Arzneiwirkstoffe und Metaboliten

Geräte zur Probenvorbereitung und Extraktion

Analysenwaagen (Kern 870), Bechergläser, Bördelzangen (Kleinfeld), Einmalspritzen 2 ml mit Sterican Einmal-Kanülen Gr. 1 (beides Braun), Eppendorfpipetten, Erlenmeyerkolben, Multi Blok Heater (Lab Line), Magnetrührer (IKA), Filtration: Blaubandfilter Grade 391, Durchmesser 55 mm (No. FT-3-104-055, Sartorius), Membranfilter RC, 0,2 µm, 50 mm (No. 18407-50-N, Sartorius), Membranfilter PTFE, 0,45 µm, 13 mm (No. JHWPO1300, No. 7, Sartorius), Messkolben, Messzylinder, Pinzetten, Pipetten, Probenvials (1,5 ml, 20 ml, 30 ml) Rollrand mit passenden Alu-Bördelkappen, Reagenzglasschüttler Reax Top (Heidolph), Rotationsverdampfer VV2011 mit Heizbad OB2001 (beides Heidolph) und Membranpumpe (Vacuubrand), Schere, Schlauchmaterial, Spatel, SPE Kartuschen Oasis HLB, 6cc/ 500 mg (No. 186000115, Waters), Stativmaterial, Thermometer bis 250 °C, Trichter (Glas und Kunststoff), Trockenschrank (WTC Binder), Ultraschallbad Sonorex super RK 106 (Brandelin), Vakuumfiltrationsgerät mit Klemme und Aufsatz, 1l (No. 5604076, Sartorius), Visiprep DL, 12-port (No. 57044, Sartorius) mit 10 l Auffanggefäß und Membranpumpe (Vacuubrand)

#### A) HPLC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Ciprofloxacin, Sulfamethoxazol und N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol [pH 7]

Probenvorbereitungsvariante I [trifft dann zu, wenn starke Matrixstörungen zu erwarten sind]

Die Wasserproben wurden zunächst durch eine Papierfiltration Blaubandfilter Grade 391 von groben Verunreinigungen und durch eine Membranfiltration (Membranfilter RC, Porengröße 0,2 µm der Firma Sartorius) von feinsten Verunreinigungen befreit. Diese Prozedur verhinderte die Verstopfung der SPE-Kartuschen.

Die Aufkonzentrierung erfolgte über SPE-Kartuschen (Oasis HLB, 600 cc, von Waters, Milford, MA, USA). Diese wurden vorab mit 3 ml Methanol, 2 x 3 ml Acetonitril: Methanol (v:v) und 5 ml Wasser : Methanol (95:5) konditioniert. Anschließend wurden die SPE-Kartuschen mit 1000 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE-Kartuschen mit 5 ml Wasser: Methanol (95:5) und 30 min getrocknet. Die Elution des Rückstandes erfolgte mit 2x3 ml Acetonitril : Methanol (v:v). Die gewonnen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom oder über Nacht eingengt. Der Rückstand wurde in 500 resp. 1000 µl Methanol aufgenommen und bis zur Messung bei -20°C im Tiefkühlschrank gelagert.

SPE-Recovery I	CIP	SMX	Ace-SMX	IS Anthracen
Leitungswasser	82,5 %	90 %	89,2 %	93 %
Entionisiertes Wasser (WEK)	85,4 %	92,3 %	92,5 %	94,7 %
Abwasser	60,2 %	64,2 %	65,2 %	86 %
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,025	<0,025	<0,025	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten von 100 µg/l. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Abwasserproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft.

#### HPLC-Methode I:

Gerät: VWR Primaide HPLC System mit Autosampler und DAD-Detektor von Merck-Hitachi

Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm

Thermostat: 30 °C

Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade)  
 Gradient: 0-12 min A) 20 %;  
 12,01-25 min A) 95%;  
 25,01-30 min A) 95%;  
 30,01-33 min A) 20 %  
 Injekt-Vol.: 10 µl  
 Fluss: 1 ml/min  
 DAD: 254, 280 nm

## B) HPLC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Carbamazepin, Diclofenac und ausgesuchte Metabolite sowie 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol [pH 2]

Probenvorbereitungsvariante II [trifft dann zu, wenn starke Matrixstörungen zu erwarten sind]  
 Die Wasserproben wurden durch Zugabe von 2 ml konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wurden durch eine Papierfiltration (Brandt Blaubandfilter Grade 391) zunächst grobe Verunreinigungen und durch eine Membranfiltration (Membranfilter RC, Porengröße 0,2 µm von Sartorius) feinste Verunreinigungen entfernt.

Die Aufkonzentrierung erfolgte über SPE-Kartuschen (Oasis HLB, 600 cc, von Waters). Diese wurden vorab mit 3 ml Ethylacetat, 3 ml Methanol und 3 ml Wasser (pH 2) sauer konditioniert. Anschließend wurden die Festphasenkartuschen mit 1000 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE-Kartuschen mit 6 ml Wasser : Methanol (95:5) und 30 min getrocknet. Die Elution der Rückstände erfolgte mit 6 ml Methanol. Die gewonnen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom vorsichtig eingengt. Der Rückstand wurde in 500 resp. 1000 µl Methanol aufgenommen und bis zur Messung bei -20°C im Tiefkühlschrank gelagert. Ein Aliquot von 100 µl der Extrakte wurde für die Bestimmung der o.g. Analyten verwendet. Die restlichen 900 µl wurden zur Bestimmung des Hormons aufbereitet (siehe hierzu Abschnitt C).

SPE-Recovery II	CBZ	Epo-CBZ	Dihy-CBZ	DIC	4'-DIC	IS Anthracen
Leitungswasser	103 %	85 %	84 %	92 %	91 %	98 %
Abwasser	96 %	55 %	64 %	76 %	65 %	89 %
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten von 100 µg/l. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Abwasserproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft.

### HPLC-Methode II:

Gerät: VWR Primaide HPLC System mit Autosampler und DAD-Detektor von Merck-Hitachi  
 Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
 Thermostat: 30 °C  
 Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade), 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH, pH 2,3  
 Gradient: 0-12 min A) 20 %;  
 12,01-25 min A) 98%;  
 25,01 – 38 min A) 98%;  
 38,01 - 40 min A) 20 %;  
 Injekt-Vol.: 10 µl  
 Fluss: 1 ml/min  
 DAD: 254, 280 nm

Um Matrixeffekten und Verschleppungen weitestgehend vorzubeugen sowie die Reproduzierbarkeit der Messreihen zu gewährleisten, war es unerlässlich, nach jeder Messung einen Waschschrift vorzunehmen. Hierzu wurde zusätzlich 25 µl Methanol (pH 2) injiziert.

### HPLC-Methode III: Column-Washing

Gerät: VWR Primaide HPLC System mit Autosampler und DAD-Detektor von Merck-Hitachi  
Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
Thermostat: 30 °C  
Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade), 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH, pH 2,3  
Gradient: 0-12 min A) 98 %;  
12,01-20 min A) 20%;  
Injekt-Vol.: 25 µl MeOH pH 2,3  
Fluss: 1 ml/min  
DAD: 254, 280 nm

### C) GC-Untersuchung der Abwasserproben auf den Parameter 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol [pH 2]

Die unter B) verwendete Analysemethode ließ eine verlässliche Bestimmung der Hormonkonzentration im Ultraspurenbereich nicht zu. Daher wurde der verbleibende Extrakt (900 µl in Methanol) aus der Probenvorbereitungsvariante II wie folgt umgesetzt:

Probenvorbereitungsvariante III Derivatisierung, ist nur für die Abwasserproben geeignet, da die Matrixeffekte bei Bodenextrakten noch höher sind!: Die 900 µl der Methanol-Rückstände aus der Probenvorbereitungsvariante II wurden unter einem konstanten N<sub>2</sub>-Strom vollständig eingeeengt und mit jeweils 50 µl Pyridin (wasserfrei) und 50 µl eines Gemisches aus 99% BSTFA und 1% TMCS versetzt und fest verschlossen. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 30 min bei 120 °C. Jeweils 1 µl der Umsetzungs-Extrakte wurde via GC-MS vermessen.

	<b>EE2-ditms*</b>
CAS	28426-35-9
Ionen [m/z]	<b>425</b> , 440, 285
Retentionszeit [in min]	14.14
RFF mit BSTFA + 1 % TMCS [RRF (A <sub>s</sub> x C <sub>IS</sub> / A <sub>IS</sub> x C <sub>s</sub> )]	3,0
Linearitätsbereich	0,5 – 20 (r <sup>2</sup> =0,9905)
Bestimmungsgrenze [in ng/l]	<0,5

Der RRF ist ein Qualitätsmaß für die Güte der Umsetzung. Ein Wert von 1 oder besser zeigt die Vollständigkeit der Derivatisierung an. \* Die Silylierung ist extrem hydrolyseanfällig und die Messung sollte unmittelbar nach der Umsetzung erfolgen.

### GC-MS-Methode:

Gerät: HP 6890N GC System mit einem massenselektiven Detektor HP 5973 (Agilent, Waldbronn)  
Säule: FS Supreme-5-ms-CB-1, 30 m, Innendurchmesser 0,25; Schichtdicke 1,5 µm  
Trägergas: Helium 5.0 mit konstantem Fluss von 8 ml/min  
Inj.Vol.: 1 µl splitless  
Inj.-Temp: 300 °C  
Transferline: 300 °C  
Ofen: Start 150 °C, Halt 3 min; End 350 °C, Ramp 10, Halt 18 min  
MSD: Electron Impact Ionization (EI) 70 eV, Quelle 230 °C, Quadrupol 150 °C, Full Scan 50-600 amu

Die Identifizierung des Analyten erfolgte über die Retentionszeit und das Masse zu Ladungsverhältnis m/z im SI-Mode. Die Quantifizierung erfolgte über die Verrechnung der

relativen Signalfächen des silierten Analyten zum IS Pyren (C = 50 µg/l, m/z 202), der von der Umsetzung unbeeinflusst ist und dessen Signalfäche gleich 100 % gesetzt wurde (Linearitätsbereich 0,5 – 20 ng/ml; ( $r^2=0,9998$ ). Alle Massenspektren wurden mit der NIST-Spektrenbibliothek (8th NIST Edition MS Library, 2008 von Agilent) verglichen und wiesen eine Match Quality von > 95 % auf.

#### D) HPLC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Tetracyclin, Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Doxycyclin – EDTA-McIlvain-Puffer [pH 4,1]

Probenvorbereitungsvariante IV Die Abwasserproben wurden - wie bereits unter I-III beschrieben – zunächst durch eine Papierfiltration (Brandt Blaubandfilter Grade 391) grob und anschließend fein durch eine Membranfiltration (Membranfilter RC, Porengröße 0,2 µm, von Sartorius) von Verunreinigungen befreit. Jeweils 500 ml Abwasserprobe wurden mit 25 ml Extraktions-Puffer (0,1 M Na<sub>2</sub>EDTA (50:50, v/v)) und 10 ml Methanol versetzt.

Die Aufkonzentrierung erfolgte über SPE-Kartuschen (Oasis HLB, 300 cc, von Waters). Diese wurden vorab mit 5 ml Methanol und 5 ml Konditionierungs-Puffer (Citrat/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) auf einen pH-Wert von 4-4,1 eingestellt. Anschließend wurden die Festphasenkartuschen mit 500 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE-Kartuschen mit 6 ml Konditionierungs-Puffer, 4 ml 0,1 M Natriumacetat-Lösung, 6 ml Wasser sowie 3 ml eines Gemisches von 20 % Methanol in Wasser. Nach einer Trocknungszeit von 30 min erfolgte die Reelution mit 2x2 ml Methanol. Die gewonnenen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom vorsichtig eingeengt. Der Rückstand wurde in 500 resp. 1000 µl MeOH aufgenommen und bis zur Messung bei -20°C im Tiefkühlschrank gelagert.

SPE-Recovery II	TC	CTC	OTC	DOC	IS Anthracen
Leitungswasser	90 %	91 %	87 %	91 %	98 %
Abwasser	85 %	71 %	64 %	82 %	92 %
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten von 100 µg/l. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Abwasserproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft. [Zhu et al; Karci et al]

#### HPLC-Methode IV:

Gerät: VWR Primaide HPLC System mit Autosampler und DAD-Detektor von Merck-Hitachi  
 Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
 Thermostat: 30 °C  
 Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade), 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH, pH 2,3  
 Gradient: 0-12 min A) 20 %;  
 12,01-25 min A) 98%;  
 25,01 – 38 min A) 98%;  
 38,01 - 40 min A) 20 %;  
 Injekt-Vol.: 10 µl  
 Fluss: 0,5 ml/min  
 DAD: 280 nm

### 2.2.1.2 Abwasserparameter

Küvettentests (Fa. Hach Lange Berlin)

Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	LCK 304	0,02 – 2,5 mg x l <sup>-1</sup>
BSB <sub>5</sub>	LCK 554	0,5 – 12 mg x l <sup>-1</sup>
CSB	LCK 414	5 – 60 mg x l <sup>-1</sup>
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	LCK 311	1 x 1000 mg x l <sup>-1</sup>
N-Gesamt	LCK 138	1 – 16 mg x l <sup>-1</sup>
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	LCK 339	1 – 60 mg x l <sup>-1</sup>
Phosphat	LCK 349	0,15 – 4,5 mg x l <sup>-1</sup>
TOC	LCK 385	3 – 30 mg x l <sup>-1</sup>

Die Standardparameter pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt Und Leitfähigkeit wurden mit dem Messgerät Multi 350i von WTW ermittelt.

### 2.2.1.3 Bestimmung der Koloniebildenden Einheiten (KbE) aus Wasserproben (Gesamtkeimzahl)

Anfertigung einer Verdünnungsreihe des unfiltrierten Wassers (10<sup>-1</sup> – 10<sup>-4</sup>), sterile Ausplattierung auf R2A-Agar. Inkubation bei 28° C für 3 Tage im Brutschrank und anschließende Auswertung der Koloniebildung.

## 2.2.2 Bestimmungsmethoden für Substratproben

### E) Arzneiwirkstoffe und Metaboliten

Nach Auswahl der geeigneten Böden und Substrate wurden Mischproben aus diesen hergestellt, die die Basis für die Dotierungs- und Wiederfindungsversuche zur Methodenvvalidierung der Arzneimittel aus Boden und Substraten waren. Ausgehend von den unbefriedigenden Ergebnissen mit der Ultraschall-Extraktion der salinen Proben aus dem vergangenen Projektabschnitt wurde in den Phasen II und III auf die Soxhlett-Extraktionsmethode mit verschiedenen Lösemitteln und Gemischen zurückgegriffen. Als beste Kombination mit den höchsten Wiederfindungen für die Arzneimittel erwies sich ein aus gleichen Teilen Hexan und Methyl-tert. Butylether (MTBE) bestehendes Gemisch. Durch intensive Kühlung können bei der Verwendung dieses Lösemittels Verdampfungsverluste gering gehalten werden. Um die Nachweisgrenzen zu senken, sind die Einwaagen drastisch erhöht worden.

Probenvorbereitungsvariante IV Feststoffe: Ca. 20 g Feststoff wurden von groben Pflanzen und Holzteilen befreit, homogenisiert und mit 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Mörser kräftig verrieben. Bis zur weiteren Verwendung wurden die Bodenproben in Portionen im Tiefkühlschrank bei -20 °C gelagert.

Zur Extraktion wurden die Proben im Kühlschrank aufgetaut. Jeweils 20 g des Boden/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisches wurden in eine vorab gereinigte Soxhlett-Hülse gefüllt, mit einem Wattepad versehen und in eine Extraktionsapparatur gegeben. Extrahiert wurde mit 140 ml eines Lösemittel-Gemisches aus Hexan und MTBE (70 ml:70 ml, v:v) für ca. 1 h unter Rückfluss. Dies entsprach etwa 7-8 Cyclen mit ca. 90-100 ml Lösemittelgemisch. Nach dem Abkühlen wurde die zweite Portion des vorbereiteten Boden/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisches in die Soxhlett-Hülse gegeben und der Extraktionsvorgang mit dem gleichen Lösemittelgemisch wiederholt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer auf 2-3 ml eingeeengt und im N<sub>2</sub>-Strom vorsichtig zur Gänze entfernt

Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und wie bereits unter Probenvorbereitungsvariante I + II beschrieben über die SPE-Kartuschen konzentriert und gereinigt und bis zur Vermessung tiefgefroren gelagert.

Tabelle 3: Vergleich zweier Extraktionsmethoden - Wiederfindung nach Dotierung mit Arzneistoffen auf unbelastetem Boden und Substratgemischen (je 3 Replikate; **54 %** = Wiederfindung in % bezogen auf die eingesetzte Analytenmenge in µg/kg TS)

	SPE bei pH	Sand dotiert		Sand + 15 %		Sand + 30 %		Bestimmungsgrenze	
Sollkonz.		10 µg/kg each		10 µg/kg each		10 µg/kg each			
TS %		100 %		100 %		100 %			
	Methode	U-Schall	Soxhlett	U-Schall	Soxhlett	U-Schall	Soxhlett	U-Schall	Soxhlett
Substanz		µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS
CIP	7	5,6 <b>56 %</b>	8,4 <b>60 %</b>	3,6 <b>36%</b>	7,3 <b>73 %</b>	2,3 <b>23 %</b>	5,4 <b>54%</b>	50	10
SMX	7	9,8 <b>97 %</b>	9,8 <b>60 %</b>	8,1 <b>81 %</b>	9,2 <b>92 %</b>	7,1 <b>71 %</b>	8,2 <b>82 %</b>	50	10
Ace-SMX	7	8,9 <b>89 %</b>	9,7 <b>60 %</b>	7,8 <b>78 %</b>	8,8 <b>88 %</b>	7,5 <b>75 %</b>	7,8 <b>78 %</b>	500	100
CBZ	2	9,3 <b>93 %</b>	10,5 <b>100%</b>	8,7 <b>87 %</b>	9,2 <b>92 %</b>	8,4 <b>84 %</b>	8,8 <b>88 %</b>	50	10
Epo-CBZ	2	6,8 <b>68 %</b>	8,3 <b>83 %</b>	4,9 <b>49 %</b>	5,5 <b>55 %</b>	4,9 <b>49 %</b>	5,3 <b>53 %</b>	500	100
Dihydro-CBZ	2	7,4 <b>74 %</b>	8,1 <b>81 %</b>	5,3 <b>53 %</b>	5,4 <b>54 %</b>	5,2 <b>52 %</b>	5,0 <b>50 %</b>	500	100
DIC	2	9,6 <b>96 %</b>	9,8 <b>98 %</b>	8,9 <b>89 %</b>	9,2 <b>92 %</b>	8,9 <b>89 %</b>	9,0 <b>90 %</b>	50	10
4-DIC	2	8,3 <b>83 %</b>	9,6 <b>96 %</b>	7,2 <b>72 %</b>	8,5 <b>85 %</b>	6,9 <b>69 %</b>	7,1 <b>71 %</b>	500	100
5-DIC	2	6,0 <b>60 %</b>		4,3 <b>43 %</b>		4,1 <b>41 %</b>		500	100
EE2	2	0		0		0			

Das oben beschriebene nass-chemische Extraktionsverfahren mit dem Soxhlett ist zwar erheblich zeitaufwändiger als die schnelle Ultraschall-Extraktion, jedoch wesentlich effizienter. Besonders beim Ciprofloxacin wird dies deutlich. Auch konnten für dieses Verfahren die Bestimmungsgrenzen gegenüber denen der Ultraschall-Bodenextraktion um den Faktor 5 verbessert werden. Auf den sich anschließenden SPE-Reinigungsschritt konnte leider nicht verzichtet werden. Er erweist sich bzgl. der Minimierung von Matrixelementen (Abtrennung u. a. der Huminstoffe und polarer Kontaminanten) als essentiell und ermöglicht darüber hinaus die Aufkonzentrierung der Analyten.

Die Bestimmung von EE2 ergab nach der beschriebenen Silicierungsmethode (Probenvorbereitungsvariante III) via GC-MS keine auswertbaren Ergebnisse für die hier erstellten Bodenextrakte. Es wurde daher durch weitere Aufkonzentrationsschritte versucht, via LC-DAD und LC-MS unter Berücksichtigung der extremen Matrix-Effekte, diesen wichtigen Parameter zu bestimmen.[Caban et al]

Parallel zur Bestimmung der Analytenkonzentrationen wurden zur Ermittlung der Trockensubstanz nach DIN ISO jeweils 5 g der Bodenproben ausgewogen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Ofen getrocknet.

#### F) HPLC-Untersuchung der Substratproben auf die Parameter Tetracyclin, Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Doxycyclin – EDTA-McIlvain-Puffer [pH 4,1]

Probenvorbereitungsvariante V Zur Untersuchung der Feststoffe auf Tetracycline wurden die ebenfalls mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Mörser kräftig verriebenen Proben in Probenvials eingewogen und mit 15 ml Extraktions-Puffer (0,1 M Na<sub>2</sub>EDTA (50:50, v/v)) sowie 5 ml Methanol versetzt. Im Ultraschallbad wurden die Proben bei konstanter Temperatur von 20 °C 15 min beschallt. Der Überstand wurde nach dem Absitzen abpipettiert und der Rückstand erneut mit 5 ml Lösemittel (Methanol/Hexan/MTBE) bzw. mit McIlvaine-Puffer im Ultraschallbad 5 min beschallt. Die Extrakte wurden vereinigt und in 50 ml Wasser aufgenommen.

Das Clean up erfolgte - wie bereits beschrieben - über SPE-Kartuschen (Oasis HLB, 300 cc, von Waters). Diese wurden vorab mit 5 ml Methanol und 5 ml Konditionierungs-Puffer (Citrat/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) auf einen pH-Wert von 4-4,1 eingestellt. Anschließend wurden die Festphasenkartuschen mit 50 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE-Kartuschen mit 6 ml Konditionierungs-Puffer, 4

ml 0,1 M Natriumacetat-Lösung, 6 ml Wasser sowie 3 ml eines Gemisches von 20 % Methanol in Wasser. Nach einer Trocknungszeit von 30 min erfolgte die Reelution mit 2x2 ml Methanol. Die gewonnen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom vorsichtig eingengt. Der Rückstand wurde in 500 resp. 1000 µl Methanol aufgenommen und bis zur Messung bei -20°C im Tiefkühlschrank gelagert.

<b>SPE-Recovery II</b>	<b>TC</b>	<b>CTC</b>	<b>OTC</b>	<b>DOC</b>	<b>IS Anthracen</b>
Sollkonz.	10 µg/kg each				
TS %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
<b>Sand dotiert</b>	70 %	69 %	51 %	71 %	98 %
<b>Sand + 15 %</b>	65	64	45	61	92
<b>Sand + 30 %</b>	62 (+/- 5)	66 (+/- 4)	41 (+/- 12)	59 (+/- 7)	88 (+/- 3)
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten im Konzentrationsbereich von 1 mg - 0,01 mg/kg Testsubstanz je Substrattyp. Es wurden Mischansätze und keine Einzelsubstanzen (mit Ausnahme des Hormons EE2) untersucht. Über die möglicherweise Beeinträchtigung durch Querkontaminationen, die nicht Gegenstand dieser Untersuchung war, kann keine Aussagen getroffen werden. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Substratproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft.

Diese Untersuchungen beschränken sich auf die Bearbeitung von Modellböden und bilden die „realen Bodenverhältnisse“ deshalb nur marginal nach. Sichtbar wird dies an den recht hohen Wiederfindungsraten. Unter realen Bedingungen gealterte Böden sind ungleich schwerer zu extrahieren, da die Einbindungen der Kontaminanten in das Humingerüst des Bodenkörpers nicht nur adsorptiver Naturist, sondern z.T. über chemische Bindungen erfolgt. wurden lediglich die Wiederfindungsraten der Analyten für die Substratmischung mit dem höchsten Anteil an Biokohle angegeben.

### 2.2.3 Bestimmungsmethoden für Pflanzenproben?

Die Extraktion der Arzneistoffe aus dem fein gemahlten Pflanzenmaterial erfolgte direkt mit Lösemittel (Methanol/Hexan/MTBE v:v:v) bzw. mit McIlvaine-Puffer im Ultraschallbad.[Schwabe-Anduschus; Huber et al]

Die pulverisierten Proben wurden in Probenvials eingewogen, mit 15-25 ml Lösemittel bzw. Citrat-Puffer vollständig bedeckt und im Ultraschallbad bei konstanter Temperatur von 20 °C 15 min beschallt. Der Überstand wurde nach dem Absitzen abpipettiert. Der Rückstand wurde erneut mit 5 ml Lösemittel (Methanol/Hexan/MTBE) bzw. mit McIlvaine-Puffer im Ultraschallbad 5 min beschallt. Die Überstände wurden vereinigt und die Lösemittelrückstände im konstanten N<sub>2</sub>-Strom entfernt. Diese Rückstände wurden im 50 ml Wasser aufgenommen und dem Clean up (die bereits beschriebenen Festphasenextraktionen (pH 2 und pH 4,1)) unterworfen. Die nun aufgereinigten Methanol-Extrakte wurden ebenfalls im konstanten N<sub>2</sub>-Strom eingengt und bis zur Vermessung tiefgefroren gelagert.

Eine Bestimmung der Wiederfindungsraten entfällt, die Bestimmungsgrenzen orientieren sich an denen der Substratuntersuchung.

## 2.2.4 Freilandexperimente

### 2.2.4.1 Fortsetzung der Lysimeterversuche

Nach Beendigung der ersten Projektphase (siehe Abschlussbericht Phase I) wurden die Lysimeterexperimente in den Zeiträumen von Juli bis Dezember 2013 und über das gesamte Jahr 2014 fortgesetzt. Die Beaufschlafung der Filter erfolgte dabei mit authentischen Klärwerksabläufen. Versuchsaufbau und Versuchsvarianten der Filtervarianten blieben unverändert gegenüber der Phase I. Bauausführung und technische Ausstattung der Lysimeteranlage sind ausführlich im Abschlussbericht zur ersten Projektphase dargestellt. Die Beschaffenheit der Lysimeter bezüglich ihrer Substratzusammensetzungen und Bepflanzungen ist nachfolgend noch mal erläutert. Das Untersuchungsspektrum umfasste Eluat- und Filtersubstratuntersuchungen sowie Untersuchungen zur Etablierung der Filterbepflanzung und der verwendeten Mykorrhizapilze.

### 2.2.4.2 Versuche mit der Filterversuchsanlage

Nach Identifizierung besonders geeigneter Filtervarianten bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit zum Arzneiwirkstoffrückhalt im Verlauf der ersten Projektphase wurde die daraufhin favorisierte Lysimetervariante 3 als Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab mit einer Fläche von 15 qm verwirklicht und ganzjährig über 12 Monate im Praxistest auf ihre Reinigungsleistung geprüft. Die Reinigungseffizienz des Verfahrens sollte durch diesen Test bestätigt werden. Zusätzlich zu den Eluat- und Filtersubstratuntersuchungen wurden auch die Filterpflanzen und ihre Mykorrhizabildungen in die Untersuchungen einbezogen.

### 2.2.4.3 Chronologie der Freilandexperimente

*Projektphase I (01..01.2012 – 31.12.2012)*

#### **Lysimeteruntersuchungen**

III/2012	Aufbau der Lysimeter einschließlich Substratbefüllung
IV/2012	Bepflanzung und Beimpfung mit Mykorrhizapilzen
IV – V/2012	Etablierungsphase Substrate / Vegetation / Mykorrhiza
V – XI/2012	Regelbetrieb mit monatlicher Beprobung (Wirkstoffe und Standardparameter)
VII/2012	1. Hochlastbetrieb mit Beprobung
VII/2012	1. Bonitierung der Filtervegetation
VII/2012	Probennahme Substrate
VIII/2012	2. Bonitierung der Filtervegetation
X/2012	Ernte und Bestimmung der oberirdischen Biomasse der Filtervegetation
IX/2012	2. Hochlastbetrieb mit Beprobung
XI/2012	Entnahme von Wurzelproben für die Mykorrhizabestimmung
XI/2012	Probennahme Substrate

*Projektphasen II und III (01.07.2013 – 30.09.2015)*

#### **Lysimeteruntersuchungen**

VII 2013 – IX/I/2014	Fortsetzung des Regelbetriebs mit Beprobung (Wirkstoffe und Standardparameter)
X/2013	Ernte und Bestimmung der oberirdischen Biomasse der Filtervegetation
VIII/2013	1. Bonitierung der Filtervegetation
XII/2013	1. Probennahme Substrate
VIII//2014	2. Bonitierung der Filtervegetation
X/2014	Ernte und Bestimmung der oberirdischen Biomasse der Filtervegetation
X/2014	Entnahme von Wurzelproben für die Mykorrhizabestimmung
IX/2014	2. Probennahme Substrate

## Filterversuchsanlage

VIII/IX/2013	Aufbau der Versuchsanlage einschließlich Substratbefüllung
IX/2013	Bepflanzung und Beimpfung mit Mykorrhizapilzen
IX – X/2013	Etablierungsphase Substrate / Vegetation / Mykorrhiza
X 2013 – IX 2014	Regelbetrieb im Normalmodus mit monatl. Beprobung (Wirkstoffe und Standardparameter)
VIII//2014	Bonitierung der Filtervegetation
X/2014	Entnahme von Wurzelproben für die Mykorrhizabestimmung
X/2014	Probennahme Substrate
II – IIV/2015	Regelbetrieb im Hochleistungsmodus mit Beprobung 2 x monatl. (Wirkstoffe und Standardparameter)

### 2.2.4.4 Beschreibung der verwendeten Filtersubstrate

Die Bezugsquellen für die einzelnen Substratkomponenten sowohl für die Lysimeter als auch für die Bodenfilteranlage sind identisch.

#### Basissubstrat (Filtersand)

Als Basismaterial wurde ein kantengerundeter Flussand aus der Wesergrube Leese/Stolzenau verwendet. Bei einer Körnung von 0 – 2 mm besitzt er ein Porenvolumen von ca. 34%. Der Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ) nach Hazen beträgt  $8,3 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1}$  (Lysimeter) bzw.  $7,5 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1}$  (Filterversuchsanlage). Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass die (steile) Körnungslinie innerhalb der drei Sandfraktionen (Fein, Mittel und Grob) liegt. Durch eine effektive Abtrennung des Schluffanteils, der Sand wurde im Kieswerk gewaschen, ist die Gefahr der Kolmation gering, da sich ein zu hoher Feinanteil sonst negativ auf die hydraulische Durchlässigkeit auswirkt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff beträgt < 0,25 M-%.

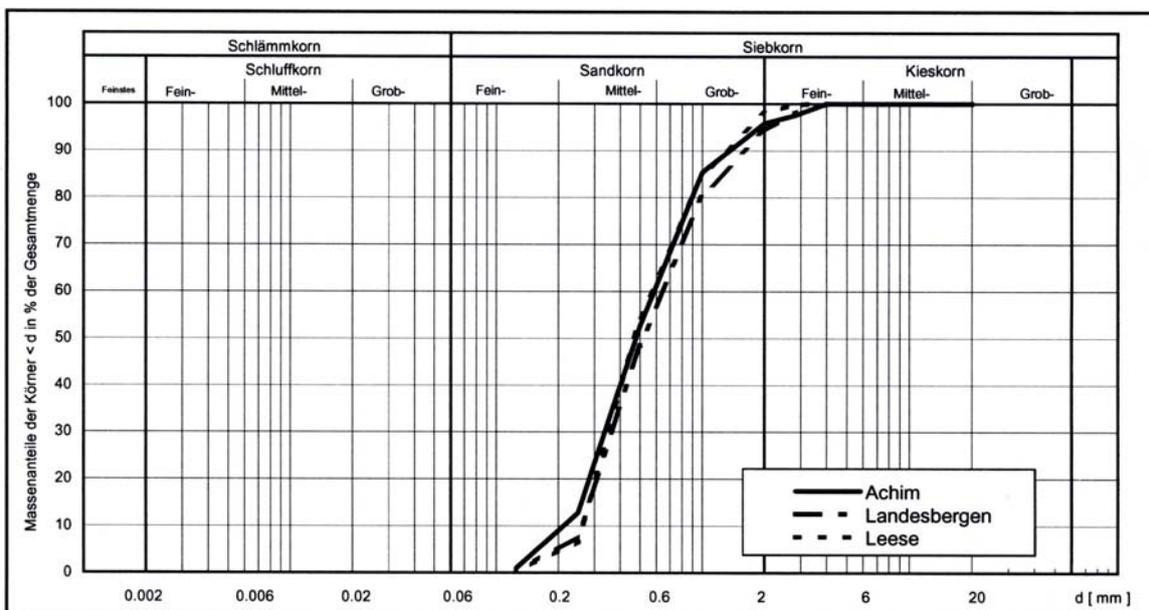


Abbildung 2: Körnungslinien verschiedener Wesersande (0 – 2 mm); verwendet wurde letztendlich der Sand aus der Wesergrube Leese.

#### Pflanzenkohle

Ausgangsmaterial der pyrolytisch erzeugten hochporösen Pflanzenkohle ist Holzschredder aus natürlichen und nachhaltig geforsteten Rohstoffen (Bezugsquelle Carbon Terra GmbH, Augsburg). Die Einarbeitung der Pflanzenkohle (Körnung etwa 2 – 10 mm) in die Lysimeter

soll eine Steigerung des Wasserspeichervermögens, einen Zuwachs der mikrobiellen Aktivität, eine Erhöhung des Schadstoffrückhaltes und eine verbesserte Durchlüftung im Filterkörper bewirken (siehe Kapitel 1.5). Ihr Mengenanteil in den Filterschichten beträgt 15 bzw. 30 Volumenprozent. Nachfolgend sind verschiedene Eigenschaften des Materials aufgeführt.

Tabelle 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der eingebauten Pflanzenkohle in den Lysimetern

spezifische Oberfläche	261 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis O/C	0,05
Verhältnis O/H	0,15
pH-Wert	7,8 (CaCl <sub>2</sub> )
Organische Substanz (Glühverlust)	86,9%
Gesamt-N	0,35% TS
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39% TS



Abbildung 3: hochporöse Pflanzenkohle mit einer Körnung von 2 – 10 mm (gesiebt)

#### Silikatkolloid

Silikatkolloid ist ein synthetisches Substrat aus überwiegend wasserlöslichem Na-Silikat (45% SiO<sub>2</sub>, 20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Kommerziell wird es hauptsächlich als Bodenverbesserungsmittel im Garten- und Landschaftsbau eingesetzt. Silikat-Sole bewirken die Bildung einer bodenphysikalisch günstigen, stabilen Krümelstruktur. Diese Mehrfachwirkungen üben einen starken Wachstumsreiz auf Wurzeln aus. Insbesondere *Phalaris arundinacea* zeigt in Gegenwart von Silikatkolloid im Substrat ein deutlich gesteigertes Pflanzenwachstum [DH07]. Das Silikatkolloid wird als „Agrosil LR“ von der Firma Compo aus Münster vertrieben. Entsprechend den Herstellerangaben wurden einer 10 Zentimeter starken Filterschicht jeweils 200 g Silikatkolloid je qm beigemischt.

#### Fertigkompost

Der eingesetzte Strukturkompost ist aus 97 % pflanzlichen Abfällen aus der Garten- und Landschaftspflege und 3 % pflanzlichen Abfällen aus dem Handel und Gewerbe zusammengesetzt. Er weist eine mittlere Körnung auf (0 – 20 mm Absiebung) und wird in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Gartenbau zur Bodenverbesserung eingesetzt. Die

Einarbeitung dieser organischen Substanz dient zur Förderung der Durchwurzelung und mikrobiellen Aktivität bzw. des Bodenlebens der oberen Filtermatrix. Bodenphysikalisch wird der Anteil sorbierender, hydrophober Oberflächenbereiche erhöht. Der Kompost ist frei von keimfähigen Samen und austriebfähigen Pflanzenteilen. Sein Mengenanteil in der Filterschicht ( obere 10 cm Sandschicht) beträgt 10 Vol.-%. Weitere Informationen sind Tabelle zu entnehmen. Der Strukturkompost wurde von der Firma Kompostierung Nord GmbH, Bremen bezogen.

Tabelle 5: Physikalisch-chemische Eigenschaften des eingebauten Fertigkompostes

pH-Wert	7,6
Salzgehalt	3,4 g/l
C/N Verhältnis	13
Organ. Substanz	150 kg/t
Humus-C	50 kg/t
Rohdichte	750 kg/t
Trockenmasse	60%

#### 2.2.4.5 Auswahl des Pflanzenspektrums

Neben ihrer besonderen Eigenart als typische Helophyten, waren weitere wichtige Auswahlkriterien für das Pflanzenspektrum in den Versuchen vor allem die charakteristische Ausprägung dichter Feinwurzelsysteme und die Fähigkeit zur Ausbildung einer Mykorrhiza mit ausgewählten Pilzsymbionten. Als Grundlage bei der Entscheidungsfindung dienten mit Ausnahme von *Phragmites australis* (häufig verwendete Art in konventionellen Filterverfahren) die umfassenden und positiven Erfahrungen mehrerer vorangegangener Forschungsvorhaben zur Bodenfilterthematik [DH07], [DH11]. Die Arten werden nachfolgend kurz beschrieben.

Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea* L.)

Familie: Poaceae (Süßgräser)

Wird als Nässezeiger, mit Schwergewicht auf oft durchnässten (luftarmen) Böden, eingestuft (Feuchtezahl 9 nach [EP91]). Zudem ist die Art als Überschwemmungszeiger auf mehr oder minder regelmäßig überschwemmtem Böden zuhause und somit für die Lysimeterexperimente mit regelmäßiger Beaufschlagung gut geeignet. Durch die Ausbildung stolonenartiger Wurzelausläufer besteht die Fähigkeit zur raschen Durchwurzelung des Filtersubstrates. Die Feinwurzeln lassen sich gut mykorrhizieren.

Gelbe Schwertlilie (*Iris pseudacorus* L.)

Familie: Iridaceae (Schwertliliengewächse)

Die Gelbe oder Sumpfschwertlilie kommt hauptsächlich auf oft durchnässten (luftarmen) Böden vor und gilt als Nässezeiger (Feuchtezahl 9 nach [EP91]). Die ausgebildeten Rhizome verzweigen sich stark im Erdreich. *Iris* bildet ein dichtes Feinwurzelsystem aus, das sich gut mykorrhizieren lässt.

Blut-Weiderich (*Lythrum salicaria* L.)

Familie: Lythraceae (Weiderichgewächse)

Als typischer Vertreter wechselfeuchter Standorte vermag er nasse Bedingungen gut zu überstehen (Feuchtezahl 8 nach [EP91]). *Lythrum salicaria* ist ein guter Mykorrhizabildner mit einem hohen Anteil mykorrhizierter Feinwurzeln. Zudem bevorzugt er nährstoffreiche Böden. (Aus ökologischer Sicht ist der Blutweiderich mit seinen schönen Blüten für Insekten ein Nektarspender von besonderem Wert).

Schilfrohr (*Phragmites australis* Trin.)

Familie: Poaceae (Süßgräser)

Kommt in konventionellen Bodenfiltern häufig zum Einsatz. Entwickelt ein ausgeprägtes Röhrensystem, das mehr als einen Meter in die Tiefe vordringen kann. Über die Rhizome, die sowohl horizontal als auch vertikal wandern, erfolgt die Abgabe von Sauerstoff in den Boden. Neigt im etablierten Zustand zur Monokultur. *Phragmites* ist ein typischer Wechselwasserzeiger mit der Feuchtezahl 10 [EP91].

#### 2.2.4.6 Bepflanzung der Lysimeter

Für die Bepflanzung der Lysimeter wurden handelsübliche mehrjährige Stauden mit gut entwickeltem Wurzelballen von unserem Kooperationspartner Abwassertechnik und Landschaftsbau Dittrich bezogen. Die hohe Pflanzdichte, je 20 x 20 cm Quadrat wurde eine Pflanze gesetzt, ist auf eine rasche und flächendeckende Durchwurzelung des Filtersubstrates ausgerichtet, da sich der Versuch über einen relativ kurzen Zeitraum von 8 Monaten erstreckte. Lysimeter 1 wurde ausschließlich mit *Phragmites australis* bestückt (konventionelle Filterbepflanzung), Lysimeter 2 – 4 gleichmäßig mit einer Mischung von *Phalaris arundinacea*, *Iris pseudacorus* und *Lythrum salicaria*. Jede Pflanzenstauden wurde mit 20 ml handelsüblichem Mykorrhiza-Inokulum beimpft (Zugabe ins Pflanzloch). *Phragmites australis* wurde von der Beimpfung ausgenommen. Bei den potenziell geeigneten Mykorrhizapilzen handelt es sich um *Claroideoglomus etunicatum*, *Claroideoglomus claroideum* und *Rhizophagus intraradices* ( als Sporen in Einheitserde, Inokulum der Firma INOQ, Schnega). Aufgrund ihres weiten Wirtsspektrums mykorrhizieren sie eine Vielzahl von Pflanzenspezies.

Pa	Pa	Pa	Pa	Pa
Pa	Pa	Pa	Ip	Ip
Ip	Ip	Ip	Ip	Ip
Ip	Ip	Ls	Ls	Ls
Ls	Ls	Ls	Ls	Ls

Abbildung 4: Lysimeteraufsicht als 0,20-Meter-Raster. Je 20 x 20 cm Quadrat wurde eine Pflanze gesetzt (Pa = *Phalaris arundinacea*, Ip = *Iris pseudacorus*, Ls = *Lythrum salicaria*). Die Bepflanzung ist identisch für die Varianten 2 – 4, Variante 1 wurde im 0,20-Meter-Raster ausschließlich mit *Phragmites australis* bepflanzt.

#### 2.2.4.7 Bepflanzung Filterversuchsanlage

Die Bepflanzung der Filteranlage entspricht in ihrer Artenzusammensetzung der Artengemeinschaft auf Lysimeter 3 mit den Spezies *Phalaris arundinacea*, *Lythrum salicaria* und *Iris pseudacorus*. Entsprechendes gilt für die Beschaffenheit der verwendeten Stauden (Größe, Entwicklungszustand usw.) Mit 50% Anteil der gesetzten Individuen dominiert *Phalaris* die Pflanzengemeinschaft auf der Filterfläche (*Lythrum* und *Iris* jeweils 25%). Je Quadratmeter wurden 20 Stauden ins Substrat eingebracht (siehe Abbildung 5). Die Beimpfung mit Mykorrhizapilzen erfolgte wie oben dargestellt.

Ls	Pa																		
Ls	Pa																		
Ls	Pa																		
Ls	Pa																		
Ls	Pa																		
Ls	Pa																		
Ip	Pa																		
Ip	Pa																		
Ip	Pa																		
Ip	Pa																		
Ip	Pa																		
Ip	Pa																		

Abbildung 5: Filteraufsicht als 0,20-Meter-Raster. Je 20 x 20 cm Quadrat wurde eine Pflanze gesetzt (Pa = *Phalaris arundinacea*, grün unterlegt, Ls = *Lythrum salicaria*, rosa unterlegt, Ip = *Iris pseudacorus*, gelb unterlegt). Die Bepflanzung ist von *Phalaris* dominiert. Im Bereich der blau unterlegten Fläche verlaufen die in einer Kiesschüttung eingebetteten Beschickungsrohre.

#### 2.2.4.8 Beschaffenheit der Lysimetervarianten

Nach dem Aufstellen der noch ungefüllten Lysimeter (IBC-Tanks in Alu-Gitterbox auf Palette) in der Nähe des Ablaufschachtes des Nachklärbeckens erfolgte die Befüllung mit unterschiedlichen Kombinationen ausgewählter Substratadditiva (siehe Kapitel 2.2.4.4). Alle Lysimeter wurden zu Beginn der Befüllung einheitlich an ihren Beckensohlen mit einer drainwirksamen Kiesschüttung (8 – 16 mm) von 10 cm Mächtigkeit versehen. Die Kiesschüttung diente der Verhinderung partikulärer Ausschwemmungen und gewährleistete den freien Ablauf des Sickerwassers. Der Aufbau des Filterkörpers aus Sand als Basismaterial und unter Zugabe der Substratadditiva erfolgte entsprechend der unterschiedlichen Varianten nach zuvor erfolgter homogener Einmischung der ausgewählten Zuschlagstoffe. Die Substratkörper wurden leicht verdichtet aufgetragen, um die natürliche Sackung des Filtermaterials zu beschleunigen. Jede Substratschicht erfuhr nach dem Einfüllen in die Lysimeter eine horizontale Nivellierung der Oberfläche. Mit Ausnahme einer unbepflanzten Variante erfolgte die Bepflanzung eines Lysimeters ausschließlich mit Schilf, während die übrigen drei Filterbecken mit einer geeigneten Mischbepflanzung (siehe Pflanzplan) und einem Mykorrhizapilz Inokulum ausgestattet wurden.



Abbildung 6: Lysimeteranlage mit Beschickungs- und Ablaufsystem im März 2012



Abbildung 7: Betriebsbereiter Versuchsfilter mit Substraten, Bepflanzung und Beschickungsleitung im Mai 2012

Nach Substrateinbau, Bepflanzung und Beimpfung mit Pilz-Inokulum ruhte die Anlage 8 Wochen, wobei in dieser Zeit regelmäßig bewässert wurde. Dieser Zeitraum diente den Pflanzen und den Mykorrhizapilzen zur Etablierung im Substratkörper. Zudem sollten sich Substratstruktur und Bodenchemie stabilisieren, mobile Feinpartikel auswaschen und sich ein hydraulisches Kontinuum ausbilden. Ab Mitte Mai 2012 (Phase I) konnte schließlich mit der routinemäßigen Beprobung der Anlage begonnen werden.

#### Variante 1

Einfacher, konventioneller Versickerungskörper mit einheitlicher Schilfvegetation ohne Mykorrhiza, nur Basissubstrat (B), Kiesdrainage

#### Variante 2 (ursprünglich für Regenabflüsse konzipiert, siehe Abschnitt 1.3)

Versickerungskörper mit Silikatkolloid-/Kompostschicht, Mischvegetation, Mykorrhiza-inokulum und Kiesdrainage (B = Basissubstrat, BSK = Mischung aus Basissubstrat/Silikatkolloid/Kompost)

#### Varianten 3 und 4

Versickerungskörper mit Silikatkolloid-/Kompostschicht, Pflanzenkohleschicht (Beigaben: 15 bzw. 30 Volumenprozent), Mischvegetation, Mykorrhizainokulum und Kiesdrainage (B = Basissubstrat, BSK = Mischung aus Basissubstrat/Silikatkolloid/Kompost, B-PK = Mischung aus Basissubstrat/Pflanzenkohle)

#### Variante 5

Versickerungskörper wie Variante 4, jedoch ohne Vegetation (als Vergleich mit Variante 4, Einfluss der Vegetation soll herausgestellt werden)

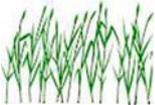
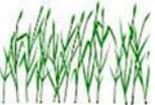
Höhe	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5
					
10 cm		B	B	B	B
10 cm		B-S-K	B-S-K	B-S-K	B-S-K
70 cm	B	B	B-PK	B-PK	B-PK
10 cm	Kies	Kies	Kies	Kies	Kies

Abbildung 8: Aufbau und Ausstattung der Filtervarianten 1 – 5, Ansicht im Profil

#### Tägliche Lysimeterbewässerung

Etwa 14 Tage nach Substratbefüllung begann Ende März 2012 die regelmäßige Bewässerung der Lysimeter. Für die Wasserentnahme aus dem Ablaufschacht des Nachklärbeckens kam eine fest installierte Tauchmotorpumpe (AMA-Drainer 301) zum Einsatz. Durch die Pumpe wurde das Wasser über eine angeschlossene Rohrleitung (PE HD-Rohr, d 50 mm) der Lysimeteranlage mit dem Beschickungssystem zugeführt. Beaufschlagt wurden täglich drei Gaben zu 25 Litern im regelmäßigen Rhythmus nach jeweils 8 Stunden. Die Bewässerung erfolgte vollautomatisch mittels Steuerungseinheit mit Zeitschaltuhr. Über eine integrierte Wasseruhr im Steuerungssystem ließ sich die beaufschlagte Wassermenge jederzeit kontrollieren. Nach einer „Einfahrzeit“ von etwa 8 Wochen schlossen sich die Messkampagnen an.



Abb. 9: Mit Folie verkleidete Lysimetervariante im dritten Betriebsjahr im Sommer 2014

#### 2.2.4.9 Bau der Filterversuchsanlage

Die Erstellung des Bodenfilterbeckens einschließlich Zulaufbauwerk, Drainagesystem, Befüllung und Ablaufbauwerk (Kontrollschacht) erfolgte im August 2013. Mit dem Einbringen der Bepflanzung in das Filtersubstrat in der ersten Septemberwoche wurde der Anlagenbau abgeschlossen. Der eigentliche Filterkörper ist aus verschiedenen Filtermaterialien aufgebaut und entspricht in seiner Zusammenstellung dem Filteraufbau der Lysimetervariante 3 (Abbildung 8). Nach dem Auslegen der Filterfolie in die zuvor angefertigte Mulde erfolgte der Aufbau des eigentlichen Filterkörpers in mehreren unterschiedlichen Schichten (Abb. 10 – 13). Dem in einer Kiesschicht eingelassenen Drainagesystem folgt eine etwa 70 Zentimeter mächtige Sand/Pflanzenkohleschicht mit einem Anteil von 15 Volumenprozent Pflanzenkohle. Die Sand/Pflanzenkohleschicht wurde in mehreren Etappen eingebaut, um eine gleichmäßige Verteilung der Pflanzenkohle in der Filterschicht zu gewährleisten. Anschließend wurde oberflächennah eine ca. 10 Zentimeter mächtige Sandschicht mit Anteilen von Silikatkolloid und Strukturkompost eingefügt und diese abschließend mit einer reinen Sandschicht abgedeckt. Die Bepflanzung mit den Pflanzenspezies *Phalaris arundinacea*, *Lythrum salicaria* und *Iris pseudacorus* erfolgte in der ersten Septemberwoche, wobei in jedes Pflanzloch etwa 20 ml Mykorrhizapilzinzokulum gegeben wurde.



Abbildung 10: Filtermulde vor dem Einlegen der Filterfolie



Abbildung 11: schichtweises Einbringen der Pflanzenkohle in das Filtersubstrat



Abbildung 12: Silikatkolloid und Kompost werden oberflächennah gleichmäßig eingeharkt



Abbildung 13: fertiggestellter Bodenfilter mit Drainageentlüftung, Beschickungsleitungen in Kiesschüttung und Bepflanzung

#### **2.2.4.10 Einfahrphase**

Nach Fertigstellung der Anlage erfolgte im Anschluss eine 8wöchige Einfahrphase (September/Okttober) mit einer täglichen Beaufschlagung von ca. 100 Liter Wasser je Quadratmeter Filterfläche. Die Bewässerung erfolgte intermittierend in drei Spenden mit einer Dauer von jeweils 4 Minuten, um eine ausreichende Substratbelüftung zu gewährleisten.

Tägliche Bewässerung der Filterversuchsanlage

Projektphase II (Normalmodus)

Nach der „Einfahrphase“ startete im Oktober 2013 die regelmäßige Bewässerung des Filters für die Messkampagne. Mittels Tauchpumpe (AMA-Drainer 301) wurde das Wasser aus dem Ablaufschacht über eine angeschlossene Rohrleitung (PE HD-Rohr, d 50 mm) dem Beschickungssystem der Filteranlage zugeführt. Beaufschlagt wurden täglich drei Gaben (jeweils 4 min Dauer) mit einer Gesamtwasserspense von ca. 100 Litern je qm im regelmäßigen Rhythmus nach jeweils 8 Stunden. Die Bewässerung erfolgte vollautomatisch mittels Steuerungseinheit mit Zeitschaltuhr. Über eine integrierte Wasseruhr im Steuerungssystem ließ sich die beaufschlagte Wassermenge jederzeit kontrollieren.

Projektphase III (Hochleistungsmodus)

Im Hochleistungsmodus wurde die Filteranlage 6 Monate (Februar bis Juli 2015) kontinuierlich täglich mit ca. 200 Liter Wasser je qm beaufschlagt (Beschickung 3 x tägl. 8 min).

#### **2.2.4.11 Fortsetzung der Wasseruntersuchungen**

##### **Lysimeter (Fortsetzung der Versuche)**

Für die Fortsetzung der Probennahmen (September/November 2013 und Juni/August 2014) wurden die Lysimeter in einem ununterbrochenen, dreiminütigen Bewässerungsgang zusätzlich zur routinemäßigen Bewässerung mit ca. 30 Litern Wasser beaufschlagt und das Eluat zunächst in PE-HD-Kanistern aufgefangen. Vom Gesamteluat wurden dann entsprechend benötigte 1 Liter Aliquots aus den Kanistern entnommen (repräsentative Mischproben). Bis zur Probenaufarbeitung, die spätestens 1 – 2 Tage nach der Probennahme erfolgte, wurden die Eluate dunkel und gekühlt (4 °C) aufbewahrt. Für Entnahme, Aufbewahrung und nachfolgende Analytik wurde ausschließlich fabrikneues Gerät aus PE-HD oder Braunglas verwendet.

##### **Filterversuchsanlage (FVA)**

Projektphase II

Für die monatlich durchgeführten Probennahmen von Oktober 2013 bis September 2014 wurde der Filter in einem ununterbrochenen, vierminütigen Bewässerungsgang zusätzlich zur routinemäßigen Bewässerung mit ca. 35 Litern Wasser je qm beaufschlagt. Aufgrund der begrenzten Aufnahmekapazität des Sammelkanisters (30 l) wurde das Eluat zu Beginn, in der Mitte und am Ende der Durchsickerung aufgefangen und im Sammelbehälter zur Mischprobe vereinigt. Entsprechendes gilt für die zwei Tests im Hochlastbetrieb (Mai und August 2014), wobei der zusätzlich durchgeführte Bewässerungsgang eine Dauer von 20 Minuten hatte.

Projektphase III

Die Probennahmen im Hochleistungsmodus wurden zweimal monatlich durchgeführt und erstreckten sich von Februar – Juli 2015. Der zusätzliche Bewässerungsgang unmittelbar vor der Beprobung hatte eine Dauer von 8 Minuten (ca. 70 Liter je qm). Das Spektrum der untersuchten Wirkstoffe wurde um vier Tetracycline erweitert.



Abbildung 14 : Blick in den Ablaufschacht der Nachklärung, mit Rohrleitung als Verbindung zwischen Tauchpumpe (eingetaucht im Wasser) und Lysimeteranlage

#### 2.2.4.12 Fortsetzung der Substratuntersuchungen

Um über das Verhalten einzelner Analyten in den Bodenfiltern Informationen zu erhalten, wurden mehrmals die Substrate beprobt. Während des Filterbetriebes erfolgte die Beprobung minimalinvasiv mittels Pürckhauer-Bohrstock, um die etablierte Filterhydraulik nicht durch die Ausbildung bevorzugter Sickerbahnen zu verändern. Die Entnahmestellen wurden unmittelbar nach der Beprobung wieder mit Filtersubstrat aufgefüllt. Die Untersuchungen erfolgten horizontbezogen auf die jeweiligen Substratmischungen ausgerichtet um das Adsorptionsverhalten und die Tiefenmigration der Arzneimittelrückstände nachvollziehen und charakterisieren zu können.

Zum Zeitpunkt  $t_0$  wurden bereits während der Befüllung der Lysimeter und der Bodenfilteranlage sowohl vom Basissubstrat als auch von den angefertigten Substratmischungen Ausgangsproben genommen (insbesondere für Dotierungsversuche zur Bestimmung von Wiederfindungsraten).

#### Lysimeter

Fortsetzungen der Untersuchungen (siehe Abschlussbericht Phase I) in folgenden Varianten:

Variante 1 als konventioneller Sandfilter mit *P. australis* bewachsen

Variante 4 als Sand/Pflanzkohlefilter ursprünglich mit *P. arundinacea*, *I. pseudacorus* und *L. salicaria* bewachsen

Variante 5 als unbewachsener Filter, Substrat bestehend aus Sand/Pflanzkohle-Gemisch

Auf die jeweiligen Substratmischungen bezogene Probenentnahme in den Tiefen 0 – 10 cm, 10 – 20 cm und 30 – 50 cm (zur Beschaffenheit der jeweiligen Schichten in den verschiedenen Lysimetern siehe Kapitel ). Probennahmen wurden im Herbst 2013 und 2014 durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial wurde bis zur weiteren Aufarbeitung luftdicht im Dunkeln bei  $-18^{\circ}\text{C}$  tiefgefroren aufbewahrt.

#### Filterversuchsanlage

Die Bodenfilteranlage wurde einmalig im Herbst 2014 beprobt. Die Vorgehensweise hierbei entspricht der Lysimeterbeprobung mit Substratentnahmen aus drei Tiefen (siehe oben).

### 2.2.4.13 Untersuchungen der Filtervegetation

#### Beobachtung der Filterbepflanzung

Der Entwicklungs- und Vitalitätszustand der oberirdischen Pflanzenteile wurde fortlaufend visuell charakterisiert. Insbesondere Längenwachstum bzw. Wuchshöhe und von außen bedingte morphologische Veränderungen an Blättern und Sprossen (z. B. Schädlingsbefall) wurden erfasst. Untersuchungen zur Wurzelbildung und zum Wurzelwachstum konnten nur oberflächennah (0 – 40 cm) und sehr behutsam durchgeführt werden, um die Bodensubstratstruktur in den jeweiligen Filtervarianten während der Experimentierphase nicht zu stören bzw. für weiterlaufende Forschungsvorhaben funktionstüchtig zu halten. Entsprechendes gilt für die Untersuchungen zur Entwicklung der Mykorrhiza in den Lysimetern.

#### Ermittlung der Biomassen

Im späten September 2013 und 2014 wurde die oberirdische Biomasse der Lysimeterbepflanzung (Lysimeter 1 - 4) der jeweiligen zurückliegenden Vegetationsperiode geerntet und das Frischgewicht bestimmt. Die oberirdische Biomasse beinhaltet die Spross- und Blattbiomasse. Die Trockengewichtsbestimmung der Biomasse erfolgte durch Trocknen des Materials bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz. Auf die Bestimmung der Wurzelmasse wurde verzichtet (s. o.).

#### Mykorrhizauntersuchungen

a) Fortsetzung der Mykorrhizauntersuchungen an den Lysimeterpflanzen:

Zur Ermittlung der Mykorrhizierungsgrade in den Wurzeln der Lysimeterpflanzen wurden im Herbst 2014 die bepflanzten Lysimetervarianten 1 - 4 beprobt. Von jeder beprobten Pflanze der Spezies *Phalaris arundinacea* und *Lythrum salicaria* wurden fünf Wurzelsegmente von 3 – 5 Zentimeter Länge geerntet und ausgewertet. Pflanzen der Spezies *Iris pseudacorus* waren zu diesem Versuchsstadium nicht mehr vorhanden.

b) Mykorrhizauntersuchungen an den Pflanzen von der Filterversuchsanlageanlage:

Die Beprobung der Filterpflanzen erfolgte stichprobenartig vor dem Einbringen ins Filtersubstrat im Herbst 2013 sowie nach ca. einem Jahr Wachstum im Substrat des Bodenfilters im Herbst 2014. Beprobte wurden die Pflanzenspezies *Phalaris arundinacea*, *Lythrum salicaria* und *Iris pseudacorus*.

Die Auswertung der geernteten Wurzeln erfolgte lichtmikroskopisch nach Anfärbung der Mykorrhizapilzhyphen (abgewandelt nach [VP98]) in den Wurzelsegmenten mit handelsüblicher Tinte (Pilzhyphen werden so sichtbar gemacht). Um die Abschätzung der Mykorrhizierungsgrade zu erleichtern, erfolgte eine Einteilung in sieben Besiedelungsklassen (keine Mykorrhiza, kleiner gleich 5%, 5-25%, 25-50%, 50-75%, 75-100%). Maßgeblich für die Einstufung in die entsprechende Mykorrhizierungsklasse war der von Pilzhyphen besiedelte Anteil im untersuchten Wurzelsegment.

#### Untersuchungen zum Nachweis von Arzneiwirkstoffen in Pflanzengewebe

Die geernteten oberirdischen Pflanzenteile wurden gereinigt und im Labor an der Luft getrocknet, anschließend in ca. 1 cm große Stücke zerkleinert und in der Kugelmühle in einem Mahlbecher aus Sinterkorund pulverisiert (Extraktion siehe Kapitel 2.2.3).

### 2.2.5 Laborversuche mit kleinskaligen Filtersäulen

Ergänzend zu den Lysimeterversuchen im Freiland wurden im Labor Dotierungsversuche mit kleinskaligen Filtersäulen durchgeführt, um zusätzliche Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten bzw. Adsorptionsvermögen und zur Abbaudynamik der Arzneiwirkstoffe im Filtersubstrat zu erhalten. Nachdem die Säulen in Projektphase I

zunächst mit einer errechneten hypothetischen 10jahresfracht beaufschlagt wurden (Dobner u. Siol 2013), wurde Menge in einem weiteren Versuch in Phase II des Projektes auf eine 20jahresfracht verdoppelt.

### 2.2.5.1 Versuchsaufbau

Als Säulen wurden senkrecht aufgestellte graue HT-Rohre (PP) von 100 Zentimeter Länge verwendet, die somit in ihrer Höhe den Lysimetern vergleichbar waren. Der Durchmesser der Rohre betrug 11 Zentimeter. Die bodenseitig an den Rohren angebrachten Endverschlussstücke wurden mit Auslasshähnen (gewöhnliche Kugelhähne) für die Eluate ausgestattet. Insgesamt wurden drei Säulenvarianten getestet, die bezüglich ihres Substrataufbaus den Lysimetervarianten 1, 3 und 5 entsprachen (Abbildung 8). Auf eine Bepflanzung der Säulen wurde aufgrund ihrer begrenzten Oberfläche von ca. 100 cm<sup>2</sup> verzichtet.



Abbildung 15: kleinskalige Filtersäulen mit einer Höhe von 100 Zentimetern und bodenseitigem Auslasshahn zum Entnehmen der Wasserproben

### 2.2.5.2 Dotierung

Das dotierte Wirkstoffspektrum beinhaltete die fünf Ausgangswirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol. Die Höhe der berechneten Dotierung orientierte sich an hypothetische Wirkstofffrachten, welche im Rahmen projektvorbereitender Untersuchungen in den Abläufen der Kläranlage Sulingen ermittelt wurden. Weitere Informationen zur durchgeführten Kalkulation sind aus Tabelle ersichtlich. Dotiert wurde in fünf gleichgroßen Teilportionen innerhalb von 14 Tagen. Um ein gleichmäßig verteiltes Einsickern der Arzneiwirkstoffe über die gesamte Filterfläche zu erreichen, wurden die Säulen zunächst mit 200 ml Wasser beaufschlagt und unmittelbar nachfolgend in den Wasserüberstand die Wirkstoffkonzentrationen, gelöst in Methanol bzw. Acetonitril, dazu gegeben. Aufgrund der hohen Wirkstoffdotierung sollte durch die Portionierung in mehrere Teile einem eventuellen schnellen Durchbruch mobiler Substanzen vorgebeugt werden.

Tabelle 6: Dotierung der Versuchssäulen mit 5 verschiedenen Arzneiwirkstoffen (Arzneiwirkstoffe gelöst in Methanol bzw. Acetonitril oder H<sub>2</sub>O + 0,1% HCl); Richtwerte der veranschlagten Konzentration beziehen sich auf ermittelte Stoffkonzentrationen des Klärwerksablaufes in Sulingen.

Arzneiwirkstoff	veranschlagte Konzentration (ermittelte Konz. Klärwerksablauf, gerundet) in µg/l	Kalkulierte Beaufschlagung mit Wasser 80 l / m <sup>2</sup> x d in µg/l	Jahre 20 mg/m <sup>2</sup>	Dotierung gerundet (bezogen auf die Filteroberfläche der Säulen) in mg
Carbamazepin	2,5	200	1460	16
Diclofenac	8,5	680	4964	50
Sulfamethoxazol	1	80	584	10
Ciprofloxacin	0,5	40	292	4
17-α-Ethinylestradiol	0,001	0,08	0,584	0,008

### 2.2.5.3 Beaufschlagung, Betriebsphase und Eluatbeprobung

Die tägliche Wassergabe wurde in drei gleichen Mengen dosiert über den Tag verteilt auf die Säulen gegeben.

„Einfahrzeit“ von etwa 8 Wochen Dauer mit einer Beaufschlagung von insgesamt 60 Litern je Säule (Auswaschen von Feinstpartikeln bis die Eluate visuell klar waren, Substratsetzung)

„Dotierungsphase“, unterteilt in vier Einzelgaben von Arzneiwirkstoffen innerhalb von drei bis vier Wochen (s. o.); anschließend kurze Übergangsphase mit täglicher Wasserspense von etwa 100 ml Wasser (30 Tage). Während der Dotierung und der nachfolgenden Übergangsphase wurden die anfallenden Eluate gesammelt und auf Wirkstoffkonzentrationen untersucht.

„Betriebsphase“ mit Eluatbeprobung von etwa 60 Tagen Dauer mit täglicher Wassergabe von drei x 250 ml (entspricht einer Beaufschlagung von ca. 80 Liter je qm). Die Beprobung der Eluate zur Bestimmung der Arzneiwirkstoffkonzentrationen erfolgte zu Beginn, in der Mitte und am Ende dieser Phase (jeweils Mischproben aus den Eluaten mehrerer Tage).

### 2.2.5.4 Substratuntersuchungen

Nach Beendigung der Eluatuntersuchungen wurden die Substratschichten in den Säulen durch die Entnahme repräsentativer Mischproben (jeweils 100 Gramm Aliquots) folgenderweise beprobt:

Säule 1 (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 1): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 30 und 40 – 80 cm.

Säule 2 (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 3): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 10 cm (Sand, bzw Sand + Silikatkolloid + Kompost), 10 – 30 cm und 50 – 80 cm (Sand + Pflanzenkohle 15 %).

Säule 3 (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 4 bzw. 5): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 10 cm (Sand, bzw Sand + Silikatkolloid + Kompost), 10 – 30 cm und 50 – 80 cm (Sand + Pflanzenkohle 30 %).

Die Substratproben wurden unmittelbar nach Entnahme aus den Säulen in Alufolie und PE-Beuteln luftdicht versiegelt und bis zur weiteren Aufbereitung für die Analytik dunkel bei –18° C tiefgefroren aufbewahrt.

### 3. Ergebnisse

Im Ergebnisteil werden die Resultate von den Experimenten aus den Projektphasen II und III vorgestellt. Ergebnisse aus Projektphase I sind für Vergleiche anteilig im Anhang mit aufgeführt.

#### 3.1. Fortsetzung der Lysimeterversuche

Der Testbetrieb mit den Lysimetern wurde in Projektphase II fortgesetzt. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

##### 3.1.1 Gewässertypische Standardparameter

Begleitend zu den untersuchten Arzneimittelwirkstoffen und ihrer Metabolite wurden routinemäßig verschiedene Milieuparameter (pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit), einige typische Abwasserparameter (TOC, CSB und BSB<sub>5</sub>) und mehrere biologische Nährstoffparameter (Ammonium, Nitrat, gelöstes Phosphat) in den Eluaten untersucht (Tabellen 7 und 8).

##### pH-Wert

Der pH-Wert erhöhte sich durch die Filterpassage um 0,2 – 0,3 Einheiten (ausgenommen Variante 1). Damit fallen die Werte etwas niedriger aus als noch in der ersten Versuchsphase (Anhang A1). Als Grund ist hier die fortschreitende Auswaschung alkalisch wirkender Substratbestandteile während des Filterbetriebs anzunehmen.

##### Temperatur und Sauerstoffgehalt

Aufgrund des kühlenden Effektes des Filterkörpers wurde die Wassertemperatur während des Versickerungsprozesses um 3 – 4 Grad herabgesetzt. Die Abkühlung des Wassers hat auch positive Auswirkungen auf die Sauerstoffgehalte. Sie waren in den Filterabläufen um etwa 4 mg höher als im Zulauf.

##### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Schwebstoffe wurden durch die bepflanzten Filter um etwa 80 % reduziert. Etwas niedriger fiel die Reduktion bei der unbepflanzten Variante 5 aus. Insgesamt zeigt der Trend für die Filterabläufe gegenüber der ersten Projektphase niedrigere Werte (Anhang A1). Anteilig waren Reste von Schlammbestandteilen (Belebtschlamm) im Zulauf enthalten. Deutliche Ablagerungen von Schwebstoffen waren auf den Filteroberflächen allerdings auch nach drei Versuchsperioden nicht zu beobachten.

Tabelle 7: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5 (Lysimeter), in Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt (n = 4).

Parameter	Einheit	Zulauf	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5
pH-Wert	-	6,90 (0,09)	6,89 (0,29)	7,25 (0,24)	7,17 (0,18)	7,09 (0,23)	7,29 (0,18)
Temp.	°C	16,95 (4,18)	13,08 (4,37)	12,95 (4,24)	13,03 (4,48)	13,20 (4,43)	13,25 (4,76)
O <sub>2</sub> -Gehalt	mg x l <sup>-1</sup>	3,32 (0,26)	7,09 (1,41)	7,71 (0,96)	7,30 (1,36)	7,36 (1,25)	7,55 (1,42)
AFS	mg x l <sup>-1</sup>	4,94 (3,47)	0,94 (0,56)	0,81 (0,55)	0,69 (0,54)	0,78 (0,51)	1,79 (1,18)
Leitfähigk.	µS x cm <sup>-1</sup>	1117 (189)	1191 (90)	1172 (73)	1198 (39)	1208 (29)	1129 (107)
Cl <sup>-</sup>	mg x l <sup>-1</sup>	206 (40)	212 (42)	202 (31)	202 (22)	196 (32)	191 (31)

### TOC, CSB und BSB<sub>5</sub>

Generell setzten sich die Trends, wie sie schon in der ersten Projektphase beobachtet wurden (Anhang Tabelle A2), im weiteren Versuchsverlauf fort. Die TOC-Konzentrationen wurden durch die Filterpassage deutlich reduziert, insbesondere in den mit Pflanzenkohle ausgestatteten Filtervarianten 3 – 5 (Tabelle 8). Zum Teil betrug die Reduktion mehr als 70 %. Auch die Werte des CSB und des BSB<sub>5</sub> fielen in diesen Filterabläufen deutlich niedriger aus. Der BSB<sub>5</sub> lag oft unter oder in der Nähe der Bestimmungsgrenze des angewendeten Testverfahrens von 0,5 mg/l.

### Pflanzennährstoffe, Stickstoffverbindungen und Phosphat

Ammonium wurde grundsätzlich von allen Filtervarianten erheblich reduziert, so dass die Konzentrationen oft unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,015 mg/l blieben. Da Ammonium als Nährstoff für Pflanzen von zweitrangiger Bedeutung ist, waren Unterschiede bezüglich der Pflanzenausstattung unerheblich. Nitrat ist für Pflanzen ein wichtiger Nährstoff und wurde daher von den bepflanzten Filtern besonders gut aus dem Wasser entfernt. Davon ausgenommen blieb der außerhalb der Vegetationsperiode liegende Monat November. Eine große Bedeutung als Nährstoff hat auch das Phosphat, wobei auch im Monat November eine deutliche Abnahme zu verzeichnen war.

Tabelle 8: ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beprobungsphase von September 2013 – August 2014, alle Angaben in mg/l

Monat/ Jahr		TOC	BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-ges	P-ges
<b>S E P T. 2013</b>	Z	7,85	1,81	21,4	0,066	2,24	3,89	0,603
	1	5,23	< 0,5	13,6	0,026	< 0,23	1,57	< 0,05
	2	6,63	< 0,5	17,4	0,020	< 0,23	1,60	< 0,05
	3	3,88	< 0,5	9,59	0,016	< 0,23	1,14	< 0,05
	4	2,75	< 0,5	9,03	0,015	< 0,23	1,03	< 0,05
	5	2,08	< 0,5	6,52	0,017	3,15	4,32	0,539
<b>N O V. 2013</b>	Z	10,1	1,99	32,0	0,038	3,12	5,14	0,255
	1	6,99	1,76	21,0	0,018	0,343	1,30	0,038
	2	7,12	1,20	23,0	0,018	1,59	3,02	0,125
	3	4,56	0,60	15,0	< 0,015	2,20	-	0,060
	4	3,51	> 0,5	12,1	< 0,015	0,603	1,56	< 0,05
	5	3,00	> 0,5	11,6	< 0,015	3,77	4,92	0,454
<b>J U N I 2014</b>	Z	14,8	5,08	39,6	0,416	3,29	5,02	0,515
	1	9,23	3,42	24,8	0,030	0,776	1,55	< 0,05
	2	8,76	1,82	21,6	0,026	0,749	1,49	< 0,05
	3	5,78	1,43	16,4	0,022	0,409	< 1,00	< 0,05
	4	4,38	< 0,5	9,18	< 0,015	< 0,23	< 1,00	< 0,05
	5	3,50	< 0,5	8,98	0,029	6,65	7,83	0,855
<b>A U G. 2014</b>	Z	9,10	-	25,6	0,049	3,79	5,19	0,543
	1	7,11	< 0,5	21,0	0,018	0,429	< 1,00	< 0,05
	2	7,08	0,5	19,5	0,821	2,24	3,66	0,072
	3	4,96	0,7	13,5	< 0,015	< 0,23	< 1,00	< 0,05
	4	4,31	< 0,5	9,24	< 0,015	< 0,23	< 1,00	< 0,05
	5	3,95	1,1	9,16	< 0,015	4,04	4,45	0,586

### 3.1.2 Keimzahlbestimmung

Zur Feststellung der mikrobiologischen Eliminationsleistung wurde bei den Gesamtkeimzahlen (KbE) nicht zwischen den Organismengruppen differenziert.

Beide Untersuchungen belegen eine gute Elimination der mikrobiellen Belastung für die Varianten 2 - 5 zwischen 87,2 und 99,5 %. Variante 1 zeigte im Juli 2014 eine Eliminationsleistung von lediglich 50,0 %, blieb im Herbst mit 88,5 % allerdings im Soll und damit unauffällig.

Tabelle 9: ermittelte Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zulauf und in den Abläufen der Lysimetervarianten

Anzahl KbE x ml <sup>-1</sup> (Mittelwert aus n = 3)		
Probennahme	07.07.2014	20.11.2014
Zulauf	5,8 x 10 <sup>4</sup>	2,7 x 10 <sup>4</sup>
Variante1	2,9 x 10 <sup>4</sup>	3,1 x 10 <sup>3</sup>
Variante 2	7,4 x 10 <sup>3</sup>	2,1 x 10 <sup>3</sup>
Variante 3	3,8 x 10 <sup>3</sup>	1,6 x 10 <sup>3</sup>
Variante 4	5,5 x 10 <sup>3</sup>	2,0 x 10 <sup>3</sup>
Variante 5	0,3 x 10 <sup>3</sup>	2,2 x 10 <sup>3</sup>
Reduktion der Keimzahlen in %		
Variante1	50,0	88,5
Variante 2	87,2	92,2
Variante 3	93,4	94,1
Variante 4	90,5	92,6
Variante 5	99,5	91,9

### 3.2. Filterversuchsanlage (FVA)

Beprobung des Zu- und Ablaufs der Filterversuchsanlage im Praxistest über einen Zeitraum von 12 Monaten (10.2013 – 09.2014).

#### 3.2.1 Gewässertypische Standardparameter

Begleitend zu den Arzneimittelwirkstoffen wurden routinemäßig die Milieuparameter pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit, einige typische Abwasserparameter (TOC, CSB und BSB<sub>5</sub>) und mehrere biologische Nährstoffparameter (Ammonium, Nitrat, gelöstes Phosphat) in den Eluatn untersucht.

#### Temperatur, Sauerstoffgehalt, AFS und pH-Wert

Entsprechend der Lysimetervariante 3 (vergleichbarer Substrataufbau), bewirkt die Passage des Wassers durch die Filteranlage eine Abnahme der Wassertemperatur um etwa 3 °C und eine Zunahme des Sauerstoffgehalts um 4 mg/l. Die Verbesserung der Wasserqualität drückt sich auch durch die Verringerung des Schwebstoffanteils aus. Die Reduktion der „Abfiltrierbaren Stoffe“ (AFS) beträgt etwa 75%. Aufgrund der kürzeren Betriebsdauer dürfte der Anteil substratbürtiger und alkalisch wirkender Substratbestandteile im Ablauf der Filterversuchsanlage noch etwas höher liegen als im Ablauf der Lysimetervariante 3. Demzufolge liegt auch der pH-Wert im Mittel mit 7,36 um etwa 0,2 Einheiten höher.

Tabelle 10: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage, in Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt (n= 11).

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf (FVA)
pH-Wert	-	6,88 (0,07)	7,36 (0,19)
Temp.	°C	15,07 (4,29)	12,75 (4,89)
O <sub>2</sub> -Gehalt	mg x l <sup>-1</sup>	2,97 (0,73)	7,12 (1,15)
AFS	mg x l <sup>-1</sup>	5,68 (4,40)	1,39 (1,14)
Leitfähigk.	µS x cm <sup>-1</sup>	1234 (129)	1215 (104)
Cl <sup>-</sup>	mg x l <sup>-1</sup>	215 (30)	197 (47)

### TOC, CSB, BSB<sub>5</sub>, Stickstoffverbindungen und Phosphat

Vermutlich aufgrund der kurzen Einfahrphase des Filters, substratbürtige Anteile werden dabei ausgespült, fallen die Werte für die Parameter TOC, BSB<sub>5</sub> und CSB im Jahresverlauf uneinheitlich aus. Die Reduktion des TOC und des CSB sind etwas niedriger als in der Vergleichsvariante 3 (Tabelle 11). Der BSB<sub>5</sub> ist sogar in einigen Fällen im Filterablauf höher als im Zulauf (Okt. 2013, Jan. 2014 und Juli 2014). Ähnliches trifft für die Pflanzennährstoffe Nitrat und Phosphat zu, wobei mit fortschreitender Vegetationsperiode und einer damit einhergehenden zunehmenden Etablierung der Pflanzen im Substrat die Werte im Filterablauf in den Sommermonaten Juli und August 2014 deutlich abnehmen.

Tabelle 11: ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage während der Beprobungsphase von Oktober 2013 – September 2014, alle Angaben in mg/l

Monat/ Jahr	Zulauf Z Ablauf A	TOC	BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-ges	P-ges
Okt. 2013	Z	8,94	1,27	25,3	0,025	0,263	1,60	0,260
	A	5,63	1,62	16,2	< 0,015	0,816	1,46	0,617
Nov. 2013	Z	10,2	2,24	31,9	0,043	4,08	5,86	0,527
	A	5,52	1,20	17,9	0,013	2,48	3,44	0,538
Dez. 2013	Z	10,8	-	34,2	1,23	4,31	7,51	0,398
	A	6,51	-	17,0	0,818	3,57	5,49	0,459
Jan. 2014	Z	11,1	3,09	36,8	0,048	9,28	11,7	0,512
	A	6,36	0,90	20,0	< 0,015	5,69	6,66	0,408
Feb. 2014	Z	12,2	2,99	35,4	0,053	4,01	5,82	0,216
	A	7,48	1,02	19,7	0,035	4,90	6,05	0,444
März 2014	Z	12,4	1,69	33,0	0,053	2,77	4,72	0,239
	A	9,32	2,91	24,2	0,034	4,61	6,11	0,505
April 2014	Z	13,3	4,96	37,6	0,122	2,41	4,21	0,449
	A	7,55	0,80	18,7	0,019	3,05	4,02	0,433
Juni 2014	Z	14,7	5,01	39,2	0,390	3,17	5,20	0,519
	A	8,26	1,52	21,1	< 0,015	2,96	3,64	0,436
Juli 2014	Z	8,74	1,49	22,0	0,057	1,23	1,86	0,461
	A	6,28	1,71	15,1	0,016	1,25	1,57	0,233
Aug. 2014	Z	8,07	1,30	21,6	0,050	3,20	4,46	1,19
	A	5,19	0,7	15,1	< 0,015	1,06	1,57	0,529
Sep. 2014	Z	9,73	1,53	29,8	0,111	6,56	8,48	0,444
	A	6,03	0,79	15,2	< 0,015	1,80	2,27	0,156

### 3.2.2. Keimzahlbestimmung

Zur Feststellung der mikrobiologischen Eliminationsleistung wurde bei den Gesamtkeimzahlen (KbE) nicht zwischen den Organismengruppen differenziert. Beide Untersuchungen belegen eine gute Elimination der mikrobiellen Belastung für den Filter von 83,5 bzw. 87,9 %.

Tabelle 12: ermittelte Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage (FVA)

Anzahl KbE x ml <sup>-1</sup> (Mittelwert aus n = 3)		
Probennahme	07.07.2014	20.11.2014
Zulauf	5,8 x 10 <sup>4</sup>	2,7 x 10 <sup>4</sup>
FVA	9,6 x 10 <sup>3</sup>	4,9 x 10 <sup>3</sup>
Reduktion der Keimzahlen in %		
FVA	83,5	87,9

### 3.3 Filterversuchsanlage (FVA) im Dauerhochlastbetrieb; Phase III

Im Langzeitmodus von 6 Monaten (02.2015 – 07.2015) wurde die Filterversuchsanlage täglich mit etwa 200 Liter Wasser je Quadratmeter beaufschlagt und somit die Wasserspende gegenüber dem Normalmodus verdoppelt.

#### 3.3.1 Gewässertypische Standardparameter:

##### Temperatur, Sauerstoffgehalt, AFS und pH-Wert

Im Vergleich zu Phase II verhalten sich die untersuchten Standardparameter in ihren Werten trotz starker hydraulischer Belastung kaum anders. Interessanterweise gilt dies auch für die Höhe der AFS und den Gehalt an Sauerstoff. Die Sauerstoffanreicherung liegt mit etwa 4 mg weiterhin im Trend.

Tabelle 13: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage im Langzeithochlastbetrieb (n= 12).

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf (FVA)
pH-Wert	-	7,01	7,17
Temp.	°C	14,82	12,68
O <sub>2</sub> -Gehalt	mg x l <sup>-1</sup>	3,73	7,30
AFS	mg x l <sup>-1</sup>	7,33	1,17
Leitfähigk.	µS x cm <sup>-1</sup>	1314	1285
Cl <sup>-</sup>	mg x l <sup>-1</sup>	225	219

##### TOC, CSB, BSB<sub>5</sub>, Stickstoffverbindungen und Phosphat

Im Dauerhochlastbetrieb bewirkt die starke hydraulische Belastung des Filters bei den Parametern TOC, BSB<sub>5</sub> und CSB im Vergleich zum Normalbetrieb keine auffällig erhöhten Werte im Filterablauf. Allerdings gilt dies nicht für die für Pflanzen essentiell wichtigen Nährstoffe Nitrat und Phosphat, deren Konzentrationen im Ablauf uneinheitlich auftreten und teils höher als im Zulauf sind.

Tabelle 14: ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und Ablauf der Filterversuchsanlage während der Hochleistungsphase von Februar 2015 – Juli 2015, alle Angaben in mg/l

Monat/ Jahr	Zulauf Z Ablauf A	TOC	BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-ges	P-ges
Feb. 2015	Z	15,7	5,08	43,9	0,505	4,93	7,99	0,428
	A	7,08	0,20	19,5	0,045	6,58	7,38	0,451
März 2015	Z	14,6	5,61	43,1	0,215	3,99	3,48	0,441
	A	6,93	0,78	17,4	0,020	6,49	3,56	0,549
April 2015	Z	15,8	1,57	43,8	0,215	4,72	2,75	0,443
	A	7,49	1,2	18,7	< 0,015	5,02	6,11	1,07
Mai 2015	Z	12,9	2,94	38,2	0,049	0,722	2,21	0,238
	A	7,04	< 0,5	19,3	0,017	1,55	2,23	0,750
Juni 2015	Z	17,3	3,38	45,8	0,072	1,11	-	1,83
	A	6,23	1,38	20,7	0,014	6,57	-	1,63
Juli 2015	Z	11,1	1,86	30,7	0,114	1,36	3,34	0,924
	A	6,19	0,58	14,9	0,030	0,927	3,38	0,346

### 3.4 Arzneimittelrückstände in den Lysimetereluaten

Im nachfolgenden Kapitel sind die ermittelten Arzneiwirkstoffkonzentrationen der Lysimetereluaten aus den Jahren 2013 und 2014 dargestellt (siehe auch Kapitel 2.2.4.11). Farblich unterlegt sind die parallel extern ausgeführten Referenzanalysen (Institut Dr. Nowak) aus den Monaten November 2013, Juni 2014 und August 2014. Für die Wirkstoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und Diclofenac sowie deren Metabolite konnten die Bestimmungsgrenzen in der zweiten Versuchsphase von 0,05 auf 0,025 µg/l herabgesetzt werden. Für das Hormon **17- $\alpha$ -Ethinylestradiol** wurde die Bestimmungsgrenze inzwischen von < 0,001 auf < 0,0001 ng/l (extern durchgeführte Analytik < 0,00005 ng/l) gesenkt. Nachweise im Klärwerksablauf gelangen nur vereinzelt (Maximalkonzentration 0,0005 µg/l). In den Filterabläufen blieben sie stets < Bestimmungsgrenze. Auf eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse wurde daher verzichtet.

**Carbamazepin** wurde regelmäßig in den Wasserproben des Zulaufs und der Abläufe der Filtervarianten 1 und 2 nachgewiesen. Ein deutlicher Abreicherungseffekt in diesen Varianten konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ablaufproben der Varianten 3, 4 und 5 enthielten dagegen meistens Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze und zeigten deutliche Abreicherungen. Die Werte der wenigen Positivbefunde in 3 – 5 blieben unterhalb des diskutierten UQN von 0,5 µg/l.

Tabelle 15: Carbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	0,98	0,86	0,87	2,75	1,1	0,61	1,2
1	0,83	0,79	0,98	4,02	1,2	0,71	1,2
2	0,60	0,54	0,97	6,41	1,1	0,43	1,1
3	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,20	< 0,025	0,20	< 0,025
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,09	< 0,025	< 0,025	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,15	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Der Metabolit **Carbamazepin-10,11-epoxid** fand sich weiterhin regelmäßig, wenn auch häufig in deutlich geringeren Konzentrationen als das Carbamazepin selbst, im Zulauf der Filter. In den Abläufen der Varianten 1 und 2 wurde es meistens in geringen Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l nachgewiesen. Die Abläufe der Varianten 3 – 5 waren nur ganz vereinzelt leicht über diesem Wert. Insgesamt betrachtet wurde bei den Messergebnissen der Trend der ersten Projektphase fortgesetzt (Anhang Tabelle A4).

Tabelle 16: Carbamazepin-10,11-epoxid im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	0,05	0,05	0,10	0,22	0,15	0,67	0,18
1	< 0,025	< 0,025	0,13	0,38	0,22	0,23	0,22
2	< 0,025	< 0,025	0,14	0,28	0,22	0,13	0,23
3	< 0,025	< 0,025	0,028	0,15	0,12	0,04	0,069
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Eine erhebliche Reduzierung von **Trans-10,11-Dihydroxy-10,11dihydrocarbamazepin** wurde lediglich in den Filtervarianten 3 – 5 erreicht, wobei die Varianten mit 30 Vol. % Pflanzenkohle im Substrat (4 und 5) am Besten abschnitten. Für die Varianten ohne Pflanzenkohleausstattung blieb die Reduktion unwesentlich. Auch für diesen Stoff setzte sich der Trend aus der ersten Projektphase fort (Anhang Tabelle A5).

Tabelle 17: trans-10,11-Dihydroxy-10,11dihydrocarbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	1,85	1,42	3,50	1,68	4,10	2,59	4,50
1	0,60	0,72	3,00	0,77	3,60	6,31	4,00
2	0,52	0,45	2,90	0,75	2,80	4,67	2,90
3	0,03	< 0,025	0,84	< 0,025	1,7	< 0,025	1,20
4	< 0,025	< 0,025	0,055	< 0,025	0,35	< 0,025	0,12
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,073	< 0,025	0,046

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Die Nachweismethode für **Sulfamethoxazol** konnte inzwischen deutlich verfeinert werden, so dass sich Begleitkontaminationen besser abgrenzen ließen. Folglich waren die Wirkstoffkonzentrationen im Zulauf und in den Abläufen der Varianten 1 und 2 deutlich niedriger als in der vorangegangenen Untersuchungsphase I (Anhang Tabelle A6). In den

Abläufen der Versuchsvarianten 3 – 5 blieben die ermittelten Konzentrationen meistent unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Der vorgeschlagene UQN für Sulfamethoxazol beträgt 0,15 µg/l.

Tabelle 18: Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	0,29	0,18	0,48	0,49	0,36	0,25	0,19
1	0,05	0,09	0,42	0,73	0,27	0,99	0,12
2	0,82	0,35	0,36	0,76	0,16	0,95	0,091
3	0,10	< 0,025	0,025	0,10	0,022	0,49	0,010
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,58	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Das **N4-Acetyl-Sulfamethoxazol** fand sich in geringen Spuren oberhalb der Bestimmungsgrenze vereinzelt im Zulauf bzw. im Ablauf der Variante 1. Aufgrund weiterer Optimierungsschritte zur analytischen Nachweismethode dieses Stoffes konnten Mehrbefunde, bedingt durch Begleitkontaminationen, mittlerweile verringert werden. In der ersten Projektphase 2012 führten solche Begleitkontaminationen insbesondere in der Beprobung im November zu hohen Mehrbefunden (Anhang Tabelle A7).

Tab.: 19: N4-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,09	< 0,025	< 0,025	< 0,025
1	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,04	< 0,025	< 0,025	< 0,025
2	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
3	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Die Untersuchungsmethoden für **Ciprofloxacin** wurden im Projektverlauf ebenfalls weiter verfeinert und sind daher geringer von Matrixeinflüssen bzw. Begleitkontaminationen betroffen. Nachweise fanden sich häufig im Zulauf, jedoch in Konzentrationen geringfügig oberhalb der Bestimmungsgrenze. In den Abläufen der Bodenfilter fand sich Ciprofloxacin lediglich in einem Fall (Variante 1 Juni 2014).

Tabelle 20: Ciprofloxacin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	0,03	0,05	0,042	0,08	0,084	< 0,025	0,066
1	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,04	< 0,025	< 0,025	< 0,025
2	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
3	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

Wie bereits in Phase I beobachtet, wurde **Diclofenac** im Zulauf zum Teil in Konzentrationen über oder nahe 5 µg/l nachgewiesen (siehe auch im Anhang Tabelle A9). In den Varianten 1 und 2 waren dagegen deutliche Abreicherungen zu beobachten, welche noch deutlicher in den Varianten 3 – 5 ausfielen. Diesbezüglich setzte sich der Trend der ersten Projektphase also ebenfalls fort. Die Befunde in Ablauf der Varianten 3 - 5 blieben stets niedrig aber leicht oberhalb des diskutierten UQN von 0,1 µg/l (im Gegensatz zur externen Referenzanalytik).

Tabelle 21: Diclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	5,30	4,60	2,30	4,05	3,10	2,17	2,50
1	4,40	3,90	1,10	0,26	0,69	0,60	0,22
2	0,22	0,19	1,40	0,16	0,34	0,62	0,32
3	0,37	0,41	0,036	0,41	< 0,025	0,37	< 0,025
4	0,40	0,51	< 0,025	0,27	< 0,025	0,69	< 0,025
5	0,28	0,25	< 0,025	0,43	< 0,025	0,73	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

**4'-Hydroxydiclofenac** entsteht als Hauptmetabolit von Diclofenac mit einem Anteil von etwa 40%. Trotzdem fielen die Befunde deutlich niedriger aus als in der ersten Projektphase. In den Varianten 3 – 5 blieben die Konzentrationen stets unter der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 22: 4'-Hydroxydiclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5

Variante	Probennahme						
	Sept. 2013	Nov. 2013		Juni 2014		Aug. 2014	
Z	0,46	0,057	0,067	< 0,025	1,2	< 0,025	0,055
1	0,21	0,19	0,12	< 0,025	0,13	< 0,025	0,095
2	< 0,025	< 0,025	0,073	< 0,025	0,016	< 0,025	0,045
3	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
4	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
5	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf

### 3.5 Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA), 12 Monate Normalbetrieb

Nach kurzer Einfahrzeit begann im Oktober 2013 der Praxistest für die Bodenfilteranlage (FVA). Während dieser Testphase von 12 Monaten wurde der Filter täglich mit etwa 100 Liter Wasser je qm beaufschlagt (siehe auch Kapitel 2.2.4.11). Somit war die tägliche Wasserspende 20 - 30 % höher als bei den Lysimetern. Für die Monate November 2013 und Juni 2014 wurde extern eine Vergleichsanalytik für die Proben (N) durchgeführt. Nachweise für 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol im Klärwerksablauf gelangen nur vereinzelt (Maximalkonzentration 0,0005 mg/l). In den Filterabläufen blieben sie stets < Bestimmungsgrenze. Auf eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse wurde daher verzichtet.

**Carbamazepin** wurde über den gesamten Versuchszeitraum durch den Filter erheblich reduziert (Tabelle 23). Ausgenommen davon ist die Probennahme im Juni 2014 mit einer ermittelten Konzentration von 1,30  $\mu\text{g/l}$  im Ablauf, wobei durch die extern durchgeführte Vergleichsanalytik 0,18  $\mu\text{g/l}$  ermittelt wurde. Möglicherweise führten Begleitkontaminationen zu einem Mehrbefund. **Carbamazepin-10-11-epoxid** blieb im Ablauf stets unterhalb oder in wenigen Fällen nahe der Bestimmungsgrenze von 0,025  $\mu\text{g/l}$ . **Trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin** wurde zunächst regelmäßig oberhalb der Bestimmungsgrenze, wenn auch in reduzierter Konzentration, im Filterablauf detektiert. Erst in den letzten Monaten des Versuchs ließ sich Dihydrocarbamazepin oberhalb der Bestimmungsgrenze nicht mehr quantifizieren, wobei bereits die Konzentrationen im Zulauf niedrig waren.

Tabelle 23: Carbamazepin und Metabolite im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf.

Probennahme	Carbamazepin		CBZ-10-11-epoxid		CBZ-dihy	
	Z	A	Z	A	Z	A
Okt. 2013	0,471	0,043	0,040	< 0,025	0,574	0,428
Nov. 2013	0,582	0,062	0,080	< 0,025	0,331	0,483
Nov. 2013 N	0,90	0,074	0,12	0,026	2,7	0,98
Dez. 2013	0,510	0,090	0,036	< 0,025	0,500	0,296
Jan. 2014	0,442	0,077	0,151	< 0,025	0,775	0,473
Feb. 2014	0,630	0,070	0,080	< 0,025	0,770	0,480
März 2014	0,505	0,080	0,069	< 0,025	0,782	0,075
April 2014	0,570	0,060	0,099	0,025	0,510	0,290
Juni 2014	2,75	1,30	0,22	0,09	1,68	< 0,025
Juni 2014 N	1,0	0,18	0,15	< 0,025	3,6	1,6
Juli 2014	0,78	0,35	0,22	< 0,025	0,89	0,14
Aug. 2014	0,608	0,222	0,263	< 0,025	0,143	< 0,025
Sept. 2014	0,709	0,169	0,185	< 0,025	0,128	< 0,025

Konz. in  $\mu\text{g/l}$ , Bestimmungsgrenze 0,025  $\mu\text{g/l}$ , Z = Zulauf, A = Ablauf

Die Konzentrationen von **Sulfamethoxazol** waren in den Sommermonaten niedriger als im sonstigen Jahresverlauf und erreichten im Zulauf einen Maximalwert von 0,84  $\mu\text{g/l}$  (Tabelle 24). Im Filterablauf waren die Gehalte dieses Wirkstoffes in der Regel deutlich reduziert, ausgenommen davon bleibt der gemessene Wert von 0,2  $\mu\text{g/l}$  im Monat November (externe Vergleichsanalytik Labor Nowak). Der vorgeschlagene UQN liegt bei 0,15  $\mu\text{g/l}$ .

Ein Befund für das **N4-Acetylsulfamethoxacol** oberhalb der Bestimmungsgrenze fand sich im Zulauf lediglich im Monat Juni 2014. Dieser war mit 0,090  $\mu\text{g/l}$  geringfügig oberhalb der Bestimmungsgrenze. Für den Filterablauf blieben die Befunde < 0,025  $\mu\text{g/l}$ .

Das **Ciprofloxacin** wurde im Zulauf stets in Konzentrationen < 0,3 µg/l detektiert. In den Sommermonaten (Juli – September) blieben die Werte sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Nach der Filterpassage erreichten die Messwerte mit < 0,025 µg/l die Bestimmungsgrenze nicht mehr.

Tabelle 24: Sulfamethoxazol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Ciprofloxacin im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf.

Probennahme	Sulfamethoxazol		N4-Ace-SMX		Ciprofloxacin	
	Z	A	Z	A	Z	A
Okt. 2013	0,525	0,058	< 0,025	< 0,025	0,120	< 0,025
Nov. 2013	0,830	0,148	< 0,025	< 0,025	0,173	< 0,025
Nov. 2013 N	0,57	0,20	< 0,025	< 0,025	0,28	< 0,025
Dez. 2013	0,516	0,158	< 0,025	< 0,025	0,138	< 0,025
Jan. 2014	0,216	0,145	< 0,025	< 0,025	0,120	< 0,025
Feb. 2014	0,660	0,082	< 0,025	< 0,025	0,140	< 0,025
März 2014	0,839	0,042	< 0,025	< 0,025	0,117	< 0,025
April 2014	0,745	0,090	< 0,025	< 0,025	0,098	< 0,025
Juni 2014	0,49	0,09	0,09	< 0,025	0,081	< 0,025
Juni 2014 N	0,45	0,14	< 0,025	< 0,025	0,08	< 0,025
Juli 2014	0,12	0,07	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Aug. 2014	0,221	0,060	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Sept. 2014	0,127	0,037	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

Im Filterzulauf wurden zum Teil erhebliche Konzentrationen des Wirkstoffes **Diclofenac** bestimmt (Tabelle 25). Durch die Filterpassage konnte die Fracht erheblich reduziert werden, blieb allerdings geringfügig oberhalb des angestrebten UQN von 0,1 µg/l. Auch der Metabolit **4’Hydroxy-Diclofenac** erfuhr eine deutliche Reduktion. Lediglich in den Monaten März und April fiel die Abnahme geringer aus. In den Sommermonaten Juli – September waren bereits die Zulaufwerte < 0,025 µg/l.

Tabelle 25: Diclofenac und 4’Hydroxy-Diclofenac im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage, Messergebnisse im Jahresverlauf.

Probennahme	Diclofenac		4’Hydro-Diclofenac	
	Z	A	Z	A
Okt. 2013	8,591	0,663	0,930	< 0,025
Nov. 2013	10,116	0,148	1,486	< 0,025
Nov. 2013 N	2,1	0,18	0,47	0,054
Dez. 2013	7,525	0,693	6,084	0,067
Jan. 2014	10,626	0,212	1,797	< 0,025
Feb. 2014	3,690	0,420	0,620	0,081
März 2014	2,170	0,567	0,475	0,193
April 2014	1,850	0,380	0,550	0,193
Juni 2014	4,05	0,58	< 0,025	< 0,025
Juni 2014 N	3,0	0,18	0,22	0,10
Juli 2014	4,15	0,18	< 0,025	< 0,025
Aug. 2014	1,893	0,441	< 0,025	< 0,025
Sept. 2014	4,297	0,186	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

### 3.6 Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA), kurzzeitiger Hochleistungstest

Zur regulären Beschickung von täglich ca. 100 Litern je Quadratmeter Filterfläche wurden während zwei Hochlastbeschickungen (Mai, August 2014) zusätzlich jeweils etwa 170 Liter beaufschlagt. Mit der Durchführung dieser beiden Hochlastexperimente sollte untersucht werden, inwieweit auch bei kurzzeitig sehr starker hydraulischer Belastung ein ausreichender Stoffrückhalt durch den Filter gegeben ist. Es zeigte sich, dass bei kurz andauernder extremer Zunahme der Wasserzufuhr die Reinigungsleistung gewährleistet bleibt. Lediglich für Diclofenac wurde im Augustexperiment eine gewisse Kontamination im Filterablauf beobachtet (Tabelle 26).

Tabelle 26: Hochlastbeschickung im Mai und August 2014; ermittelte Wirkstoffkonzentrationen im Zulauf (Z) und im Ablauf (A) der Filterversuchsanlage

	Mai		August	
	Z	A	Z	A
CBZ	0,551	0,262	0,750	0,172
CBZ-Epo	1,110	0,063	0,232	0,042
CBZ-dihy	0,225	0,076	0,798	0,081
DIC	6,513	0,090	3,435	0,745
4-Hy-DIC	0,034	0,057	<0,025	<0,025
5-Hy-DIC	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
SMX	0,561	0,033	0,408	0,168
Ace-SMX	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
CIP	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
EE2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Konzentrationen im µg/l				

### 3.7 Arzneimittelrückstände in den Abläufen der Filterversuchsanlage (FVA) im Dauerhochleistungsbetrieb über 6 Monate; Phase III

Im Hochleistungsmodus wurde die Filterversuchsanlage über einen Zeitraum von 6 Monaten täglich mit etwa 200 Liter Klärwerksablauf je qm Filterfläche beaufschlagt (Normalmodus 100 Liter täglich) und dabei auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft. Außerdem wurde die Spurenanalytik auf die Antibiotika-Wirkstoffe Tetracyclin, Oxytetracyclin, Chlortetracyclin und Doxycyclin ausgeweitet.

Im dauerhaften Hochlastmodus geht das Rückhaltevermögen für **Carbamazepin** erheblich zurück (Tabelle 27). Allerdings sind die Konzentrationen im Ablauf meistens noch deutlich geringer als im Zulauf.

Für Carbamazepin und dessen Abbauprodukte wurde kein Remobilisierungsverhalten beobachtet.

Tabelle 27: Carbamazepin und Metabolite im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus.

Probennahme	CBZ		CBZ-Epo		CBZ-dihy	
	Z	A	Z	A	Z	A
19.02.15	2,00	3,40	< 0,025	9,00	3,10	< 0,025
25.02.15	5,00	< 0,025	1,33	< 0,025	5,00	< 0,025
11.03.15	6,10	2,00	7,60	< 0,025	1,40	< 0,025
26.03.15	1,80	1,40	2,75	< 0,025	0,76	< 0,025
23.04.15	1,29	0,26	1,26	2,80	0,47	< 0,025
30.04.15	0,83	0,70	0,84	< 0,025	-	0,33
21.05.15	2,10	1,50	5,40	1,90	4,80	< 0,025
27.05.15	2,40	1,30	4,30	5,40	7,70	< 0,025
18.06.15	14,00	0,20	13,0	11,5	3,50	0,50
25.06.15	1,60	0,90	2,50	3,00	5,00	< 0,025
23.07.15	5,25	4,75	< 0,025	7,15	-	-
29.07.15	1,90	1,15	3,00	2,40	7,50	2,30

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

Während **Sulfamethoxazol** und dessen Metabolit **N4-Acetyl-Sulfamethoxazol** auch im Hochleistungsmodus durch den Filter in ihren Konzentrationen erheblich reduziert blieben, konnte dieser Effekt für das Ciprofloxacin nicht erreicht werden. Anteilig unterschieden sich die ermittelten Konzentrationen im Zu- und Ablauf nur wenig voneinander. Eine Remobilisierung des Wirkstoffes konnte nicht beobachtet werden (Tabelle 28).

Tabelle 28: Sulfamethoxazol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Ciprofloxacin im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus.

Probennahme	SMX		N4-A-SMX		CIP	
	Z	A	Z	A	Z	A
19.02.15	0,40	< 0,025	0,76	< 0,025	0,18	0,125
25.02.15	0,20	< 0,025	0,95	< 0,025	0,30	0,13
11.03.15	0,40	< 0,025	0,47	< 0,025	0,145	0,20
26.03.15	0,36	< 0,025	0,35	< 0,025	0,20	< 0,025
23.04.15	0,23	< 0,025	0,30	< 0,025	0,13	< 0,025
30.04.15	0,23	< 0,025	0,29	< 0,025	0,675	0,21
21.05.15	0,62	< 0,025	0,80	< 0,025	0,10	< 0,025
27.05.15	0,54	0,075	0,11	< 0,025	0,13	< 0,025
18.06.15	0,35	< 0,025	0,40	0,05	0,25	0,28
25.06.15	0,80	0,10	0,33	< 0,025	0,9	< 0,025
23.07.15	0,95	0,11	0,40	0,04	0,28	0,23
29.07.15	0,20	< 0,025	< 0,025	0,03	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

Durch die Erhöhung der hydraulischen Belastung wurde die Reinigungswirkung des Filters für das **Diclofenac** deutlich gemindert. Jedoch ließ sich kein Remobilisierungsverhalten des Wirkstoffes beobachten. Auch das 4' Hydroxy-Diclofenac fand sich im Filterablauf wieder. Allerdings wurde auch dieser Stoff nicht remobilisiert (Tabelle 29).

Tabelle 29: Diclofenac und 4'Hydroxy-Diclofenac im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus.

Probennahme	Dic		4'Hydro-Dic	
	Z	A	Z	A
19.02.15	0,6	1,6	0,72	< 0,025
25.02.15	3,9	< 0,025	1,10	< 0,025
11.03.15	0,33	0,50	0,06	1,00
26.03.15	0,50	0,38	0,50	0,28
23.04.15	1,7	0,325	1,26	-
30.04.15	0,6	2,55	1,14	1,00
21.05.15	2,75	1,20	0,60	0,10
27.05.15	2,40	0,20	0,45	0,05
18.06.15	0,50	0,05	2,90	0,10
25.06.15	1,90	0,50	0,40	0,04
23.07.15	-	-	< 0,025	< 0,025
29.07.15	1,95	0,06	1,30	0,04
Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf				

### Wirkstoffgruppe der Tetracycline

Im Klärwerksablauf bzw. Filterzulauf fand sich dominierend der Wirkstoff **Tetracyclin** mit einer Maximalkonzentration von 1,00 µg/l im Juli 2015. **Oxytetracyclin**, **Chlortetracyclin**, und **Doxycyclin** fanden sich seltener. Im Filterablauf waren die Konzentrationen erheblich reduziert und lagen häufig unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l (Tabelle 30).

Tabelle 30: Tetracycline im Zu- und Ablauf der Filterversuchsanlage im Hochleistungsmodus; TC (Tetracyclin), OTC (Oxytetracyclin), CTC (Chlortetracyclin), DOC (Doxycyclin)

P.N.	TC		OTC		CTC		DOC	
	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
19.02.15	0,46	< 0,025	0,12	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
25.02.15	0,36	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
11.03.15	0,35	0,04	0,55	< 0,025	0,25	< 0,025	< 0,025	< 0,025
26.03.15	0,36	0,03	0,50	0,03	0,31	< 0,025	0,17	< 0,025
23.04.15	0,41	0,025	0,57	0,025	< 0,025	< 0,025	0,13	< 0,025
30.04.15	0,50	0,06	0,60	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,20	< 0,025
21.05.15	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
27.05.15	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,11	< 0,025
18.06.15	0,12	0,08	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
25.06.15	< 0,025	< 0,025	0,15	0,07	0,22	0,08	0,19	< 0,025
23.07.15	1,00	0,07	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
29.07.15	0,3	< 0,025	0,40	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,025 µg/l, Z = Zulauf, A = Ablauf

### 3.8 Arzneimittelrückstände in den Substraten der Lysimeter

Die Tabellen 31 und 32 zeigen die schichtbezogenen Befunde aus den Lysimetersubstraten der Varianten 1, 4 und 5. Quantifizierbare Arzneimittelreste fanden sich nach 2 Betriebsperioden lediglich im Substrat der Filtervariante vier (Dezember 2013, Tabelle 31). Mit fortschreitender Verfeinerung analytischer Nachweismethoden lassen die Befunde aus den Substraten der zuletzt vorgenommenen Beprobung im Oktober 2014 (nach drei Betriebsperioden, Tabelle 32) differenziertere Aussagen zu. Auffällig sind die anteilig deutlich höheren Konzentrationen in den Substraten der bepflanzt Varianten 1 und 4. Dies betrifft insbesondere die Metaboliten. Gravierende schicht- bzw. tiefenbezogene Konzentrationsunterschiede fielen dagegen nicht auf. Für die obersten 50 Zentimeter der untersuchten Substratkörper fand sich eine durchgehende Verteilung der Arzneirückstände. Spitzenwerte erreichte der Wirkstoff Diclofenac mit seinen Abbauprodukten. Das 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol wurde in der oberen Substratschicht (0 – 10 cm) der Filtervariante 1 unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Tabelle 31: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Substrat TS in verschiedenen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im Dezember 2013, BG < 0,050  $\mu\text{g}/\text{l}$

Wirkstoff	Tiefe	Variante 1	Variante 4	Variante 5
CBZ	0 – 10 cm	< 0,050	31,785	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	27,67	< 0,050
CBZ-Epo	0 – 10 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
CBZ-dihy	0 – 10 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	78,635	< 0,050
DIC	0 – 10 cm	< 0,050	30,36	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	26,285	< 0,050
4-Hy-DIC	0 – 10 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
SMX	0 – 10 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ace-SMX	0 – 10 cm	< 0,050	25,285	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	38,165	< 0,050
CIP	0 – 10 cm	< 0,050	28,63	< 0,050
	10 – 20 cm	< 0,050	87,68	< 0,050
EE2	0 – 10 cm	< 0,050	< 0,050	< 0,050
[BG < 25 ng/kg TS]	10 – 20 cm	< 0,050	10,50	< 0,050

Tabelle 32: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in µg/kg Substrat TS in verschiedenen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im September 2014, BG < 0,050 µg/l

Wirkstoff	Tiefe	Variante 1	Variante 4	Variante 5
CBZ	0 – 10 cm	4,59	57,80	3,65
	10 – 20 cm	41,82	34,45	3,15
	30 – 50 cm	9,59	14,65	14,45
CBZ-Epo	0 – 10 cm	26,00	53,00	17,45
	10 – 20 cm	37,07	43,90	14,10
	30 – 50 cm	13,50	21,25	11,75
CBZ-dihy	0 – 10 cm	37,54	33,50	4,15
	10 – 20 cm	21,89	27,65	7,80
	30 – 50 cm	8,645	1,50	6,00
DIC	0 – 10 cm	105,88	31,85	73,60
	10 – 20 cm	81,87	93,85	56,30
	30 – 50 cm	64,02	62,00	15,40
4-Hy-DIC	0 – 10 cm	14,79	97,00	5,60
	10 – 20 cm	12,79	32,40	23,40
	30 – 50 cm	27,86	8,05	14,55
SMX	0 – 10 cm	4,29	33,80	1,80
	10 – 20 cm	4,23	15,00	1,05
	30 – 50 cm	18,33	9,15	1,05
Ace-SMX	0 – 10 cm	11,43	63,65	17,10
	10 – 20 cm	18,69	51,80	13,45
	30 – 50 cm	34,23	24,50	2,60
CIP	0 – 10 cm	14,08	32,45	6,45
	10 – 20 cm	12,92	36,25	4,90
	30 – 50 cm	20,23	20,95	18,60
EE2	0 – 10 cm	0,00	104,65	32,55
	[BG < 25 ng/kg TS] 10 – 20 cm	27,85	57,50	29,50
	30 – 50 cm	41,80	67,95	20,50

### 3.9 Arzneimittelrückstände im Substrat der Filterversuchsanlage (FVA)

Auf der Filterversuchsanlage konnten die jeweiligen Wirkstoffe ebenfalls in unterschiedlichen Substrattiefen verteilt vorgefunden werden. Nach einem Jahr Betriebsdauer fielen die Konzentrationen im Substrat erwartungsgemäß niedriger aus als in den Lysimetern. Wiederum ist das Diclofenac samt Metabolit im Nachweis an vorderster Stelle (Tabelle 33).

Tabelle 33: Arzneiwirkstoffkonzentrationen in µg/kg Substrat TS in verschiedenen Substrattiefen der Filterversuchsanlage im Oktober 2014, BG < 0,050 µg/l

Wirkstoff	Tiefe	Konzentration	Wirkstoff	Tiefe	Konzentration	
CBZ	0 – 10 cm	24,05	SMX	0 – 10 cm	2,73	
	10 – 20 cm	16,65		10 – 20 cm	4,38	
	30 – 50 cm	15,80		30 – 50 cm	4,28	
CBZ-Epo	0 – 10 cm	11,05	Ace-SMX	0 – 10 cm	2,25	
	10 – 20 cm	9,50		10 – 20 cm	1,10	
	30 – 50 cm	7,90		30 – 50 cm	1,30	
CBZ-dihy	0 – 10 cm	13,90	CIP	0 – 10 cm	11,28	
	10 – 20 cm	12,00		10 – 20 cm	16,00	
	30 – 50 cm	14,30		30 – 50 cm	4,70	
DIC	0 – 10 cm	27,28	EE2	0 – 10 cm	27,03	
	10 – 20 cm	30,675		[BG < 25 ng/kg TS]	10 – 20 cm	44,68
	30 – 50 cm	24,68			30 – 50 cm	37,58
4-Hy-DIC	0 – 10 cm	62,75				
	10 – 20 cm	56,05				
	30 – 50 cm	52,20				

### 3.10 Entwicklung der Pflanzen in den Lysimetern; Biomassebildung und Sprosswachstum

In Tabelle 34 ist die oberirdische Biomasseentwicklung (Sprosswachstum) der Lysimeterbepflanzung von 2012 bis 2014 aufgeführt. Besonders imposant ist das Pflanzenwachstum von *Phalaris arundinacea*, während die Spezies *Iris pseudacorus* (nicht aufgeführt) und *Lythrum salicaria* in ihrem Wachstum im Laufe des Versuchs zunehmend unterdrückt wurden. Die ursprünglich mit *Iris* und *Lythrum* bepflanzten Bereiche auf den Filtern wurden zügig von dem sich stark ausbreitenden *Phalaris* überwachsen. Bereits im ersten Versuchsjahr 2012 betrug die geerntete Biomasse von *Iris* lediglich 200 Gramm und ist in der Tabelle daher nicht mit aufgeführt. Auch durch einen verbreiteten Blattlausbefall an den Blättern wurde das üppige und dichte Wachstum von *Phalaris* (maximale Wuchshöhe 200 cm) nicht gebremst. Das Sprosswachstum von *Lythrum* und *Iris* erreichte maximale Höhen von 150 bzw. 90 cm. *Phragmites* zeigte im Vergleich mit *Phalaris* zunächst ein moderates Wachstum (2012), mit allgemein schwach im Wuchs gebliebenen Pflanzen. Mit fortlaufender Versuchsdauer entwickelte sich in den folgenden Jahren 2013 und 2014 ein kräftig ausgebildeter Bestand mit maximalen Wuchshöhen von 250 cm.

Für die Filterversuchsanlage (FVA) wurde die Biomassebildung der Bepflanzung nicht erfasst. Das Einbringen der Pflanzen erfolgte nach Fertigstellung der Anlage im September 2013, so dass bis zur Versuchsauswertung im Herbst 2014 lediglich eine Vegetationsperiode zur Etablierung für die Pflanzen zur Verfügung stand. Da die Pflanzdichte mit 20 Individuen je qm etwas geringer ausfiel (Lysimeter 25), blieb zunächst auch das Wachstum bezüglich

der Wuchsdichte auf der Fläche gegenüber der Lysimeterbepflanzung etwas zurück. Auffällig ist die Tatsache, dass *Iris* und auch *Lythrum* sich auf dem großen Filter gegen *Phalaris* besser behaupten konnten. Insbesondere *Iris* zeigte sich sehr konkurrenzstark und bildete 2014 kräftige Pflanzen aus.

Tabelle 34: ermittelte oberirdische Biomasse der Filtervegetation in den Lysimetervarianten 1 bis 4 von 2012 bis 2014, dargestellt als Frischgewicht und Trockengewicht in Gramm. In Klammern ist der Wassergehalt in % angegeben.

Spezies	Variante 1			Variante 2			Variante 3			Variante 4		
	2012	2013	2014	2012	2013	2014	2012	2013	2014	2012	2013	2014
<i>Phalaris</i>	-	-	-	4759	6539	6680	5806	6792	9279	6688	6899	8200
	-	-	-	1712	2991	2271	2088	3107	3155	2406	3155	2788
	-	-	-	(64)	(54)	(66)	(64)	(54)	(66)	(64)	(54)	(66)
<i>Lythrum</i>	-	-	-	1602	1130	65	1921	1015	118	989	543	220
	-	-	-	777	436	36	932	391	66	480	209	123
	-	-	-	(52)	(61)	(34)	(51)	(61)	(34)	(51)	(61)	(34)
<i>Phragmites</i>	1863	5319	8367	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	779	2387	3681	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(58)	(55)	(56)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3.11 Mykorrhizainfektionen der Filterbepflanzung

#### Lysimeter

In nahezu allen untersuchten Wurzelfragmenten fanden sich Mykorrhizainfektionen (Tabelle 35). Der optimale Entwicklungsverlauf der Mykorrhizaausbildung, wie bereits zum Ende der ersten Versuchsphase beobachtet, hat sich also fortgesetzt. Die Symbiose zwischen Pilzen und Pflanzen ist in den Filtern inzwischen fest etabliert. Bemerkenswert ist zudem die Tatsache, dass sich die Mykorrhizierungen in den Wurzeln der herkömmlichen Schilfbepflanzung (*Phragmites*) ebenfalls weiter manifestiert haben. Die Pflanzen dieser Spezies in Lysimeter 1 wurden ursprünglich nicht mit Mykorrhizainokulum beimpft. Als Ursache dieser Infektionen können daher natürlich verbreitete Mykorrhizapilzsporen (z. B. durch Windverdriftung) angenommen werden.

Tabelle 35: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Lysimetervegetation im Oktober 2014

Spezies	Versuchsvarianten	Beprobte Pflanzen	Mykorrhizierung des Wurzelwerks					
			keine Myk.	bis 5%	5-25%	25-50%	50-75%	75-100%
<i>P. australis</i>	1	A					x	
		B					x	
		C			x			
		D			x			
<i>P. arundinacea</i>	2	A					x	
		B						x
		C					x	
		D					x	
	3	A						x
		B			x			
		C				x		
		D			x			
	4	A			x			
		B				x		
		C			x			
		D						x
<i>L. salicaria</i>	2	A		x				
		B			x			
	3	A				x		
		B					x	
		C				x		
		D				x		
	4	A					x	
		B					x	

Von jeder Versuchsvariante wurden 4 Individuen (A – D) untersucht, je Individuum ist der Mittelwert aus fünf Wurzelsegmenten dargestellt

### Filterversuchsanlage (FVA)

Zur Feststellung von Mykorrhizierungsgraden wurde das Wurzelwerk der Filterbepflanzung vor dem Einbringen der Stauden in den Filter im September 2013 und ein weiteres Mal ein Jahr später im Oktober 2014 stichprobenartig untersucht. Während die Pflanzen im Ausgangszustand in sämtlich untersuchten Wurzelsegmenten keine Mykorrhiza aufwiesen, waren Pilzinfektionen in den Wurzeln nach einem Jahr Wachstum im inokulierten Filtersubstrat weit verbreitet (Tabelle 36). Für alle verwendeten Pflanzenspezies konnte ein zügiger und durchgreifender Entwicklungsverlauf der Mykorrhiza im Milieu des Filtersubstrates nachgewiesen werden. Das gilt auch für die *Iris*-Wurzeln, die allgemein etwas niedrigere Mykorrhizierungsgrade zeigten. Spitzenwerte der Mykorrhizausbildung erreichten Wurzeln von *Lythrum* (max. 75 – 100%).

Tabelle 36: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Filtervegetation (FVA) im Oktober 2014

Spezies	Beprobte Pflanzen	Mykorrhizierung des Wurzelwerks					
		keine Myk.	bis 5%	5-25%	25-50%	50-75%	75-100%
<i>P. arundinacea</i>	A				x		
	B				x		
	C					x	
	D					x	
	E				x		
<i>L. salicaria</i>	A					x	
	B					x	
	C				x		
	D						x
	E						x
<i>I. pseudacorus</i>	A			x			
	B			x			
	C			x			
	D				x		
	E				x		

Von jeder Versuchsvariante wurden 5 Individuen (A – E) untersucht, je Individuum ist der Mittelwert aus fünf Wurzelsegmenten dargestellt

### 3.12 Arzneiwirkstoffe in oberirdischen Pflanzengeweben

Arzneiwirkstoffe ließen sich in allen Pflanzenspezies nachweisen (Tabelle 37), wobei sich die Untersuchungen auf die oberirdischen Sprosssteile beschränkten. Der Spitzenwert mit 167 µg/g T.G. trans10,11 Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin fand sich im Gewebe von *Phalaris*. Zudem fanden sich Carbamazepin-10,11-epoxid und Sulfamethoxazol (insbesondere *Phalaris*) sowie Ciprofloxacin (*Phalaris*, *Lythrum* u. *Phragmites*) in den Pflanzen. Auch verschiedene Tetracycline wurden nachgewiesen (insbesondere *Phalaris* und *Lythrum*). Das Spektrum nachgewiesener Stoffe ist für *Phalaris* besonders breit.

Tabelle 37: ermittelte maximale Wirkstoffkonzentrationen in oberirdischen Pflanzenteilen der Lysimetervegetation (Varianten 1 und 3) in µg/g T.G.

Wirkstoff	<i>Phalaris</i>	<i>Lythrum</i>	<i>Phragmites</i>
CBZ	11,1	9,2	26,2
CBZ-Epo	47,0	7,9	< 0,025
CBZ-dihy	167,0	< 0,025	65,7
DIC	< 5	< 5	< 5
4-Hy-DIC	< 5	< 0,025	< 0,025
SMX	26,0	< 0,025	< 5
Ace-SMX	< 5	9,5	< 5
CIP	46,2	28,5	18,7
EE2	-	-	-
TC	75,5	16,4	24,5
OTC	62,8	30,5	7,7
CTC	6,2	11,7	< 0,025
DC	< 5	< 0,025	< 0,025

### 3.13 Säulenversuch im Labor

Ergänzend zu den Freilanduntersuchungen wurden im Labor Versuchssäulen mit einer hypothetisch errechneten 20jahresfracht von Arzneiwirkstoffen appliziert (Kapitel 2.2.5). Die dotierte Wirkstoffmenge orientierte sich an eine kalkulierte Einsatzdauer der Filter von mindestens 20 Jahren im Normalbetrieb. Im folgenden Abschnitt wurde die ermittelte Schadstofffreisetzung in den Eluaten als prozentualer Quotient der kumulierten Schadstoffmenge in Relation zum aufdotierten Schadstoffeintrag bilanziert.

#### Wirkstoffkonzentrationen in den Eluaten der Versuchssäulen

Im Eluat von Säule 1 (reine Sandsäule) fand sich nahezu die Gesamtmenge der aufdotierten Wirkstoffe wieder. Ausgenommen davon ist allerdings das Ciprofloxacin, welches in keinem der Säuleneluat sicher nachgewiesen wurde (Tabelle 38). Die Substratgemische aus Sand und Pflanzenkohle in den Säulen 2 und 3 bewiesen ihre hohe Rückhaltefähigkeit gegenüber den Wirkstoffen. Bezogen auf die Dotierung wurde für Carbamazepin lediglich eine Gesamtablauffracht von knapp 15 bzw. 6,5 % festgestellt. Für das Diclofenac betrugen die Werte 5 bzw. 2 % der Ausgangsmenge. Vom Sulfamethoxazol wurde gerade noch 3 % der Gesamtmenge im Eluat von Säule 2 wiedergefunden. Metaboliten der Ausgangswirkstoffe wurden in nennenswerten Konzentrationen im Eluat der Säule 1 nachgewiesen.

Tabelle 38: Elution der applizierten Arzneiwirkstoffe aus den Versuchssäulen 1 – 3,  $\Sigma_{total}$  (kumulierte Stoffmenge bei Versuchsende) in  $\mu\text{g}$ , AF (Ablauffracht) in % bezogen auf die Dotierung der Arzneiwirkstoffe

Wirkstoff	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
	$\Sigma_{total}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{total}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{total}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)
CBZ	17983	112,39	2286	14,29	1050	6,56
CBZ-Epo	1257	7,86	17	0,11	0	0,00
CBZ-dihy	829	5,18	0	0,00	0	0,00
DIC	37945	75,89	2493	4,97	1121	2,24
4-Hy-DIC	6832	13,66	0	0,00	0	0,00
SMX	9447	94,47	300	3,00	0	0,00
Ace-SMX	692	6,92	14	0,14	0	0,00
CIP	0	0,00	0	0,00	0	0,00
EE2	6899	86,24	0	0,00	0	0,00

Dotierung (je Säule) in  $\mu\text{g}$ : Diclofenac 50000, Carbamazepin 16000, Sulfamethoxazol 10000, Ciprofloxacin 4000, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol 8  $\mu\text{g}$

Für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol sind die ermittelten Wirkstofffrachten bezogen auf die jeweiligen Versuchsphasen nachstehend aufgeführt (Tabellen 39 - 41). Die Ablauffrachten von Versuchssäule 1 waren anteilig schon während der Dotierung oder im unmittelbaren Anschluss daran (Einfahrphase) hoch. Die Versuchssäulen 2 und 3 zeigten dagegen einen verlangsamten durchtritt, der sich auf die beginnende oder mittlere Betriebsphase konzentrierte. Im letzten Teil der Betriebsphase gingen die Konzentrationen in den Eluaten wieder stark zurück.

Tabelle 39: Carbamazepin im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AF (Ablauftracht) in % der Dotierung

Versuchsphasen	Tage	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 28	2816	17,60	0,00	0,00	2	0,01
Einfahrphase	29 - 57	9870	61,69	0,00	0,00	97	0,61
Betriebsphase (Anfang)	58 - 80	12065	75,41	77	0,48	435	2,72
Betriebsphase (Mitte)	81 - 96	15409	96,31	2286	14,29	1050	6,56
Betriebsphase (Ende)	97 - 116	17983	112,39	2286	14,29	1050	6,56
Dotierung in $\mu\text{g}$		16000		16000		16000	

Tabelle 40: Diclofenac im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AF (Ablauftracht) in % der Dotierung .

Versuchsphasen	Tage	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 28	5837	11,67	33	0,07	68	0,14
Einfahrphase	29 - 57	29597	59,19	329	0,66	412	0,82
Betriebsphase (Anfang)	58 - 80	37612	75,49	495	0,99	517	1,03
Betriebsphase (Mitte)	81 - 96	37748	75,50	1978	3,96	830	1,66
Betriebsphase (Ende)	97 - 116	37945	75,89	2493	4,97	1121	2,24
Dotierung in $\mu\text{g}$		50000		50000		50000	

Tabelle 41: Sulfamethoxazol im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AF (Ablauftracht) in % der Dotierung

Versuchsphasen	Tage	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 28	4072	40,72	0	0	0	0
Einfahrphase	29 - 57	7483	74,83	0	0	0	0
Betriebsphase (Anfang)	58 - 80	8845	88,45	0	0	0	0
Betriebsphase (Mitte)	81 - 96	9237	92,37	300	3,00	0	0
Betriebsphase (Ende)	97 - 116	9447	94,47	300	3,00	0	0
Dotierung in mg		10000		10000		10000	

### Wirkstoffkonzentrationen in den Substraten der Versuchssäulen

Ein Nachweis der applizierten Wirkstoffe bzw. der potenziell entstandenen Metaboliten erfolgte nahezu umfassend für alle Varianten (Tabelle 42). Allerdings blieb das Bild uneinheitlich. Auffällig ist der deutliche Anteil der Abbauprodukte, die sich von einem zügigen Umsatz der Ausgangswirkstoffe herleiten. Tendenziell zeigten die Befunde der Säulen 2 und 3 etwas höhere Gehalte in den tieferen Substratlagen, die aus einem Sand-/Pflanzenkohlegemisch bestehen. Ein Nachweis von Ciprofloxacin im Sand von Variante 1 gelang im Gegensatz zu den anderen Säulen nicht. Die höchsten Konzentrationen fanden sich für Carbamazepin mit 84,00 µg/kg in Säule 2 und Diclofenac mit 71,50 µg/kg bzw. Sulfamethoxazol mit 86,50 µg/kg in Säule 1. Der höchste Wert für das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol fand sich mit 85,00 ng/kg in Säule 2.

Tabelle 42: Nachweis von Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten in verschiedenen Substrattiefen der Säulenvarianten 1 – 3, Konzentrationsangaben in µg/kg T.S, EE2 in ng/kg

Wirkstoff	Säulenvariante 1		Säulenvariante 2			Säulenvariante 3		
	0-30 cm	40-80 cm	0-10 cm	10-40 cm	50-80 cm	0-10 cm	10-40 cm	50-80 cm
CBZ	31,50	19,50	14,00	84,00	41,00	79,00	69,50	15,50
CBZ-Epo	0,00	0,00	0,00	1,50	1,50	21,50	39,00	36,00
CBZ-dihy	0,00	0,00	0,00	1,50	0,50	2,00	0,50	83,50
DIC	71,50	50,50	10,00	28,00	35,00	33,50	37,00	12,50
4-Hy-DIC	19,50	24,00	1,50	34,50	46,50	1,00	49,00	7,00
SMX	36,00	86,50	17,00	48,50	20,00	1,00	10,00	23,50
Ace-SMX	0,00	29,00	2,00	3,50	4,50	5,00	4,00	2,00
CIP	0,00	0,00	1,50	100,50	45,00	14,00	16,00	16,50
EE2	0,00	42,50	1,50	59,00	85,00	8,50	37,00	26,00

Dotierung je Säule in µg: Diclofenac 50000, Carbamazepin 16000, Sulfamethoxazol 10000, Ciprofloxacin 4000, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol 8.  
 Variante 1 = 100% Sand, Variante 2 = 0-10 cm 100% Sand, sonst 15% Pflanzenkohle + 85% Sand,  
 Variante 3 = 0-10 cm 100% Sand, sonst 30% Pflanzenkohle + 70% Sand

## 4. Diskussion

### 4.1 Wasseruntersuchungen

Freilandexperimente mit den Lysimetervarianten und der Filterversuchsanlage.

#### 4.1.1 Gewässertypische Standardparameter

##### 4.1.1.1 Fortsetzung der Lysimeterversuche

###### pH-Wert

Der pH-Wert des Ablaufwassers liegt mit durchschnittlich 6,90 im neutralen Bereich. Durch die Filterpassage wird der pH-Wert in der Regel um 0,2 – 0,3 Einheiten erhöht (Tabelle 7). In Projektphase I war noch ein Anstieg von 0,5 Einheiten zu beobachten. Die geringere Erhöhung des pH-Wertes im Versuchsfortgang (Phase II) resultiert aus einer inzwischen geringeren Auswaschung alkalisch reagierender Einbaumaterialien. Die pH-Werte zwischen neutral bis schwach alkalisch liegen mit ihrer Wasserstoffionenkonzentration im Optimalbereich, die meisten Mikroorganismen zeigen in diesem Bereich ideale Wachstumsraten. Die Wasserqualität der aufnehmenden Gewässer wird nicht nachteilig beeinflusst.

###### Sauerstoffgehalt/ Temperatur

Für Gewässer ist ein ausgeglichener Sauerstoffhaushalt anzustreben, der optimalerweise der temperaturabhängigen Maximalsättigung entspricht. Für Süßwasser beträgt diese unter Normaldruck bei 0°C: 14,6 mg x l<sup>-1</sup>, bei 10°C: 11,3 mg x l<sup>-1</sup> und sinkt bei 20°C: auf 9,1 mg x l<sup>-1</sup>. Der Sauerstoffgehalt nimmt also mit steigender Temperatur ab. **Durch die Filterpassage wird die Wassertemperatur zwischen 3 – 4 Grad Celsius abgesenkt.** Die meisten Wasserorganismen benötigen eine O<sub>2</sub>- Mindestkonzentration zum Leben. Als Grenzwert für das Vorkommen für Fische gilt ein Minimalgehalt an freiem O<sub>2</sub> von 4 mg x l<sup>-1</sup>. Entsprechend ihrer Gewässergüte zeigen Gewässer eine typische Spannweite des Sauerstoffgehalts (Tabelle 43).

Tabelle 43: Beziehung des Sauerstoffgehaltes zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässergüteklasse	I	II	III	IV
O <sub>2</sub> -Gehalt (mg x l <sup>-1</sup> )	>8	>6	>2	<2

**Der Sauerstoffgehalt wird durch die Filterpassage um etwa 4 mg/l erhöht.** Für alle Varianten kann somit eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes in den Abläufen gegenüber dem Zulauf > 100% nachgewiesen werden. Ein gewichtiger Grund für diese Begebenheit liegt darin, dass das oberflächlich infiltrierende Abwasser bei der turbulenten Passage durch die Porenluft des Filterkörpers wiederbelüftet wird [US06], [Wal08]. Bei einem Vergleich der Filtervarianten sind keine auffälligen Unterschiede sichtbar. Ein durch die Vegetation hervorgerufener Anreicherungseffekt kann nicht nachgewiesen werden. Im engen Bezug zur Temperatur wurden im Hochsommermonat August bei hohen Außentemperaturen die niedrigsten Sauerstoffgehalte gemessen.

###### Abfiltrierbare Stoffe

Die abfiltrierbaren Stoffe (AfS) sind ein Maß für ungelöste Sink-, Schweb- und Schwimmstoffe in Wässern. Ihr Gehalt korreliert oft mit der Trübung oder Färbung des Wassers. Sie stellen eine Mischung unterschiedlichster Stoffe dar, wobei im Ablauf des Nachklärbeckens Klärschlammbestandteile den dominierenden Anteil ausmachen dürften. Der Eintrag von Schwebstoffen auf die Filter ist mit etwa 5 mg x l<sup>-1</sup> gering. Demzufolge konnten auch nach mehreren Jahren Filterbetrieb keine Schlammablagerungen (mechanische Ausfiltrierung) auf den Filteroberflächen beobachtet werden. Vermutlich werden solche Ablagerungen mikrobiell zügig zersetzt. Ein niedriger AfS-Gehalt ist für einen

dauerhaften Kolmationsfreien Filterbetrieb vorteilhaft. Allgemein besteht bei Bodenfiltern erst ab  $>100 \text{ mg} \times \text{l}^{-1}$  AFS ein hohes Risiko zur Verblockung des Porensystems [FW03].

In den Abläufen der Filtervarianten sind keine großen Konzentrationsunterschiede bei den AFS festzustellen. Sie liegen bei den bepflanzen Varianten unter  $1 \text{ mg/l}$ , bei der unbepflanzten Variante 5 unter  $2 \text{ mg/l}$ . Die Werte sind aufgrund einer fortschreitenden Auswaschung substratbürtiger Partikel etwas niedriger als in Phase I. Visuell ist das ablaufende Wasser klar, jedoch zeigen die Abläufe der Varianten 1 und 2 eine leichte gelbbraune Färbung, möglicherweise hervorgerufen durch Huminstoffe, die durch adsorptive Vorgänge an der Pflanzenkohle herausgefiltert werden. Den Abläufen der Varianten 3 – 5 fehlten diese leichten Färbungen.

Den Pflanzen kommt durch die Ausbildung dichter Wurzelwerke im Substrat eine gewisse Aufgabe bei der mechanischen Partikelreduktion zu, dafür sprechen die ermittelten Werte der Varianten 2 – 4 mit ihrer speziell eingebrachten Bepflanzung. Entsprechende Tendenzen wurden auch schon in der ersten Versuchsphase beobachtet.

Da organische Belastungen an feinpartikulären Feststoffen gebunden sein können, ist ein effizienter AFS-Rückhalt mit einer hohen stofflichen Entlastung vorteilhaft (BAYLU08a). Zudem sinkt der Gehalt sauerstoffzehrender Stoffe im Wasser.

### TOC

Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC-Wert, total organic carbon) beschreibt als Summenparameter die Belastung eines Gewässers mit organischer Substanz. Da der TOC unabhängig von der Oxidationsstufe die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff direkt bestimmt, ist die TOC-Bestimmung relativ frei von Matrixeinflüssen. Aus Tabelle 44 ist die Beziehung des gelösten Kohlenstoffgehaltes zur Gewässergüte zu entnehmen.

Tabelle 44: Beziehung von TOC zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässergüteklasse	I	II	III	IV
$C_{\text{org.}} \text{ (mg} \times \text{l}^{-1}\text{)}$	1,6	2,3	3,8	9,4

Insbesondere in den Filtervarianten 3 – 5 fällt die Reduktion des TOC durch die Filterpassage sehr deutlich aus (Tabelle 8), wobei eine höhere Beigabe von Pflanzenkohle nochmals eine Verringerung zur Folge hat (Varianten 4 und 5). Die ermittelten Messwerte belegen die bedeutende Rolle der Pflanzenkohle bei der TOC Reduktion. Dies ist umso höher zu bewerten, als dass Filtereluate in der Regel durch Zersetzungsprozesse organischer Substanz in oder auf der Filtermatrix (z. B. Kompostbeigaben, abgestorbene Pflanzenteile, Ablagerungen) einen zusätzlichen TOC Input erfahren [BAYLU08b].

### CSB

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) dient zur Quantifizierung der Abwasserbelastung mit schwer abbaubaren organischen Substanzen, die bei Einleitung in Gewässer den Sauerstoffhaushalt belasten. Er erfasst sowohl biologisch abbaubare als auch biologisch nicht abbaubare organische Stoffe. Daher ist der CSB stets größer als der  $BSB_5$  und das Verhältnis  $BSB_5 : CSB < 1$  [BR90]. Ähnlich wie beim  $BSB_5$  besteht eine Beziehung des CSB-Wertes zum Trophiegrad des Wassers (Tabelle 45).

Tabelle 45: Beziehung des CSB zum Trophiegrad von Stillgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [LAWA98]

<b>Trophie</b>	<b>oligotroph</b>	<b>mesotroph</b>	<b>eutroph</b>	<b>hypertroph</b>
CSB (mg x l <sup>-1</sup> )	1 - 2	8 - 9	20 - 65	
<b>Gewässergüteklasse</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
CSB (mg x l <sup>-1</sup> )	2 - 15	15 - 40	40 - 100	> 100

Die Gewässerqualität der Filterabläufe ist bezüglich der chemischen Sauerstoffzehrung bei allen Filtervarianten gegenüber dem Zulauf deutlich verbessert (Tabelle 8). Ein vergleichbarer Trend konnte bereits in Projektphase I beobachtet werden. Neben einer effektiven CSB-Reduktion, die auf die sehr gute mechanische Filtration während der Filterpassage zurückzuführen sein dürfte, sorgen zusätzlich auch adsorptive Vorgänge an der Pflanzenkohle für eine besonders effiziente CSB-Reduktion. Denn insbesondere bei den Filtervarianten mit 30 % Pflanzenkohle (Varianten 4 und 5) sind die CSB-Gehalte in den Abläufen mit < 15 mg x l<sup>-1</sup> und bezüglich des Trophiegrades mit denen oligotropher Gewässer vergleichbar.

#### **BSB<sub>5</sub>**

Sauerstoff wird als Oxidationsmittel für den Abbau von organischem Material verbraucht. Der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) ist definiert als die Menge Sauerstoff, die im Laufe von n Tagen von Mikroorganismen verbraucht wird, um die in 1 Liter Wasser vorhandenen organischen Stoffe bei 20°C oxidativ abzubauen. Der BSB dient insbesondere als Schmutzstoffparameter und weist auf den Gehalt biochemisch leicht abbaubarer Verbindungen hin. Üblicherweise wird der BSB<sub>5</sub> verwendet, der den Sauerstoffverbrauch durch Mikroorganismen innerhalb von 5 Tagen definiert.

Im Zusammenhang mit dem CSB und dem TOC - Wert ist die organische Verunreinigung des Wassers zu charakterisieren. Tabelle 46 verdeutlicht die Beziehung von BSB<sub>5</sub> zum Trophiegrad von Fließgewässern und Gewässergüteklassen der LAWA. So zeichnen sich nährstoffarme Gewässer durch eine geringe Sauerstoffzehrung aus.

Tabelle 46: Beziehung des BSB<sub>5</sub> zum Trophiegrad von Fließgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98],[LAWA98]

<b>Trophie</b>	<b>oligotroph</b>	<b>mesotroph</b>	<b>eutroph</b>	<b>hypertroph</b>
BSB <sub>5</sub> (mg x l <sup>-1</sup> )	< 3	3 – 5,5	5,5 - 14	> 14
<b>Gewässergüteklasse</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
BSB <sub>5</sub> (mg x l <sup>-1</sup> )	1,1	3,2	9,9	14,2

Durch die Bodenfilterpassage wird der der BSB<sub>5</sub>, wie bereits in der ersten Projektphase geschehen, erheblich reduziert (Tabelle 8). Besonders effizient ist die Entfernung biochemisch oxidierbarer Stoffe in den Filtervarianten 3 – 5 mit Pflanzenkohleausstattung. Der Maximalwert in diesen Varianten liegt bei 1,43 mg/l (Variante 3, Juni 2014). Vermutlich beruht dieser positive Effekt auf den Einfluss der Pflanzenkohle mit ihrer Eigenschaft, organische Bestandteile verstärkt zurückzuhalten. Die mit Pflanzenkohle bestückten Bodenfilter können daher wesentlich zu einer Verbesserung der Gewässerqualität beitragen.

### Stickstoffverbindungen

Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4^+$ ) ist das Endprodukt des Proteinabbaus und gilt als Indikator für eine organische Gewässerbelastung (Tabelle 47). Unter gewässerökologischem Aspekt beruhen die Auswirkungen auf einem pH- und temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem potenziell toxischen Ammoniak ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), wobei Ammoniumgehalte von 0,5 – 1 mg x l<sup>-1</sup> toxisch wirken. In geringerem Maß ist Ammonium für eine eutrophierende Gewässerbelastung verantwortlich. Eine stärkere Gewässerbelastung verursacht die Nitrifikation ( $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ), die mit einem Sauerstoffbedarf von 4,57 g O<sub>2</sub> je Gramm NH<sub>4</sub>-N bei sommerlichen Temperaturen einen Zusammenbruch des Sauerstoffgehaltes im Gewässer bewirken kann. Gut durchlüftete, intakte Gewässer zeichnen sich generell durch höhere Nitrat- als Ammoniumwerte aus [BR90]. Unter reduzierenden Bedingungen kehrt sich dieses Verhältnis um und das Sauerstoffdefizit kann Ammonium-Toxizität hervorrufen. Dies ist bei starker organischer Belastung des Wassers, hohen Wassertemperaturen und insbesondere bei Einstausituationen in Bodenfiltern der Fall.

Tabelle 47: Beziehung von Ammonium und Nitrat zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässer-güteklasse	I	II	III	IV
$\text{NH}_4^+$ (mg x l <sup>-1</sup> )	0,08	0,16	0,9	12,2
$\text{NO}_3^-$ (mg x l <sup>-1</sup> )	1,2	3,0	4,4	2,6

Erwartungsgemäß wird Ammonium von allen Filtervarianten erheblich reduziert. Für Nitrat stellt sich bezüglich der Reduktion ein differenzierteres Bild dar (Tabelle 8). Insbesondere die bepflanzten und mit Pflanzenkohle ausgestatteten Varianten entfernen Nitrat besonders effizient und zuverlässig. Da dies vornehmlich in den Sommermonaten geschieht, liegt hier ein besonders enger Zusammenhang zwischen Vegetationsphase/-wachstum und Aufnahme von Nitrat als essentieller Pflanzennährstoff auf der Hand. Entsprechende Tendenzen wurden schon in Projektphase I beobachtet. Die gegenüber dem Zulauf mehrfach gering erhöhte Ablaufkonzentration der unbepflanzten Variante 5 ist charakteristisch insbesondere für unbepflanzte Bodenfilter. Ursache hierfür ist die mikrobiologische Ammoniumumsetzung, die synchron zur Sorption stattfindet, wobei das dabei gebildete Nitrat verstärkt ausgewaschen wird.

Zwar wird Ammonium anteilig zügig nitrifiziert, aber der überwiegende Teil wird durch Sorption im Filter zwischengespeichert. Durch die nachfolgende mikrobielle Nitrifikation im aeroben Milieu wird die Sorptionskapazität wiederhergestellt, d. h. ein wiederholtes „Trockenfallen“ des Filterkörpers zwischen den Beschickungsphasen ist eine grundlegende Voraussetzung für die Filtergeneration [Woz08], [SW05].

### Phosphat

Der Phosphatgehalt hat für die Gewässerqualität limnischer Ökosysteme eine zentrale Funktion. Phosphat limitiert als aquatischer Minimumfaktor in stehenden und langsam fließenden Gewässern das Wachstum von Phytoplankton und Mikroorganismen. Eine P-Übersorgung hat die schwerwiegende ökologische Konsequenz einer sauerstoffzehrenden Gewässereutrophierung, wodurch viele Wasserorganismen sterben. Die Beziehung zwischen  $\text{PO}_4^{3-}$  Konzentration und Gewässergüteklasse ist in Tabelle 48 dargestellt.

Tabelle 48: Beziehung von Phosphatgehalt zur Gewässergüteklasse der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässergüteklasse	I	II	III	IV
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> P (mg x l <sup>-1</sup> )	0,06	0,2	1	2,5

Die Abläufe der unbepflanzten Variante 5 zeigen Phosphatgehalte, die den Phosphatkonzentrationen der Zuläufe entsprechen oder diese sogar leicht übersteigen (Tabelle 8). Eine erhebliche Reduktion der Phosphatkonzentrationen wird dagegen mit den bepflanzten Varianten erreicht, da das Phosphat als essentieller Nährstoff insbesondere in den Monaten der Vegetationsperiode von der Vegetation aufgenommen wird. Die Ergebnisse der Projektphase I konnten somit für die Folgejahre bestätigt werden. Auch hinsichtlich des Phosphates kann also ein wichtiger Beitrag durch die Filter zur Verbesserung der Gewässerökologie geleistet werden.

### Keimzahlen

In Tabelle 49 ist die Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern aufgeführt. Gegenüber den Zuläufen wurde stets eine erhebliche Reduktion der Keimzahlen gemessen, wobei die ermittelten Werte überwiegend den Werten von mesotrophen Stillgewässern vergleichbar sind. Die Eliminationsleistung betrug im Sommer als auch im Herbst etwa 1 log-Stufe (Tabelle 9 Lysimeter, Tabelle 12 Filterversuchsanlage). Die höchste Reduktion erreichte mit 94% Versuchsvariante 3 während der Untersuchung im Herbst 2014. Somit ließ sich der beobachtete Trend der ersten Versuchsphase bestätigen. Vorliegende Ergebnisse anderer Forschungsarbeiten belegen unterschiedliche Leistungspotenziale zur Keimreduktion. Für die Bodenfilter „Wülfrath“, „Oberelsungen“, „Kleingladenbach“ und „Fulda-Fellenweg“ wird eine Hygienisierung von 1,1 – 2,4/ 0,5 – 1,5 log-Stufen angegeben, für die Filter „Aldorf“ und „Waldangelloch“ eine etwas geringere Keimelimination von 0,15 – 0,8 bzw. 0,44 – 1,3 log-Stufen (zitiert in [Orb09]).

Tabelle 49: Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern (<http://wikipedia.org/wiki/trophiesystem>)

Trophie	oligotroph	mesotroph	eutroph	hypertroph
KbE (n x ml <sup>-1</sup> )	< 10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>

#### 4.1.1.2 Filteranlage im Praxistest; Normalmodus (Phase II)

Die sehr kurze Einfahrphase von zwei Monaten (September, Oktober) hat zunächst Einfluss auf verschiedene Parameter bzw. auf die organische Fracht im Filterablauf (Entfernung mobiler, substratbürtiger Anteile). Im Vergleich zu den Lysimetern sind für in der Fläche größere Filteranlagen „Einfahrzeiten“ bzw. Etablierungsphasen von mindestens 6 bis 12 Monaten empfohlen. Die Vegetation muss sich zunächst entwickeln und den Filter genügend durchwurzeln. In dieser Zeit konsolidiert sich die Substratchemie und -struktur und es bildet sich ein hydraulisches Kontinuum. Zudem kann sich die Bodenmikrobiologie etablieren, die durch die Ausbildung von Biofilmen erheblich zu einer Verbesserung der metabolischen Umsetzung (BSB<sub>5</sub>, Nitrat) führt. Weiter ist zu berücksichtigen, dass die Filterversuchsanlage mit etwa 100 Liter Ablaufwasser beschickt wurde. Die tägliche hydraulische Belastung liegt daher um 20 - 30 % höher als bei der in ihrer Ausstattung vergleichbaren Lysimetervariante 3 (etwa 75 Liter täglich). Als Folge war für verschiedene Parameter eine abgeschwächte Reduzierung zu beobachten (TOC, CSB, BSB<sub>5</sub>).

#### Allgemeine Summenparameter (pH-Wert, O<sub>2</sub>-Gehalt, Temperatur, AFS)

Der Anstieg des pH-Wertes um etwa 0,5 Einheiten während des Durchsickerns ist auf den Einfluss alkalisch wirkender Einbaumaterialien zurückzuführen (Tabelle 10), die bei der Filterpassage des Wassers ausgespült werden. Mit fortschreitender Laufzeit ist mit einer Absenkung des pH-Wertes zu rechnen, da sich dieser Ausspüleffekt mit zunehmender

Betriebsdauer abschwächt. Die Temperatursenkung fällt mit etwa 2,5 °C niedriger aus gegenüber der Vergleichsvariante 3. Grund dafür dürfte die kürzere Verweilzeit des Wassers im Filter aufgrund der höheren hydraulischen Belastung sein. Der Abkühleffekt des Filterkörpers kommt so weniger zur Wirkung. Die Anreicherung des Wassers mit Sauerstoff während der Filterpassage ist mit 4 mg in etwa genauso hoch, wie bei Lysimeter 3. Ein geringerer oder zusätzlicher Belüftungseffekt aufgrund des höheren Wasserdurchflusses in der Filterversuchsanlage war nicht zu beobachten. Bezüglich des Partikelrückhaltes (AfS) erreicht der Bodenfilter eine Reinigungsleistung von 75%. Dies entspricht in etwa dem Leistungsvermögen der Lysimeter in Phase I. Im fortschreitenden Betriebsverlauf (2012 – 2014) hat sich die Fracht abfiltrierbarer Stoffe (Substratpartikel) im Ablauf der Lysimeter weiter reduziert. Entsprechendes ist auch für die Filterversuchsanlage zu erwarten.

### **TOC**

Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ist im Filterablauf deutlich reduziert (ca. 40 %). Die Abnahme der Fracht ist jedoch etwas geringer gegenüber der Vergleichsvariante 3. Ein weiteres Absinken des TOC-Wertes ist mit dem Ende der Einfahrphase zu erwarten, wenn Substratbürtige organische Bestandteile im weiteren Betriebsverlauf aus dem Filterkörper gespült werden (Tabelle 11).

### **CSB**

Im Ablauf der Filterversuchsanlage fällt auch die Reduktion des CSB etwas niedriger aus als im Ablauf der Vergleichsvariante 3. Sie beträgt etwa 50 % oder manchmal auch etwas weniger. Dies steht im Einklang mit der höheren Beaufschlagung des Flächenfilters. Außerdem dürfte zusätzlich die Ausspülung von substratbürtiger Organik aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Etablierung des Filters für höhere Belastungswerte gesorgt haben (Tabelle 11).

### **BSB<sub>5</sub>**

Im Gesamtbild beschreibt der BSB<sub>5</sub> einen uneinheitlichen Verlauf während der Untersuchung (Tabelle 11). In einzelnen Messkampagnen war er im Filterablauf höher als im Filterzulauf. Eine zunehmende Verbesserung der metabolischen Umsetzung ist mit fortschreitender Etablierung der Bodenmikrobiologie zu erwarten, so dass dann auch die organische Belastung abnimmt. Gestützt wird diese Vermutung durch die BSB<sub>5</sub>-Werte der letzten beiden Untersuchungsmonate August und September 2014.

### **Stickstoffverbindungen**

Das aus dem Klärwerksablauf zufließende Ammonium wird durch die Filterpassage sehr effektiv entfernt, vergleichbar der Lysimetervariante 3. Die Werte liegen häufig unterhalb der Nachweisgrenze von 0,015 mg/l. Der überwiegende Teil des Ammoniums wird während der Beschickung zunächst zwischengespeichert, um in den Phasen zwischen den Bewässerungsgängen im aeroben Milieu einer weiteren Nitrifikation zu unterliegen.

Speziell beim Nitrat bedarf es eine längere Einfahrzeit des Filters einhergehend mit einer umfassenden Etablierung der Vegetation im Substratkörper, die zu einer deutlichen Reduzierung der Nitratfracht im Filterablauf führt (Nitrat als wichtiger Nährstoff für Pflanzen). Entsprechendes ist ab April 2014 mit Beginn der ersten eigentlichen Vegetationsperiode nach Erstellung des Filters zu verzeichnen. Zudem sollten mobile organische Bestandteile inzwischen zunehmend ausgespült worden sein. Im Vergleich zu den Vormonaten trägt dies ebenfalls zur Reduktion bei. Im weiteren Filterbetrieb ist daher mit einer weiter abnehmenden Nitratfracht im Filterablauf zu rechnen (siehe Lysimeter Variante 3).

### **Phosphat**

Bis März 2014 war die Phosphatkonzentration im Filterablauf in der Regel höher als im Filterzulauf. Die Zunahme ist auf die Einfahrzeit des Filters bzw. auf die Auswaschung substratbürtiger P-Anteile zurückzuführen. Da Phosphat als wichtiger Nährstoff von den Pflanzen aufgenommen wird, war ab April mit dem Einsetzen des Pflanzenwachstums eine deutliche Reduktion dieser Verbindung zu beobachten. Ab Juli 2014 betrug die Reduktion

schon mehr als 60%. Für die nachfolgenden Herbst-/Wintermonate ist nach dem Einziehen der Vegetation vorübergehend mit einem Anstieg zu rechnen, wie dies beispielsweise bei den bepflanzten Lysimetern im November 2013 der Fall war. Da anorganische Phosphorverbindungen mikrobiell nicht abgebaut werden, ist für das Phosphat-Anion der Anionenaustausch an die Filtermatrix entscheidend. Mit zunehmender Erschöpfung der Adsorptionsplätze besteht die Möglichkeit zur ansteigenden Phosphatauswaschung, wobei letzteres in der Vegetationsperiode durch die Aufnahme durch Pflanzen kompensiert wird.

#### **4.1.1.3 Filteranlage im Hochleistungstest (Phase III)**

Im Dauerhochlastbetrieb mit einer täglichen Beaufschlagung von etwa 200 Liter Wasser je qm waren im Filterablauf erhöhte Werte insbesondere beim Phosphat und auch beim Nitrat zu beobachten (Tabelle 14). Dabei handelt es sich sicherlich um Ausspüleffekte aufgrund der hohen hydraulischen Belastung im Filterkörper. Die Parameter Temperatur, O<sub>2</sub>-Gehalt, TOC, CSB und BSB<sub>5</sub> verhielten sich demgegenüber nicht wesentlich anders als im Normalbetrieb (Phase II). Anteilig sind TOC und CSB in ihrer Reduktion leicht verbessert, da organische substratbürtige Bestandteile im weiteren Filterbetrieb inzwischen ausgespült wurden. Auch der pH-Wert und der AfS-Gehalt im Ablauf haben sich deshalb geringfügig verringert (Tabellen 13, 14). **Im Dauerhochlastmodus bleibt die Reduktionsleistung des Filters für die überwiegende Anzahl der untersuchten Standardparametern somit erhalten.**

### **4.1.2 Arzneimittelrückstände in den Wasserproben**

#### **4.1.2.1 Fortsetzung der Lysimeterversuche**

Ein wesentliches Versuchsergebnis von Projektphase I war ein sehr wirksamer Rückhalt der getesteten Arzneiwirkstoffe einschließlich ihrer Abbauprodukte durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat (Abschlussbericht Phase I). Durch die Fortsetzung des Lysimeterversuches konnte dieser Trend in den sich anschließenden Untersuchungen bestätigt werden (Phase II). Im Vergleich zum Zulauf und den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 zeigen die Abläufe der Filtervarianten 3, 4 und 5 eine sehr gute Abreicherung, so dass von Umweltbehörden vorgeschlagene und diskutierte Qualitätsnormen (ETOX [UBA08]) meistens eingehalten werden konnten.

#### **Carbamazepin**

Im wässrigen Milieu gilt Carbamazepin als persistent, obwohl der log K<sub>OW</sub> von 1,51 als niedrig einzustufen ist. Es wird in konventionellen Kläranlagen weder gut biologisch abgebaut, noch an Klärschlamm adsorbiert [CK04]. Außerdem scheint es eine gute Mobilität zu besitzen. Auf letzteres deuten auch geringe Eliminationsraten des Stoffes während der Uferfiltration hin [TR05]. Diesbezüglich lassen sich die geringen Abreicherungen in den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 mit einem Sandkörper ohne Beigabe von Pflanzenkohle erklären (Tabelle 15). Ist hingegen Pflanzenkohle im Filtersubstrat vorhanden, lassen sich aufgrund von Rückhaltevorgängen an der Pflanzenkohle sehr gute Abreicherungserfolge erzielen (Filtervarianten 3 – 5). Somit wird der Trend aus Projektphase I bestätigt. Der bereits von Umweltbehörden vorgeschlagene Umweltqualitätsnormwert von 0,5 µg/l konnte im Versuchsverlauf der zweiten Phase stets eingehalten werden. Gute Abreicherungseffekte bewirkt die Beigabe von Pflanzenkohle auch gegenüber den bereits erwähnten Metaboliten, wobei deren Eigenschaften zur Polarität bzw. Mobilität im Wasser aufgrund der vorangegangenen chemischen Abbauprozesse noch höher sein dürften.

#### **Carbamazepin-10,11-Epoxid und trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin**

Carbamazepin wird größtenteils in metabolisierter Form aus dem Körper ausgeschieden [LANUV07]. Demzufolge konnten in den entnommenen Zulaufproben regelmäßig beide Metaboliten, neben dem Carbamazepin-10,11-Epoxid insbesondere das trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin, detektiert werden (Tabellen 16, 17). Letzteres besitzt aufgrund seiner deutlich erhöhten Polarität eine geringe Neigung zur Sorption an Sediment.

Zudem wird dieser Metabolit in der aquatischen Umwelt als hoch persistent eingeschätzt [LT05] zitiert in [LANUV07]. Somit erklären sich auch die leichten Befunde dieser Substanz im Ablauf der Filtervariante 3 mit einem 15%igen Pflanzenkohleanteil im Substrat. Bei Verdoppelung der Pflanzenkohlezugabe auf 30% (Varianten 4 und 5) fanden sich allerdings nur noch geringe Spuren im Ablauf. Trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin ist pharmakologisch inaktiv [LANUV07].

### **Sulfamethoxazol**

Wie bereits in Projektphase I beobachtet wurde, zeigen die mit Pflanzenkohle ausgestatteten Filtervarianten 3 - 5 für Sulfamethoxazol einen ausgeprägten Rückhalt (Tabelle 18). Lediglich im August 2014 waren in den Abläufen der Varianten 3 und 4 Kontaminationen feststellbar (jedoch nicht Vergleichsanalytik). Der Arzneiwirkstoff wird im Boden als sehr mobil und außerordentlich persistent beschrieben ([KS05], [DL05], beide zitiert in [LANUV07]). Die geringe Sorptionsneigung beruht auf einen niedrigen  $\log K_{OW}$  von 0,89. Das beobachtete Rückhaltevermögen unter Verwendung von Pflanzenkohle ist daher umso bemerkenswerter. Vor allem bei einem Vergleich mit den Varianten 1 und 2 mit häufigen Konzentrationsnachweisen von Sulfamethoxazol z. T. deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die hohe Persistenz der Muttersubstanz drückt sich auch in einem insgesamt betrachtet geringen bzw. seltenen Nachweis von N4-Acetyl-Sulfamethoxazol sowohl im Zulauf als auch in den Filterabläufen aus (einschl. Filter 1 und 2), (Tabelle 19).

### **Ciprofloxacin**

In konventionellen Kläranlagen wird Ciprofloxacin in der Regel gut eliminiert [LANUV07]. Die ermittelten Ablaufwerte für die Kläranlage Sulingen bestätigen diese Aussage (Tabelle 20). Trotz hoher Eliminationsleistungen in Belebtschlammverfahren mit Werten zwischen 70 – 90 % lässt es sich jedoch nur schwer biologisch abbauen. Dies zeigte sich beispielsweise in verschiedenen Testreinigungsverfahren für Flusswasser zur Aufbereitung von Trinkwasser, wobei Ciprofloxacin unter 13 untersuchten Substanzen am wenigsten umgesetzt wurde [VK07]. In Laborversuchen zeigten Al-Ahmad et al. ([AK99] zitiert in [EM11]) sogar, dass selbst nach 40 Tagen Versuchsdauer Ciprofloxacin durch Abwasserbakterien nicht abgebaut wurde (0% Abbau). Die zitierten Eliminationsleistungen in Kläranlagen dürften demnach überwiegend auf Sorptionsvorgänge beruhen. Ciprofloxacin liegt nach Alder et al. [AH01] in Abwässern mit pH-Werten von 7 bis 8 mit einer positiv geladenen Aminogruppe vor, so dass eine Sorption an negativ geladene Schlammbestandteilen erfolgen kann. Über das Verhalten von Ciprofloxacin in Böden liegen wenige Kenntnisse vor. Denkbar sind jedoch umfassende Sorptionsvorgänge des positiv geladenen Ciprofloxacins an Bestandteilen des Filtersubstrates. Dies erklärt auch den überwiegend guten Rückhalt durch die getesteten Filter. Lediglich im Ablauf von Filtervariante 1 gab es im Juni 2014 einen Nachweis oberhalb der Bestimmungsgrenze.

### **Diclofenac und 4'-Hydroxydiclofenac**

Mit einem  $\log K_{OW}$  von 4,02 – 4,51 ist Diclofenac als sehr lipophil anzusehen. Allerdings ist das Sorptionsverhalten wesentlich vom pH-Wert abhängig. Während im sauren Milieu eine starke Sorptionsneigung besteht, ist der Stoff in neutralen bis basischen Böden bzw. Substraten mobil und daher auch für den Abbau leichter verfügbar. Als neutral bis schwach basisch mit pH-Werten bis etwa 7,4 sind auch die Eluate der Bodenfilter einzustufen. Die zum Teil hohen Wirkstoffkonzentrationen in den Abläufen von Filter 1 und 2 sind daher gut nachzuvollziehen (Tabelle 21). Für die Filtervarianten 3 – 5 blieben die Befunde der extern durchgeführten Referenzmessungen in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Dem gegenüber stehen geringe Nachweise durch die intern im UFT durchgeführte Analytik. Anteilig können möglicherweise durch Verunreinigungen hervorgerufene Begleitkontaminationen zu Matrixeffekten bzw. zu erhöhten Signalen und damit zu überhöhten Befunden geführt haben. Trotz Milieubedingungen im Filtersubstrat, die normalerweise eine gute Mobilität beim Diclofenac bewirken, konnte durch die Beigabe von Pflanzenkohle ein Durchsickern stark unterbunden werden.

Die Metabolisierung der als schwer abbaubar geltenden Muttersubstanz zu 4'-Hydroxydiclofenac stellt eine oxidative Umwandlung dar, die zu einer deutlich polareren und wasserlöslicheren Substanz führt. Diese entsteht als Hauptmetabolit von Diclofenac mit einem Anteil von etwa 40%. Durch die Hydroxylierung sollte die Neigung zur Substratsorption wohl abnehmen. Trotzdem können insbesondere die Filtervarianten mit Pflanzenkohleausstattung auch für dieses Abbauprodukt durch Rückhalteprozesse entscheidende Abreicherungsseffekte mit Befunden stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l erbringen (Tabelle 22). Somit wird der beobachtete Trend aus Projektphase I betätigt, wobei in dieser Projektphase ein vergleichbares Verhalten auch für den Metabolit 5-Hydroxydiclofenac aufgezeigt wurde, der für die Phasen II und III kommerziell leider nicht mehr zur Verfügung stand.

### **17- $\alpha$ -Ethinylestradiol**

Für das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol konnten die Bestimmungsgrenzen mittlerweile auf 0,0001 µg/l bzw. 0,00005 µg/l (extern vorgenommene Referenzanalytik) weiter herabgesetzt werden. Im Klärwerksablauf (Filterzulauf) waren nur sehr selten Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenzen (Maximalkonzentration bis 0,0005 µg/l) nachweisbar. Bei den Filterabläufen blieben die Befunde stets unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Die Angaben zur biologischen Abbaubarkeit von 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol in der Literatur sind widersprüchlich. Mehrheitlich werden aber gute Eliminationsraten zwischen 50 – 90% in mechanisch/biologischen Reinigungsverfahren genannt [LANUV07]. Das Hormon hat einen vergleichsweise hohen log  $K_{OW}$  von 3,9 [vG05], ist damit eher lipophil und neigt daher zu einer Sorption an Partikel. Ein durchgreifender Rückhalt mittels geeigneter Filtersubstrate ist daher gut vorstellbar.

#### **4.1.2.2 Filteranlage im Praxistest; Normalmodus (Phase II)**

Die über einen Zeitraum von 12 Monaten im Praxistest untersuchte Filterversuchsanlage entspricht in ihrem Substrataufbau der Lysimetervariante 3 (Abbildung 8). Da die Pflanzenkohle einen bedeutenden Teil der Investitionskosten einer Filteranlage ausmacht, wurde unter Berücksichtigung kostenminimierender Möglichkeiten bei Bewahrung der Reinigungseffizienz ein Pflanzenkohleanteil im Substrat von 15 Prozent (anstelle von 30 Prozent) für diesen Test favorisiert. Dies erfolgte mit dem Aspekt des praktischen Anwendungsbezugs zukünftiger Anlagen. Mit einer täglichen Wasserspende von ca. 100 Litern je Quadratmeter war die Beschickung bzw. hydraulische Belastung der Filterversuchsanlage gegenüber der Lysimetervariante 3 um 20 – 30% höher. Hierdurch sollte demonstriert werden, dass auch bei stärkerer Beaufschlagung eine umfassende Funktionstüchtigkeit des Filters weiterhin gegeben ist. Es ist in dieser Untersuchung zu berücksichtigen, dass Bodenfilter für das Erreichen ihrer vollen Leistungsfähigkeit eine längere Etablierungsphase benötigen. Angaben hierfür schwanken zwischen einem halben Jahr [LFU02] bis zu einer kompletten Vegetationsperiode [DWA-M 178]. In dieser Zeit konsolidieren sich Substratchemie und -struktur. Außerdem etabliert sich eine Bodenmikrobiozönose (mikrobieller Abbau) und es erfolgt die tiefreichende Durchwurzelung der Substrate. Der hier untersuchte Bodenfilter ging aufgrund eines straffen Arbeitsprogramms bereits nach einer sehr kurzen Einfahrzeit von zwei Monaten in den Praxisbetrieb. Die Pflanzen waren noch nicht etabliert und konnten somit zunächst nur geringen Einfluss auf die Wirkstoffe ausüben.

Die Reduktion von Carbamazepin konnte über den gesamten Versuchszeitraum beobachtet werden. Ausgenommen davon ist die Probennahme Juni 2014 mit einer ermittelten Konzentration von 1,30 µg/l, wobei durch die extern durchgeführte Vergleichsanalytik 0,18 µg/l gemessen wurde. Möglicherweise führten Begleitkontaminationen zu einem Mehrbefund (Tabelle 23). Der diskutierte UQN für Carbamazepin beträgt 0,5 µg/l. Carbamazepin-10-11-epoxid blieb im Ablauf stets unterhalb oder in wenigen Fällen nahe der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin wurde dagegen zunächst regelmäßig, wenn auch in reduzierter Konzentration, im Filterablauf detektiert. Es besitzt aufgrund seiner Polarität eine geringe Neigung zur Sorption an Sediment bzw. Filtersubstrat.

Eine erhöhte hydraulische Belastung dürfte hier den Durchtritt verstärkt haben. Erst in den letzten Monaten der Untersuchungen ließ sich das Dihydroxy-Carbamazepin nicht mehr oberhalb der Bestimmungsgrenze quantifizieren, wobei bereits die Konzentrationen im Zulauf niedrig waren.

Sulfamethoxazol wurde durch den Filter ebenfalls deutlich reduziert (Tabelle 24). Die Konzentrationen blieben im Ablauf mit einer Ausnahme stets unterhalb des UQN von 0,15 µg/l (Dez. 2013 0,158 µg/l). In den Wintermonaten waren die Konzentrationen sowohl im Zu- als auch im Ablauf in der Regel etwas höher als in den Sommermonaten, möglicherweise aufgrund von saisonalen Einflüssen. N4-Acetyl-SMX blieb über den gesamten Versuchszeitraum sowohl im Zulauf (ausgenommen Juni 2014) als auch im Ablauf unauffällig < 0,025 µg/l. Die Konzentrationen von Ciprofloxacin blieben im Filterablauf stets unter der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Somit wurde diese Substanz wirksam reduziert. Die Neigung zur Sorption am Substrat wurde bereits diskutiert.

Im Filterzulauf waren anteilig erhebliche Konzentrationen des Wirkstoffes Diclofenac enthalten (> 10 µg/l). Durch die Filterpassage wurde die Fracht erheblich reduziert, häufig um mehr als 90% (25). Die Konzentrationen blieben aber etwas oberhalb des angestrebten UQN von 0,1 µg/l. Auch der Metabolit 4-Hydroxy-Diclofenac erfuhr eine deutliche Reduktion. In den Sommermonaten blieben die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Möglicherweise machte sich hier ebenfalls ein saisonaler Effekt bemerkbar. Das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol ließ sich wiederum kaum nachweisen (s. o.).

#### **4.1.2.3 Kurzzeitiger Hochlastbetrieb**

Die kurzzeitigen Hochlastbeschickungen belegen einen guten Stoffrückhalt der Filterversuchsanlage auch bei hoher Stossbelastung (Tabelle 26). Eine Remobilisierung der Arzneirückstände aus dem Filtersubstrat wurde nicht beobachtet. Lediglich beim Diclofenac zeigte sich im Zweiten Hochlastversuch (August 2014) mit 0,745 µg/l eine geringe Kontamination im Ablauf. Bereits in Projektphase I wurden Hochlastversuche mit den Lysimetervarianten durchgeführt, wobei die Varianten 3 - 5 mit Pflanzenkohleausstattung einen sehr guten Rückhalt zeigten. Auch unter dem Einfluss eines schnellen Volumenstroms einer großen Wassermenge halten Bodenfilter mit Pflanzenkohle die untersuchten Arzneimittlrückstände zurück.

#### **4.1.2.4 Phase III, sechs Monate im Dauerhochlastbetrieb**

Im Dauerhochleistungsmodus wurde die Filterversuchsanlage 6 Monate täglich mit etwa 200 Liter Klärwerksablauf je qm Fläche beaufschlagt. Die Wasserspende wurde gegenüber dem Normalmodus (Phase II) verdoppelt und dabei in drei Gaben gleichmäßig über den Tag verteilt beaufschlagt. Während der Filter im kurzzeitigen Hochlastmodus seine Rückhalteeigenschaften weitgehend beibehält (s. o.), ist ein wirksamer Rückhalt für verschiedene Wirkstoffe im Dauerhochleistungsmodus nicht mehr gegeben (Tabellen 27 - 30). Der Filter verliert unter diesen Bedingungen seine Eigenschaften zur umfassenden Reinigung. Die Funktion der Pflanzenkohle als wasserhaltendes Element ist eingeschränkt. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass auch bei extremer Zufuhr von Wasser und bei lange anhaltendem hydraulischen Stress eine Remobilisierung der untersuchten Substanzen aus dem Substrat nicht einsetzt.

Für Carbamazepin und Carbamazepin-10,11-epoxid ist das Rückhaltevermögen im Vergleich zum Normalmodus deutlich herabgesetzt. Allerdings sind die Konzentrationen im Ablauf niedriger als im Zulauf. Entsprechendes gilt auch für Diclofenac, 4'-Hydroxydiclofenac und Ciprofloxacin. Weiterhin hoch bleibt die Reinigungsleistung für Sulfamethoxazol und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol. Meistens blieben die Nachweise in den Abläufen unterhalb der Bestimmungsgrenzen von 0,025 µg/l. Das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol fand sich vereinzelt im Zulauf mit einer Maximalkonzentration von 0,0003 µg/l. Im Filterablauf blieben die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0001 µg/l. Die untersuchte Gruppe der Tetracycline beinhaltete die Wirkstoffe Tetracyclin, Oxytetracyclin, Chlortetracyclin und Doxycyclin. Nachgewiesene Kontaminationen befanden sich überwiegend im Zulauf und

betrafen insbesondere das Tetracyclin (max. 1,00 µg/l) und auch das Oxytetracyclin. Im Filterablauf blieben die Konzentrationen für diese Wirkstoffgruppe meistens unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l. Der Filter hat im Hochleistungsmodus also ein gutes Rückhaltevermögen für diese Substanzen. Ein Vergleich mit der Reinigungseffizienz für Tetracycline im Normalmodus ist nicht möglich, da diese Wirkstoffgruppe in Projektphase II noch nicht berücksichtigt wurde.

#### **4.2 Substratuntersuchungen in den Bodenfiltern**

Die Ergebnisse zu den Substratuntersuchungen in den Lysimetern und der Versuchsfilteranlage werden im Kontext mit den Säulenversuchen (Dotierungsversuch) diskutiert (Abschnitt 4.7).

#### **4.3 Wachstum der Filterbepflanzung**

In den Lysimetern mit Mischvegetation (Varianten 2, 3 und 4) setzte sich in den Vegetationsperioden von 2012 – 2014 besonders *Phalaris arundinacea* im Wachstum durch (Tabelle 34), während die Spezies *Iris pseudacorus* und *Lythrum salicaria* in ihrem Wachstum im Laufe des Versuchs zunehmend unterdrückt bzw. von den Lysimetern verdrängt wurden. Die ursprünglich mit *Iris* und *Lythrum* bepflanzten Bereiche wurden zügig von dem sich stark ausbreitenden *Phalaris* überwachsen. Bereits im ersten Versuchsjahr 2012 betrug die geerntete Biomasse von *Iris* lediglich 200 Gramm. Ein Jahr später war diese Spezies von den Lysimetern gänzlich verschwunden. Unter den gegebenen sickernassen Bedingungen bei stetiger Wasserzufuhr (ohne andauernde Überstauung) und reichlicher Versorgung mit Nährstoffen (Nitrat, Phosphat) ist *Phalaris* somit besonders konkurrenzstark und letztendlich als dominierend anzusehen. Auf der Filterversuchsanlage trat *Phalaris* dagegen weniger dominierend in Erscheinung, unter Berücksichtigung der kürzeren Filterlaufzeit bzw. Versuchsdauer bis Ende 2014 (Phase II). *Iris* konnte sich hier gut behaupten und musste keine Verluste in der Flächenausdehnung hinnehmen. Der Trend eines fördernden Einflusses durch Pflanzenkohle auf das Wachstum von Pflanzen hat sich in der zweiten Versuchsphase fortgesetzt (*Phalaris*). Entwickelte sich *Phalaris* 2012 besonders gut in Variante 4 mit 30 Volumenprozent Pflanzenkohlezugabe, war dies 2014 allerdings für Variante 3 mit 15 % der Fall.

Nach überstandenen Anlaufschwierigkeiten verstärkte sich das Pflanzenwachstum von *Phragmites* auf der Lysimetervariante 1 im Laufe der Zeit erheblich. Am Ende der Vegetationsperiode des dritten Versuchsjahres (2014) konnte diese Spezies bezüglich ihrer oberirdischen Biomassebildung zu *Phalaris* aufschließen. Hier bestätigen sich Beobachtungen früherer Filterprojekte, bei denen sich zeigte, dass sich *Phragmites* auf Bodenfilter langsamer etabliert [DH07], [DH11].

Nitrat und Phosphat sind dringend für das Pflanzenwachstum benötigte Nähstoffe und werden daher in erheblichem Mengen von den Wurzeln aus dem Sickerwasser aufgenommen bzw. entfernt. Bodenfilter tragen mit ihrer Bepflanzung daher maßgeblich zu einer Verringerung der Nährstoffgehalte bzw. einer Verbesserung der ökologischen Bedingungen in den Vorflutern bei.

#### **4.4 Entwicklung der Mykorrhiza**

Die hohen Kolonisierungsraten durch Mykorrhizapilze in den Wurzeln der Filtervegetation konnten in der zweiten Projektphase für die untersuchten Lysimetervarianten 2 und 4 bestätigt werden. Auch die Pflanzenwurzeln der Filterversuchsanlage waren schon nach einem Jahr umfassend von Mykorrhizapilzen besiedelt. Die Ergebnisse belegen eine umfassende Etablierung in den Substratkörpern der Filter (Tabellen 35, 36). Mit den extremen Lebensbedingungen im Filterkörper kommen die Mykorrhizapilze somit gut zurecht. Die durch die ständige Beaufschlagung mit Wasser aus dem Ablauf des Nachklärbeckens vorgegebenen Feuchtebedingungen, verbunden mit einem stetigen Eintrag von verschiedenen Nährstoffen und potenziell schädlich wirkenden Arzneiwirkstoffen, sind

einer durchgreifenden Ausbildung von Mykorrhiza nicht hinderlich. Ein ausgeprägtes Toleranzverhalten der Mykorrhiza gegenüber einer breiten Palette von strassenspezifischen Schad- und Nährstoffen konnte bereits in früheren Bodenfilterprojekten belegt werden [DH07],[Jak10],[DH11]. Insgesamt deuten die aus dem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse auf ein robustes Verhalten der Mykorrhizapilze gegenüber den ungünstigen Lebensbedingungen im Filter hin. Bemerkenswert sind die Mykorrhizapilzinfektionen in den Wurzeln von *Phragmites australis* in Anbetracht der Tatsache, dass diese Pflanzenspezies beim Bau der Anlage nicht mit Mykorrhizapilzsporen inokuliert wurden. Die bereits im ersten Projektteil beobachteten Mykorrhizierungen haben sich im Laufe der zweiten Phase in den Wurzeln von *Phragmites* weiter ausgebreitet und sich zunehmend etabliert. Die Besiedlung wurde vermutlich durch natürliche Verbreitungsmechanismen für Pilzsporen (z. B. Windverbreitung) ermöglicht. Allerdings bleibt festzustellen, dass *Phragmites* nur verhältnismäßig wenig Feinwurzelwerk ausbildet (typischer Bereich der Mykorrhizierungen) und damit vermutlich eine geringere Aktivität der Pilzhyphen im Substrat einhergeht. Insbesondere die Feinwurzelwerke sind jedoch einer feinmaschigen Besiedlung des Substrates mit externen Pilzhyphen (Hyphen außerhalb der Wurzeln) sehr dienlich. Große Anteile der unterirdischen Schilfvegetation werden dagegen von dem weit in die Tiefe vordringenden Rhizomsystem gebildet, welches allerdings nicht mykorrhiziert wird.

Rückblickend betrachtet hat die gezielt vorgenommene Beimpfung der Pflanzen in den Varianten 2 und 4 mit Mykorrhizapilzinokulum den Infektionsvorgang erheblich beschleunigt (Zugabe von Mykorrhizasubstrat bei der Filteranlage als Starthilfe). Zudem bieten vor allem die besonders kräftig bei *Lythrum*, *Iris* und *Phalaris* ausgeprägten Feinwurzelwerke den für Mykorrhizapilze notwendigen Besiedlungsraum.

Wie bereits bei der Auswertung der ersten Projektphase festgestellt, wurden Auswirkungen auf die Mykorrhizierungsraten durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat nicht beobachtet. Auffällige Unterschiede hinsichtlich der Mykorrhizabildung in den Wurzeln waren nicht zu erkennen (vergl. Varianten 2 und 4). Durch verschiedene Untersuchungen ist jedoch belegt, dass die partikuläre Pflanzenkohle mit ihren zahlreichen Poren selbst als Lebensraum für Pilzhyphen dient (siehe Kapitel 1.5) und somit zur Verbreitung der Pilze im Substrat beitragen kann.

#### **4.5 Arzneiwirkstoffe in Pflanzengeweben; Reinigungsbeitrag durch Schadstoffaufnahme**

In den untersuchten Pflanzenspezies *Phalaris*, *Lythrum* u. *Phragmites* fanden sich Arzneiwirkstoffe in den oberirdischen Pflanzenteilen. Dies betrifft sowohl die Ausgangswirkstoffe als auch deren Metabolite (Tabelle 37). Tendenziell ließen sich in den Geweben von *Phalaris* die höchsten Konzentrationen finden (trans10,11-Dihydroxy-10,11-dihydr carbamazepin 167 µg/g Ts, Ciprofloxacin 46,2 µg/g Ts, Tetracyclin 75,5 mg/g Ts, Oxyteracyclin 62,8 µg/g Ts). Auch das Stoffspektrum an nachgewiesenen Stoffen ist für diese Spezies am breitesten. Möglicherweise korrelieren diese Beobachtungen mit der Eigenschaft dieses Grases, besonders dichte bis in etwa 40 Zentimeter tief ins Substrat vordringende Feinwurzelteppiche auszubilden, die hauptsächlich für die Wasser- und Stoffaufnahme zuständig sind und den Filterkörper sehr engmaschig durchwachsen. Einschlägige Literatur zum Aufnahme- und Metabolisierungsverhalten von Pflanzen gegenüber Arzneiwirkstoffen stehen bisher nur sehr begrenzt zur Verfügung. So unterliegt Diclofenac nach Aufnahme ins Gewebe einer zügigen Metabolisierung zum 4-Hydroxy-Diclofenac, wobei letzteres anschließend an das pflanzeigene Glucopyranosid konjugiert [HS12]. Dieser für Pflanzen typische Stoffwechselweg könnte auch die Ursache dafür sein, dass Diclofenac und 4-Hydroxy-Diclofenac in den hier durchgeführten Untersuchungen in nur geringem Ausmaß in den Pflanzengeweben detektiert wurden. Allerdings ist Diclofenac mit einem log KOW von 4,02 – 4,51 sehr lipophil, besitzt daher eher die Eigenschaft an organischen Bestandteilen des Filtersubstrates zu binden als von Pflanzen aufgenommen zu werden. Folglich wäre es für Pflanzen unter diesen Umständen schwer verfügbar. In *Typha* ssp. (Rohrkolben) fand sich nach Exposition mit Carbamazepin das Abbauprodukt trans10,11-Dihydroxy-10,11-dihydr carbamazepin [DP11]. Auch diesbezüglich zeigt sich eine

interessante Parallele zu den hier vorliegenden Ergebnissen, die einen deutlichen Nachweis dieses Metaboliten in *Phalaris* und *Phragmites* belegen. In verschiedenen Nutzpflanzen fanden sich zudem verschiedene Antibiotika, u. a. Tetracycline [Sch08]. In den Blättern von Feldsalat wurden für Chlortetracyclin maximale Konzentrationen von 18,9 µg/g Frischgewicht, für Wurzeln 133 µg/g gemessen. Auch der Metabolit Isochlortetracyclin wurde detektiert. Für die untersuchte Filtervegetation wurden Maximalkonzentrationen von 75,5 µg/g Tetracyclin und 62,8 µg/g Oxytetracyclin Ts gefunden. Generell scheinen die aufgenommenen Stoffe einem zügigen Metabolismus innerhalb der Pflanzen zu unterliegen. Wobei die Abbauprodukte zum Teil auch Verwendung für den Aufbau der Pflanzenmatrix finden können. Denkbar ist beispielsweise ein Einbau verschiedener Abbauprodukte in die Zellwandbestandteile der Pflanzen. Da die für den Filter verwendeten Pflanzenspezies im Herbst oberirdisch absterben bzw. einziehen und unterirdisch überleben ist die Möglichkeit zur Akkumulation von Arzneirückständen in den Sprossanteilen über einen mehrjährigen Zeitraum nicht gegeben. Dies steht im Einklang mit der im Vordergrund stehenden Absicht, Stoffe im Filtersubstrat in erster Linie durch Rhizosphärendegradation und weniger durch Phytoextraktion zu eliminieren. Verschiedene mit der Rhizosphärendegradation in Verbindung stehende Prozesse werden im nachfolgenden Kapitel kurz erläutert.

#### **4.6 Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Degradation im Boden**

Mykorrhizierte Pflanzen nehmen auf vielfältige Weise am Schadstoffabbau im Boden teil. Im Wesentlichen beruht die Degradation von Schadstoffen, die dann insbesondere im Rhizosphärenraum erfolgt, entweder direkt auf der Ausscheidung extrazellulär wirksamer Enzyme oder indirekt auf der positiven Beeinflussung der Mikroflora, die entscheidend am Abbau beteiligt ist. Besonders effektiv wirken hierbei die positiven Einflüsse der Pilzsymbionten auf die Physiologie der Wirtspflanzen (v. a. effiziente Versorgung mit Nährstoffen, Schutz vor Pathogenen, Verbesserung der Vitalität), die in einer vermehrten Abgabe von Exsudaten und abbauenden Enzymen in den Wurzelraum resultieren. Wurzelraum- oder Rhizosphäreneffekte ergeben sich insbesondere im Bereich der oberflächennahen Feinwurzelanteile. Diesbezüglich dürften vor allem *Phalaris*, *Lythrum* und *Iris*, mit der Neigung zur Ausbildung kräftiger, oberflächennaher Wurzelteppiche- bzw. Wurzelfilze mit hohem Mykorrhizaanteil, dem Rhizosphärenabbau förderlich sein. Schließlich ließen sich höhere Arzneimittelrückständen im Substrat der bepflanzten Lysimeter nachweisen (Tabellen 31, 32). Eben diese, durch sehr dichte Durchwurzelung und von hoher mikrobieller Aktivität geprägte und in der Regel auch von Seiten der besonders gestalteten Wurzeln gut mit Luft versorgte oberflächennahe Schicht, dient als Ort der Abbauprozesse. Darüber hinaus forcieren Mykorrhizapilze die Aufnahme organischer Schadstoffe im Boden über ihr engmaschig und weiträumig ausgebildetes externes Hyphengeflecht auch außerhalb des unmittelbaren Rhizosphärenbereiches. Entsprechendes konnten beispielsweise Gao et al. [GH10] für verschiedene PAK nachweisen. Den Pflanzenwurzeln gleich, geben auch Pilze über ihre Hyphenoberfläche von schadstoffabbauenden Mikroorganismen verwertbare Exsudate an ihre Umgebung ab [FT07].

#### **4.7 Dotierungsversuche mit Laborsäulen, Untersuchungen zum Sorptionsvermögen der Substrate**

In der zweiten Projektphase erfolgte die Fortsetzung der Dotierung der Laborsäulen mit den fünf Ausgangswirkstoffen Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol. Die Berechnungen der aufdotierten Stoffmengen bezogen sich auf ermittelte Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Sulingen und entsprechen einer 20Jahresfracht (Phase I 10Jahresfracht). Die Mengen der jeweils applizierten Stoffe orientierten sich an eine angenommene Lebensdauer der Filter von mindestens 20 Jahren. Metaboliten wurden nicht dotiert. Dennoch erfolgten z. T. erhebliche Nachweise der Abbauprodukte sowohl in den Eluaten (Tabelle 38) als auch in den Substraten der Säulen und belegen Abbauprozesse, die während der Versuchsdauer von 116 Tagen in den Säulen

stattgefunden haben müssen. Zu den Abbauvorgängen bei den Stoffen im Substrat der Filter wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Die sehr hohe Dotierung der Wirkstoffe in 5 gleichen Chargen innerhalb von 2 Wochen wirkte sich unterschiedlich auf die Säulen aus. Die reine Sandsäule (Variante 1) konnte die Arzneiwirkstoffe mit Ausnahme von Ciprofloxacin nicht wirksam zurückhalten. Die Wirkstoffe wurden nahezu vollständig in den gesammelten Eluaten wiedergefunden (Tabelle 38). Anteilig liegt die detektierte Ablaufracht der jeweiligen Wirkstoffe in der Summe über 100% (einschließlich Metaboliten). Als Grund ist hier insbesondere die Erfassung von Begleitkontaminationen während der Analyse zu erwähnen. Eine sehr hohe Sorptionseigenschaft gegenüber den Arzneiwirkstoffen zeigte die Pflanzenkohle. Die Zugabe von 30 % Pflanzenkohle erwies sich bei der Reinigungseffizienz etwas besser als 15 % Pflanzenkohle im Substrat, wobei mit letzterer Variante (Säule 2) ebenfalls gute Rückhalteergebnisse erzielt wurden.

### **Arzneimittelrückstände in den Filtersubstraten**

Sichere analytische Verfahren zum Nachweis von Arzneimittelrückständen in Feststoffen und Böden liegen im Allgemeinen bisher kaum vor. Die eigenen Erfahrungen offenbaren weiterhin Schwierigkeiten insbesondere bei der Extraktion der Analyten aus den Filtersubstraten (v. a. Ciprofloxacin), obwohl die angewendeten Methoden gegenüber der ersten Projektphase inzwischen deutlich verbessert wurden. (siehe Methodenteil). Aufgrund dieser Gegebenheiten bleibt für die Säulenversuche eine zuverlässige Bilanzierung zum Verbleib der dotierten Wirkstoffe im Gesamtkontext unter Einbeziehung sowohl der Substrate als auch der Eluate nur eingeschränkt möglich. Demnach korrelieren die vermehrten Nachweise der Arzneirückstände in den Substraten der Pflanzenkohlevarianten mit den Ergebnissen der Eluatuntersuchungen. Letztere belegen ein hervorragendes Rückhaltevermögen dieser Varianten für die getesteten Arzneiwirkstoffe. Selbst eine innerhalb von 14 Tagen aufdotierte 20Jahresfracht im Säulenversuch wurde durch die Pflanzenkohle in hohem Maße zurückgehalten (Tabelle 38). Die Substratuntersuchungen ermöglichen eine Reihe weiterer interessanter Beobachtungen, die nun erwähnt und kurz diskutiert werden sollen.

Sowohl in den Eluaten als auch in den Substraten der Bodensäulen fanden sich Metaboliten von Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol (Carbamazepin-10,11-epoxid, trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin, 4' Hydroxydiclofenac und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol) obwohl ursprünglich ausschließlich ihre Ausgangswirkstoffe auf die Säulen gegeben wurden. Entsprechendes wurde bereits im Säulenversuch der ersten Projektphase beobachtet. Demnach haben während der Versuchsphase durchgehend Abbauprozesse stattgefunden, auch wenn beispielsweise Sulfamethoxazol im Boden als äußerst persistent beschrieben wird [KS05], [DL05] beide zitiert aus [LANUV07]. Betrachtet man die Ergebnisse der Substratbeprobung in den Lysimetern vom 17.09.2014 (Tabelle 32), so zeigt sich, dass aus den Substraten der bepflanzt Varianten 1 und 4 im Vergleich zur unbepflanzten Variante 5 deutlich mehr Wirkstoffe und deren Metaboliten zu extrahieren waren. Die Stoffe sind daher vermutlich weniger an Substratpartikel sorbiert oder leichter von diesen zu lösen. Ein wesentlicher Grund dafür sind möglicherweise verschiedene Einflüsse der Vegetation im Rhizosphärenbereich des Feinwurzelsystems der Filterpflanzen. Zu nennen sind hier insbesondere ein fördernder Einfluss auf mikrobielle Aktivitäten der Bakterien und Pilze seitens der Pflanzen einhergehend mit vermehrten Degradationsprozessen bei den besser verfügbaren Arzneirückständen. Auf die Rolle der Pflanzen beim Schadstoffabbau im Boden wurde bereits in Kapitel 4.6 näher eingegangen. Eine Voraussetzung für durchgreifende Rhizosphärenprozesse ist eine gute Etablierung der Pflanzen im Filterkörper bzw. eine gute Durchwurzelung des Substrates, die wiederum wesentlich von der Stand- bzw. Laufzeit des Filters abhängt. In der Filterversuchsanlage war die Durchwurzelung aufgrund der kürzeren Laufzeit schwächer ausgeprägt als in den Lysimetern. Möglicherweise besteht hier aufgrund der kürzeren Laufzeit im Vergleich zu den Lysimetern eine Beziehung zwischen geringerer

Durchwurzelung/weniger Rhizosphärenprozesse und niedrigeren Gehalten von Arzneimittelrückständen/geringere mikrobielle Aktivität im Substrat (Tabellen 32,33).

Das Ciprofloxacin fand sich in den Eluaten der Lysimeter und der Filterversuchsanlage in sehr geringen Konzentrationen. Die Eluate der Laborsäulen blieben sogar ohne Nachweis dieses Wirkstoffes. Diese Ergebnisse untermauern die Tatsache, dass Ciprofloxacin zu einer umfassenden Sorption an Substratbestandteilen neigt. In diesem Kontext sei erwähnt, dass sich das Ciprofloxacin aus den Substraten der unbepflanzten Säulen nicht extrahieren ließ, jedoch anteilig aus den Substraten der bepflanzten Lysimeter bzw. Filterversuchsanlage und im Vergleich hierzu in deutlich geringeren Mengen aus dem Substrat der unbepflanzten Lysimetervariante 5. Möglicherweise wird die Sorption von Ciprofloxacin an Substratbestandteile durch das Einwirken der Bepflanzung abgeschwächt.

#### **4.8 Fazit und Gegenüberstellung der Forschungsergebnisse mit der ursprünglichen Zielsetzung des Projektes**

Die wesentlichen Erkenntnisse und Schlussfolgerungen aus den Projektphasen II und III werden zusammenfassend noch einmal dargestellt:

##### **Rückhalt von Arzneimittelrückständen**

###### **a) Lysimeter**

Durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat werden die untersuchten Arzneimittelwirkstoffen sowie deren Abbauprodukte wirksam zurückgehalten. Die Konzentrationen in den Eluaten der entsprechenden Lysimetervarianten 3 - 5 waren oft soweit reduziert, dass Normwerte zukünftiger Umweltqualitätsziele eingehalten wurden. Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat von 15 bzw. 30 Volumenprozent kann durch einen höheren Anteil die Reinigungsleistung verbessert werden. Zwischen den Varianten 1 (konventioneller Bodenfilter) und 2 (ursprünglich konzipierter Filter zur Reinigung von Oberflächenabflüssen) lässt sich kein deutlicher Unterschied bei der Abreicherung zum Vorteil der einen oder anderen Variante erkennen. Die Zielvorgaben zur Einhaltung zukünftiger Qualitätsnormen lassen sich mit diesen beiden Filtervarianten in den meisten Fällen nicht erfüllen.

###### **b) Filterversuchsanlage**

Die Filterversuchsanlage entspricht in ihrem Substrataufbau der Lysimetervariante 3, mit einem Pflanzenkohleanteil von 15%. Im einjährigen Praxistest der Anlage wurde die tägliche Wasserspende um 20 – 30% auf etwa 100 Liter je qm erhöht. Diese Erhöhung der Beaufschlagung liegt in einer angestrebten Maximalbelastung des Verfahrens für die zukünftige Anwendung begründet. Das in Phase I diagnostizierte gute Rückhaltevermögen konnte durch die 15 qm Anlage im Praxisversuch bestätigt werden. Für einige Wirkstoffe ließen sich leichte Kontaminationen im Filterablauf detektieren, so dass bei einem Filterbetrieb unter hydraulischer Maximalbelastung (100 Liter / Tag und Quadratmeter) bei Einhaltung der guten Reinigungseffizienz eine Erhöhung des Pflanzenkohleanteils im Substrat auf 20% empfohlen wird.

Unter kurzzeitiger hydraulischer Hochlast kann das Filterverfahren seine gute Reinigungsleistung gegenüber den getesteten Wirkstoffen aufrechterhalten. Im andauernden Hochleistungsmodus (200 Liter je qm täglich) nimmt die Reinigungsleistung ab, jedoch kommt es nicht zu umfassenden Remobilisierungsprozessen der Stoffe aus dem Filterkörper.

**Dotierungsversuche** an Säulen mit einer errechneten hypothetischen 20Jahres-Fracht mit den fünf Ausgangsstoffen des ausgewählten Wirkungsspektrums lassen vermuten, dass die Filter durch Beigabe von Pflanzenkohle über ein sehr hohes Sorptionspotenzial bzw. große Rückhaltekapazitäten verfügen und entsprechende Stoffmengen wirksam zurückhalten können. Stoffdurchbrüche waren aufgrund der Pflanzenkohle nicht zu beobachten. Der Anteilige Nachweis von Abbauprodukten gibt Hinweise zum beginnenden Abbauverhalten der eingesetzten Arzneiwirkstoffe im Filterkörper.

## **Analytik/Methoden Validierung (Eluate/Substrate)(Antje)**

Ziel der Projektphasen II und III sollte sein, sowohl die jeweiligen Extraktions-, Aufbereitungs- sowie Messmethoden zu verbessern als auch die Bestimmungsgrenzen in den Kompartimenten Abwasser-, Eluat-, Pflanzen und Bodensubstrat zu senken.

### *Wasserproben*

Diese Nachjustierungen führte bei **wässrigen Proben** zu einer Senkung der Bestimmungsgrenzen von 0,05 µg/l auf 0,025 µg/l und zu gesteigerten Wiederfindungsraten für Muttersubstanzen und Metaboliten sowohl aus den Referenzmedien Leitungswasser und entionisiertem Wasser, als auch aus dem Abwasser. So konnten insbesondere für die Analyten CIP, alle Metabolite und auch das OTC deutliche Verbesserungen hinsichtlich Bestimmungsgrenzen und Wiederfindung erzielt werden.

Die Bestimmung des Hormons EE2 aus Abwässern mit den angestrebten Bestimmungsgrenzen von < 0,001 µg/l bzw. < 0,0002 µg/l respektive die Unterschreitung des UQNs von < 30 pg/l scheint unter den bisher aufgeführten Extraktionsmethoden - besonders in der Routineanalytik kommerzieller Untersuchungslabors - nur unter sehr großen Anstrengung erreichbar. Der Zielwert befindet sich im untersten messmethodischen Nachweisbereich. Es gelang jedoch, die Bestimmungsgrenze von < 1 ng/l auf < 0,5 ng/l zu senken. Diese BG konnte durch die Erhöhung des Probenvolumens auf 2 L bis 5 L je Probe, der flüssig/flüssig Extraktion (Perkolation) mit Hexan/MTBE und anschließender saurer SPE-Konzentration erreicht werden. Die 2 L-Extrakte konnten via LC bestimmt werden, für die GC waren wegen des zusätzlichen Derivatisierungsschritts die 5 L-Extrakte nötig. Zusammenfassend wird die EE2-Bestimmung immer ein arbeitsintensiver stand-alone-Parameter bleiben.

### *Quantitative Untersuchung von Substraten und Bodenproben:*

Die mit Pflanzenkohle versetzten Substrate ergaben für CBZ, SMX, DIC akzeptable Wiederfindungsraten von 60 - 80 %. Bei CIP und den Metaboliten des CBZ und DIC lagen die Wiederfindungen zwischen 55% und 85%. Die Tetracycline TC, CTC und DOC ließen sich zu 65 % remobilisieren, das OTC erwartungsgemäß lediglich zu 40 %.

Besonders CIP, dem eine hohe Adsorptionsneigung an Schwebstoffe und Bodenpartikel zugeschrieben wird (Dissertation Lavin (2011), RWTH Aachen), konnte durch Zugabe von Salz (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erheblich mobilisiert werden.

Die Bestimmung von EE2 aus Bodenproben ist und bleibt extrem schwierig und die Ergebnisse sind auch weiterhin unbefriedigend. Üblicherweise werden gängige Umweltparameter (MKW, 2- bis 5-Ring-PAK) mit dem oben beschriebenen Verfahren auch erfolgreich eluiert und nachgewiesen. Für die Hormone ( $\log K_{ow} > 3,5$ ) gelingt die Remobilisierung aus Substraten, Schlämmen und Böden jedoch nur unzureichend bzw. gar nicht. Um diesen wichtigen Umweltparameter in Böden und Substraten sicher und verlässlich zu bestimmen, sind auch weiterhin große Anstrengungen notwendig.

### *Pflanzenproben*

In allen drei Pflanzenarten konnte das gesamte Wirkstoffspektrum nachgewiesen werden. Besonders das Gras *Phalaris* wies deutliche Gehalte der Tetracycline, von CIP, CBZ und SMX sowie ihrer Metabolite auf. Für DIC und des 4-OH-DIC gelang die Mobilisierung hingegen kaum. Die Ergebnisse erscheinen vielversprechend und bilden eine gute Basis für weiter führende Untersuchungen, um zukünftig zuverlässigere Aussagen über die Art der Arzneistoffbindung bei Nutzpflanzen - ob intrazellulär oder adsorptiv gebunden - treffen zu können.

## **Etablierung der Bepflanzung in den Filtern**

In den Lysimetern dominiert nach 3 Betriebsjahren mit einem kräftigen Wachstum *Phalaris arundinacea*, dass durch eine erhebliche Biomassebildung gekennzeichnet ist. Hinsichtlich des Wurzelwachstums (die Untersuchungen erstrecken sich bis auf etwa 30 - 40 cm Filtertiefe) ist neben *Phalaris* (stark) auch *Lythrum* (mäßig) an der Durchwurzelung der Lysimeter beteiligt. *Iris pseudacorus* war ab 2014 in den Lysimetern kaum mehr vertreten.

*Phragmites australis* zeigte unter den vorherrschenden Bedingungen im Filter (Variante 1) zunächst nur ein mäßiges Sprosswachstum (Phase I). Dieses hat sich in den folgenden Jahren deutlich verstärkt, so dass hinsichtlich der Biomassebildung zu den Vergleichsvarianten 2 – 4 der Rückstand aufgeholt wurde. Das Wurzelwerk von *Phragmites* wird typischerweise hauptsächlich von in die Tiefe des Substrates ziehenden Rhizomen gebildet. Ein (mykorrhizierfähiges) Feinwurzelwerk wird dagegen allgemein nur spärlich ausgebildet.

Auf der Filterversuchsanlage konnten sich bisher sämtliche gepflanzten Spezies (*Phalaris*, *Lythrum* und *Iris*) behaupten und waren sowohl oberirdisch durch ein kräftiges Sprosswachstum, als auch im Filtersubstrat durch ein intensives Wurzelwachstum gekennzeichnet. *Lythrum* und *Iris* haben sich bisher gut gegenüber *Phalaris* behauptet.

Resümierend ist festzustellen, dass alle untersuchten Spezies unter den gegebenen Verhältnissen in den Filtern für sich gute Wachstumsbedingungen vorfinden können und einer ständigen Dynamik im Wachstum unterliegen. Die Bepflanzung allgemein ist kein stabiles Gebilde, sondern ständigen Veränderungen unterworfen. Beispielsweise durch die Spontanvegetation eingewanderter Arten. Die untersuchten Arten sind für die getesteten Filterverfahren geeignet.

Aus den bepflanzten Filtersubstraten (Lysimeter 1 und 4) ließen sich deutlich mehr Arzneiwirkstoffe und Metabolite extrahieren und detektieren. Möglicherweise erleichtern die Pflanzen die Verfügbarkeit dieser Substanzen für die Mikrobiologie (Rhizosphäreneffekte), machen sie für Bakterien und Pilze besser zugänglich. Hier besteht noch großer Forschungsbedarf. In den Eluaten waren bezüglich der Arzneimittelrückstände zwischen bepflanzter und unbepflanzter Variante (4 und 5) keine gravierenden Unterschiede zu erkennen. Positive Pflanzeneffekte zeigen sich dagegen bei verschiedenen Nährstoffparametern, insbesondere bei den Pflanzennährstoffen Nitrat und Phosphat, deren Konzentrationen deutlich reduziert werden.

### **Etablierung der Mykorrhizapilze**

Die gezielt vorgenommene Mykorrhizierung unter Verwendung eines speziellen Mykorrhizasubstrates erbrachte einen hohen Infektionsgrad der Wurzeln mit Pilzhyphen. Die verwendeten Pilze finden für sich tolerierbare Lebensbedingungen in den Filtern vor, können Schadstoffe und ständige Feuchte ertragen und sind somit in der Lage, ihre positiven Einflüsse voll zur Geltung zu bringen (vitalitätsfördernd für Pflanzen, ggf. direkte Einflussnahme beim Schadstoffabbau durch spezifische Enzymsysteme). Entsprechendes wurde bereits in Projektphase I beobachtet.

### **Aufnahme von Arzneiwirkstoffen durch die Filterpflanzen**

Die aufgenommenen Stoffe unterliegen vermutlich einem zügigen Metabolismus innerhalb der Pflanzen. Die Abbauprodukte könnten zum Teil auch Verwendung für den Aufbau der Pflanzenmatrix finden. Da die für den Filter verwendeten Pflanzenspezies im Herbst oberirdisch absterben bzw. einziehen und unterirdisch überleben, ist die Möglichkeit zur Akkumulation von Arzneirückständen in den Sprossanteilen über einen mehrjährigen Zeitraum nicht gegeben. Allgemein liegen Untersuchungen zum Aufnahmeverhalten bisher in geringem Umfang vor. Extraktions- und Analysemethoden sind weiter zu verbessern, um insbesondere das Problem der Begleitkontaminationen zu verringern.

### **Ressourcen und Energieeinsatz**

Generell rechtfertigen die Leistungssteigerungen der bewachsenen substratoptimierten Filtervarianten einen zusätzlichen Materialaufwand gegenüber herkömmlichen Filterverfahren. Dieser lässt sich im Idealfall aus regionalen Ressourcen gewinnen bzw. herstellen (Sande, Pflanzenkohle, Humuskomponenten). Der wenig störanfällige Filterbetrieb ist durch einen geringen Energieverbrauch gekennzeichnet (lediglich die Tauchmotorpumpe benötigt Strom) und erfordert kaum personellen Aufwand (jährliche Kontrolle der Vegetation, Mahd im Jahres- oder Zweijahresrhythmus, siehe Betriebsanleitung).

#### 4.9 Kostenbetrachtung des Filterverfahrens und Vergleich mit anderen Reinigungsverfahren

##### Investitions- und Betriebskosten des Bodenfilterverfahrens

Eine Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten des hier entwickelten Bodenfilterverfahrens ist am Beispiel einer Anlage mit einem Anschlusswert von 16 Einwohnern nachfolgend dargestellt. Hierbei werden je Einwohner 2 qm Filterfläche kalkuliert. Die Kostenberechnungen orientieren sich an der bepflanzten Filtervariante 3 mit 15 Volumenprozent Anteil Pflanzenkohle im Filtersubstrat. Die mittlere Nutzungsdauer der Filteranlage wird auf mindestens 20 Jahre kalkuliert.

##### Investitionskosten (Erstellungskosten)

a) Kosten zur Erstellung einer Filteranlage mit einer Fläche von 32 qm einschließlich Zu- und Ablaufwerk sowie Tauchpumpe, Beschickung, Basissubstrat und Bepflanzung

**5.100 € (160 €/qm)**

b) zusätzliche Kosten durch Beigabe der Zuschlagstoffe bei 32qm Filterfläche:

Pflanzenkohle	480 € (15 €/qm)
Silikatkolloid	32 € (1 €/qm)
Mykorrhiza-Inokulum	32 € (1 €/qm)
Kompost	4,80 € (0,15 €/qm) €
<b>Gesamtsumme Zuschlagstoffe</b>	<b>548,80 € (17,15 €/qm)</b>

Die Investitionskosten je EW betragen rund 353 €, was bei einer Laufzeit von 20 Jahren rund 18 €/Jahr entspricht.

Bei Anlagen mit einem höheren Anschlusswert, d. h. mehr als 16 Einwohnern, verringern sich die Investitionskosten je Einwohner.

Bei Erhöhung des Volumenanteils der Pflanzenkohle im Filtersubstrat sind die Erstellungskosten etwas höher anzusetzen.

##### Betriebskosten

Jährliche Kosten zum Betrieb einer Filteranlage mit einer Fläche von 32 qm.

jährliche Kontrolle u. Wasseranalyse	150 €
jährliche Stromkosten (Pumpe)	30 €
<b>Gesamt</b>	<b>180 €</b>

Die jährlichen Betriebskosten je EW betragen also rund 12 €.

Das Bodenfilterverfahren ist sowohl für Kleinkläranlagen als auch für kleinere kommunale Kläranlagen konzipiert. Es soll nachfolgend mit mehreren technischen Verfahren der diskutierten „4. Reinigungsstufe“ (z. T. derzeit noch in der Entwicklung oder Erprobung) verglichen werden.

Dazu sind mehrere Kostenbetrachtungen verschiedener Verfahrenstechniken einer 4. Reinigungsstufe herangezogen worden, die im Rahmen von Forschungsvorhaben oder Studien inzwischen publiziert wurden.

Das Institut für Wasserwesen, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität der Bundeswehr München [GR13] führt in Kostenbetrachtungen nach Pinnekamp & Merkel [PM08] und Fahrenkamp et al. (2008) [FL08] für eine Ozonung bzw. ein Pulveraktivkohleeinrührverfahren als vierte Reinigungsstufe auf einer Kläranlage mit 90.000 EW folgende Kalkulationen an:

Tabelle 50: Kosten für eine vierte Reinigungsstufe (Ozonierung) modifiziert nach Pinnekamp & Merkel (2008) und Fahlenkamp (2008)

<b>4. Reinigungsstufe, Ozonierung (90.000EW)</b>	<b>Pinnekamp (2008)</b>	<b>Fahlenkamp (2008)</b>
Betriebskosten gesamt €/a	389.070	488.706
Spezifische Betriebskosten €/m <sup>3</sup>	0,05	0,06
Investitionskosten gesamt €	1.680.252,10	762.600,00
Spezifische Investitionskosten €/E	16,80	7,63

Tabelle 51: Kosten für eine vierte Reinigungsstufe (PAK + Sandfilter) modifiziert nach Pinnekamp & Merkel (2008) und Fahlenkamp (2008)

<b>4. Reinigungsstufe, Aktivkohlefiltration + Sandfilter (90.000EW)</b>	<b>Pinnekamp (2008)</b>	<b>Fahlenkamp (2008)</b>
Betriebskosten gesamt €/a	851.499	684.750
Spezifische Betriebskosten €/m <sup>3</sup>	0,10	0,08
Investitionskosten gesamt €	8.058.000,00	4.410.000,00
Spezifische Investitionskosten €/E	81	44

Für eine Reinigungsstufe Ozonung in Kombination mit Aktivkohlefiltration kalkulieren Pinnekamp und Merkel (2008) für eine normierte Modellkläranlage mit einer Ausbaugröße von 100.00 E folgende Kosten:

Ausbaugröße 100.000 E: etwa 6.300.000 Euro, je Person 63 Euro (Jahreskosten)

Auch für weitere Kläranlagenausbaugrößen wurden die Jahreskosten über eine Abschätzung aufgeführt, wobei die kleinste aufgeführte Ausbaugröße einen Anschlusswert von etwa 25.000 E hat.

Ausbaugröße 25.000 E: etwa 2.600.000 Euro, je Person 106 Euro (Jahreskosten)

Die alleinige Ozonung ist zwar günstiger, allerdings herrscht hier Unsicherheit in Bezug auf die dabei entstehenden Reaktionsprodukte.

Bei den oben aufgeführten Techniken ist davon auszugehen, dass bei niedrigerem Einwohneranschlusswert (Größenklassen 1 -3) die Gesamtjahreskosten je Person höher anzusetzen sind.

Kalkulationen zu weiteren Verfahren ist der oben genannten Literatur zu entnehmen.

#### **4.10 Bau und Betriebsanleitung**

Für die Ausführung des Bodenfilterverfahrens werden sohlgedichtete Bodenfilter (z. B. mit einer HD-PE-Folie) oder modularisierbare Standardfilterbecken empfohlen. Kostengünstige, vorgefertigte Beckenausführungen sind beispielsweise auf Basis von Betonfertigteilen oder form- und witterungsbeständigen Kunststoff (HD-PE, 10 mm Wandstärke) möglich. Baustoffe aus Kunststoff ermöglichen aufgrund ihres geringeren Gewichtes einen leichteren Einbau. Modularisierbare Standardfilterbecken können zudem mit wenig Aufwand ganz auf den jeweiligen Bedarf ausgerichtet jederzeit aus- oder rückgebaut werden. Nach Einbau des Filtersubstrates erfolgt die Bepflanzung mit Stauden wechselfeuchter Standorte (Helophyten) und die Beimpfung mit handelsüblichem Mykorrhizainokulum. Durch eine hohe anfängliche Bestückung der Bepflanzung wird eine zügige Etablierung der Vegetation im Substrat und damit eine schnelle und erfolgreiche Funktion des Filters gewährleistet. In dem hier beschriebenen Verfahren wird der Filterkörper vertikal durchströmt.

### *Zu- und Ablaufbauwerk*

Für eine angemessene und kontrollierte Verteilung des Wassers auf der Filteroberfläche empfehlen sich insbesondere hydraulisch günstig wirksame laterale bzw. linienförmige Einleitungen (Bewässerungsrohre, Zulaufriegen u. a.). Zudem müssen die zur Anwendung kommenden Pumpen und Steuerungseinheiten betriebssicher sein. Im Ablaufschacht enden die Leitungen der Filterdrainage. Die problemlose Entnahme von Ablaufproben für routinemäßig durchzuführende Kontrollen der Reinigungseffizienz wird vorausgesetzt. Der Schacht kann ggf. Mess-, Steuer- und Regeltechnik zur Kontrolle des Filterablaufs aufnehmen.

### *Drainage und Filteraufbau*

Eine schematische Übersicht zum Aufbau des Filters ist Abbildung 8 in Kapitel 2.2.4.8 zu entnehmen. Die Kiesdrainage (8 – 16 mm) an der Filtersohle hat eine Mächtigkeit von mindestens 10 Zentimetern. Bei größeren Anlagen sollte die Schichtdicke erhöht und gleichmäßig mit Drainsträngen durchzogen werden. Für den Aufbau des eigentlichen Filterkörpers sind ortsnahe möglichst kantengerundete (fluviale) gewaschene Sande der Körnung 0/2 mm mit dominierendem Mittelsandanteil und steiler Körnungslinie als Basissubstrat zu verwenden. Je nach Anforderung kann die Beigabe von Pflanzenkohle ins Substrat variiert werden, sollte bei ihrer Zumischung in die eigentliche Filterschicht jedoch in einem Bereich zwischen 15 – 30 Volumenprozent liegen. Wichtig ist eine gleichmäßige Durchmischung der mindestens 70 Zentimeter mächtigen Schicht aus Sand und Pflanzenkohle. Ausgangsmaterial für die Pflanzenkohle sind Holzschredder oder Holzschnitzel. Ideal ist eine Körnung von 2 – 10 mm. Die spezifische Oberfläche des Materials sollte nicht unter 250 m<sup>2</sup>/g liegen. Um ein Aufspülen der Pflanzenkohlepartikel während des Filterbetriebes zu vermeiden ist anschließend eine 20 Zentimeter starke Filtersandschicht aufzubringen. Diese ist mit etwas Fertigkompost (10 l/m<sup>2</sup>) und synthetischem Silikatkolloid (200 g/m<sup>2</sup>) durchmischt. Ideal ist das Verlegen der Beschickungsrohre in einer Kiesdrainage. Gegebenenfalls kann auch die gesamte Filteroberfläche mit einer 5 – 10 Zentimeter starken Kiesschicht abgedeckt werden. Alternativ lassen sich unterseitig perforierte Verteilerrinnen verwenden.

### *Bepflanzung*

Grundsätzlich sollte bei der Anlage des Filters auf typische Helophyten mit einem hohen Anteil von Durchlüftungsgewebe in den Wurzeln zurückgegriffen werden, um den Lufteintrag in den Filterkörper zu erhöhen. Dabei ist darauf zu achten, dass Stauden bzw. Containerware von einschlägigen Lieferanten mit hohen Qualitätsanforderungen verwendet werden. Die Anzahl eingebrachter Stauden sollte 5 Exemplare je Quadratmeter Filterfläche nicht unterschreiten. Die im Mykorrhiza-Inokulum enthaltenen Pilzsporen sollten ein breites Wirtspflanzenspektrum haben. Die Anforderungen an die Pflanzen umfassen:

- ausgeprägte Toleranz gegenüber nassen Standorten
- kräftig-vitale und wurzelaktive Jungware mit der Neigung zur Bildung von hohen Wurzeldichten (Feinwurzeln) für eine schnelle und durchgreifende Durchwurzelung und Offenhaltung des Substrates
- ausgeprägte Toleranz beim Auftreten von Schädlingen (zum Beispiel Blattläuse)
- konkurrenzstarke Arten mit hohem Ausbreitungspotenzial mit der Neigung zum selbständigen Verschluss offener Stellen in der Vegetationsdecke

### *Beschickung*

Die Beaufschlagung mit Wasser sollte 100 Liter je Quadratmeter täglich nicht überschreiten, um die Reinigungsleistung des Filters zu erhalten. Die Bewässerung ist in mindestens drei Intervallen gleichmäßig über den Tag verteilt auszuführen um eine gute Versorgung des Substratkörpers mit Luft zwischen den Bewässerungsintervallen zu gewährleisten. Ggf. ist kurzzeitig eine Erhöhung der Beaufschlagung möglich (siehe Abschlussbericht).

### *Betrieb und Pflege der Anlagentechnik*

Entscheidend für die Aufrechterhaltung der Funktionstüchtigkeit und eine anhaltende Betriebssicherheit der Anlagenbestandteile sind sorgfältige, regelmäßige Überprüfungen und sachgerechte Pflege- und Unterhaltungsmaßnahmen. Beispielsweise sind Schäden am oder Verstopfungen im Zu- und Ablaufbauwerk zu vermeiden. Die Funktionstüchtigkeit von Pumpe und Steuerungseinheit für die Bewässerung der Anlage sind zu gewährleisten. Der personelle und materielle Aufwand für den Betrieb eines Bodenfilters ist relativ gering und jährlich mit wenigen Tagen anzusetzen.

### *Pflege der Filterbepflanzung*

Bis zur durchgreifenden Etablierung der gesetzten Filterbepflanzung auf dem Filterkörper (1 - 2 Vegetationsperioden nach Fertigstellung) sollte die sich spontan ansiedelnde Begleitvegetation in ihrem Wuchs kontrolliert und ggf. entfernt werden, um Verdrängungseffekte zu vermeiden. Im Routinebetrieb sind jährlich durchzuführende pflegerische Eingriffe, wie die Entfernung von Vegetationsresten der Bepflanzung aus dem Vorjahr aus ökologischen Gründen im Spätwinter vor der Brut- und Setzzeit bzw. vor dem Austrieb der neuen Vegetation günstig. Zudem schützt eine stehen gelassene Vegetationsdecke aus der vorangegangenen Vegetationsperiode den oberen Bereich des Substratkörpers im Winter vor Frosteinwirkung. Bei herbstlicher Mahd kann die Streu bis zum Frühjahr als Isolationsschicht auf dem Filter verbleiben. Eingewanderte Gehölze sind strikt zu entfernen. Das abgemähte Pflanzenmaterial ist zu entsorgen oder sinnvoll zu verwerten. Ggf. kann das Schnittgut für die Herstellung von Pflanzenkohle verwendet werden.

## Literaturverzeichnis

- [AK99] AL-AHMAD, A., DASCHNER, F. D., KÜMMERER, K.: *Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin g and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria*. Arch Environ Contam Toxicol 37: Seiten 158 – 163, 1999.
- [ATV99] ATV – A 262, *Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenbeeten für kommunales Abwasser bei Ausbaugrößen bis 1000 Einwohnerwerte*. Vertrieb: GFA, Hennef. 12 S., 1999.
- [AS10] ABEGGLEN, C., ESCHER, B., HOLLENDER, J., SIEGRIST, H., von GUNTEN, U., ZIMMERMANN, S., HÄNER, A., ORT, C., SCHÄRER, M.: *Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen*. Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz), KA Korrespondenz Abwasser Abfall (57), 2, Seiten 155 – 160, 2010.
- [ANM] Analytical HPLC Application Notes der Firma Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany:  
971200 Antibiotics (Standards) - separation of Ciprofloxacin using a Purospher RP-18e column, 2008  
201104089 Antibiotics (Standards) - separation of Ciprofloxacin using a Purospher® STAR RP-18e column with Pharmacopoeia method (USP), 2008  
20070325 lith Antibiotics in Tablet, Injection preparation - separation of Gatifloxacin, Levofloxacin, Lomefloxacin, Pefloxacin using a LiChrospher RP-18 column, 2011
- [BAYLU08a] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen*. Abschlussbericht Entwicklungsvorhaben Oktober 1996 – Oktober 2005, München, 2008a.
- [BAYLU08b] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Bodenkundliche Untersuchungen im Rahmen des Entwicklungsvorhabens „Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen“*, München, 105 S., 2008b.
- [BC03] BARBER, L. B., FURLONG, E. T., KEEFE, S. H., BROWN, G. K., CAHILL, J. D.: *Natural and contaminant organic compounds in the Boulder Creek Watershed, Colorado, during high-flow and low-flow conditions, 2000*, Kapitel 5: Seiten 103 – 144, 2003. In: Murphy S.F., Verplanck P.L., Barber L.B. (Eds). *Comprehensive water quality of the Boulder Creek Watershed, Colorado, during high-flow and low-flow conditions, 2000*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03-4045, 2003
- [BG10] BEESLEY, L., MORENO-JIMENEZ, E., GOMEZ-EYLES, J.: *Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil*. Environmental Pollution 158, Seiten 2282-2287, 2010.

- [BK10] BODE, H., GRÜNEBAUM, T., KLOPP, R.: *Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen Teil 2: Maßnahmen bei der Abwasserbehandlung – Möglichkeiten, Notwendigkeiten und Voraussetzungen*. KA Korrespondenz Abwasser Abfall (57), Nr. 3, Seiten 240 – 244, 2010.
- [BLAC98] BLAC (Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit): *Auswirkungen der Anwendung von Clofibrinsäure und anderer Arzneimittel auf die Umwelt und Trinkwasserversorgung*. Umweltbehörde Hamburg, 1998.
- [BLAC03] BLAC (Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit): *Arzneimittel in der Umwelt. Auswertung der Untersuchungsergebnisse*. Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg, 2003.
- [BR90] BARKOWSKI D., GÜNTHER, P., RÖCHERT, R.: *Altlasten*, 2. überarb. Aufl., Karlsruhe: Müller, 1990.
- [BS09] BIALK-BIELINSKA, A., KUMIRSKA, J., PALAVINSKAS, R., STEPNOWSKI, P.: *Optimization of multiple reaction monitoring mode for the trace analysis of veterinary sulfonamides by LC-MS/MS*. Talanta 80:947-953, 2009
- [CH05] CASEY, F.X., SIMUNEK, J., LEE, J., LARSEN, G. L., HAKK, H.: *Sorption, mobility, and transformation of estrogenic hormones in natural soil*. J. Environ. Qual., 34, Seiten 1372 -1379, 2005
- [CK04] CLARA, M., STRENN, B., KREUZINGER, N.: *Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration*. Water Research 38, Seiten 947 – 954, 2004.
- [CK11] CABAN, M., STEPNOWSKI, P., KWIATKOWSKI, M., MIGOWSKA, N., KUMIRSKA, J.: *Determination of  $\beta$ -blockers and  $\beta$ -agonists using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry – A comparative study of the derivatization step*. J. Chromatogr. 1218:8110-8122, A 2011
- [CK12] CABAN, M., MIGOWSKA, N., STEPNOWSKI P., KWIATKOWSKI, M., KUMIRSKA, J.: *Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceutical based on the determination of  $\beta$ -blockers and  $\beta$ -agonists in environmental samples*. J. Chromatogr. A (2012) in press
- [Cle06] CLEMENS, S.: *Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants*. Biochemie 88, Seiten 1707-1719, 2006.
- [Cra04] CRAMER, H.: Application Reports 110 & 163 [www.sigma-aldrich.com/supelco](http://www.sigma-aldrich.com/supelco) (2004)
- [CT01] COLLUCCI, M. S., TOPP E.: *Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: II. 17- $\alpha$ -ethinylestradiol*. Journal of Environmental Quality 30, Seiten 2077-2080, 2001.

- [DH07] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U.: *Entwicklung eines modular einsetzbaren Pflanzenfilters zur Absicherung dezentraler Regenwasserversickerungsmaßnahmen*. Abschlussbericht des AiF-Vorhabens 13601, 2007.
- [DH08] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U., WARRELMANN, J., MAHRO, B., HEYSER, W.: *Entwicklung eines neuartigen Pflanzen-Bodenfilters zur Behandlung kontaminierter Niederschlagswässer. Teil 2: Lysimeterstudien*. K A Korrespondenz Abwasser Abfall 55 (11), Seiten 1198 – 1206, 2008.
- [DH11] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U.: *Praxiserprobung und technische Optimierung eines neuartigen Hochleistungs-Pflanzenfilterverfahrens zur Behandlung belasteter Niederschlagswässer*. Abschlussbericht des AiF-Vorhabens 15508, 2011.
- [DIN18123] *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung*.
- [DIN19682-7] *Bestimmung der Infiltrationsrate mit dem Doppelzylinder Infiltrometer*.
- [DIN EN1528-1] DIN EN 1528-1 *Fettreiche Lebensmittel Bestimmung von Pestiziden und polychlorierten Biphenylen (PCB) Teil 1-4*, 1996
- [DIN ISO11465] DIN ISO 11465 *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Massen – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)*
- [DL05] DRILLIA, P., STAMATELATOU, K., LYBERATOS G: *Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices*. Chemosphere 60, Seiten 1034 – 1044, 2005.
- [Dob03] DOBNER, I.: *Der Einsatz mykorrhizierter Gehölze in biologischen Sanierungsverfahren unter dem Aspekt TNT-belasteter Böden*. Dissertation, Universität Bremen, 2003.
- [DP11] DORDIO, A. V., BELO, M, MARTINS TEIXEIRA, D., PALACE CARVALHO, A. J., DIAS, C. M. B., Picó, Y., PINTO, A. P.: *Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by Typha ssp., a plant with potential use in phytotreatment*. Bioresource Technology 102, Seiten 7827 – 7834, 2011.
- [DR04] DAS, B. S., LEE, L. S., RAO, P. S. C.: *Sorption and degradation of steroid hormones in soil during transport: column studies and model evaluation*. Environ. Sci. Technol., 38, Seiten 1460 ff., 2004.
- [DS13] DOBNER, I.; SIOL, A.: *Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (Phase 1)*. Abschlussbericht über Forschungsvorhaben gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt AZ 28722-1. Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT) der Universität Bremen 2013.

- [DWA06] DWA-A262: *Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenkläranlagen mit bepflanzten Bodenfiltern zur biologischen Reinigung kommunalen Abwassers*. Hennef, 2006
- [DWA09] DWA-Arbeitsgruppe KA-10.1, *Abwasserbehandlung in bepflanzten Bodenfiltern. Aktueller Untersuchungsbedarf bei bepflanzten Bodenfiltern zur Behandlung von kommunalem Abwasser*. Korrespondenz Abwasser Abfall 56 (1), Seiten 38 – 43, 2009.
- [DWA10] DWA: 22. *DWA-Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2009, Zusammenfassung*. KA Korrespondenz Abwasser Abfall 57 (10), Seiten 1006-1010, 2010.
- [DWL07] DE WITTE, B., DEMEESTERE, K., DE RUYCK, M., VAN LANGENHOVE, H.: *Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography*. J. Chromatography A, 1140, Seiten 126 – 130, 2007 <http://dx.doi:10.1016/j.chroma.2006.11.076>
- [EM11] EBERT, I., BACHMANN, J., KÜHNEN, U., KÜSTER, A., KUSSATZ, C., MALETZKI, D.: *Toxicity of the Fluoroquinolone Antibiotics Enrofloxacin and Ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms*. Environmental Toxicology and Chemistry (30) 12, Seiten 2786 – 2792, 2011.
- [EP91] ELLENBERG, H., WEBER, E. H., DÜLL, R., WIRTH, V., WERNER, W., PAULISSEN, D.: *Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa*. Göttingen, Erich Goltze, 1991
- [EPA515.1 ] EPA Method 515.1, Revision 4.1, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*, Suppl. III, EPA-600/R-95/131, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1995, p. 245
- [EPA515.2] EPA Method 515.2, Revision 1.1, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*, Suppl. III, EPA-600/R-95/131, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1995, p. 279
- [EPA526] EPA Method 526, *Determinaton of Selected Semi-Volatile Organic Compounds in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, 2000
- [EPA539] EPA Method 539: *Determination of Hormones in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (LC-ESI-MS/MS)*, 2010
- [EPA1694] EPA Method 1694 *Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Siol, Sediment ans Biosolids by HPLC/MS/MS in The Science of What's Possible*, Waters Corporation 2008; [www.waters.com/library](http://www.waters.com/library)
- [ER09] ENGELMANN, U., ROHDE, S.: *Arzneimittelwirkstoffe, Antibiotika und Röntgenkontrastmittel in Abwassereinleitungen und Oberflächengewässern in Sachsen*. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 56 (3), Seiten 258-268, 2009

- [EU-WRRL] EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik) vom 23. Oktober 2006, ABL., 22. Dezember 2008, Nr. L 327/1 – L 327/72.
- [EU-WRRL] EU-Wasserrahmenrichtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinie des Rates 82/176/EWG, 83/ 513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EWG (ABl.EG vom 24. 12. 2008 Nr. L 348/84).
- [FL08] FAHLENKAMP, H., NÖTHE, T., NOWOTNY, N., LAUNER, M.: *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Phase 3*, gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Abschlussbericht, März 2008.
- [FM 10] FERNANDEZ-TORRES, R, CONSENTINO, M. O., LOPEZ, M. A., MOCHON, M. C.: *Simultaneous determination of 11 antibiotics and their main metabolites from four different groups by reversed-phase high-performance liquid chromatography-diode array-fluorescence (HPLC-DAD-FLD) in human urine samples*. *Talanta* 5;81(3): Seiten 871-80, 2010
- [FT07] FREY-KLETT, P., GARBAYE, J., TARKKA, M.: *The mycorrhiza helper bacteria revisited*. *New Phytol.* 176, Seiten 22 – 36, 2007.
- [FT10] FERRERA, I., ZWEIGENBAUM, J.A., THURMANA, E.M.: *Analysis of 70 Environmental Protection Agency priority pharmaceuticals in water by EPA Method 1694*. *J. Chromatography A*, 1217, Seiten 5674–5686, 2010 <http://dx.doi:10.1016/j.chroma.2010.07.002>
- [FT12] FERRERA, I., THURMANA, E.M.: *Analysis of 100 pharmaceuticals and their degradates in water samples by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry*. *J. Chromatography A*, 1259, Seiten 148 – 157, 2012 <http://dx.doi:10.1016/j.chroma.2012.03.059>
- [FW03] FEHR, G., GELLER, G., GOETZ, D., HAGENDORF, U., KUNST, S., RUSTIGE, H., WELKER, B.: *Bewachsene Bodenfilter als Verfahren der Biotechnologie*. Umweltbundesamt 05/03 (Hrsg.), 2003.
- [GB11] GARCIA-GALÁN, M. J., DIAZ-CRUZ, M. S., BARCELÓ, D.: *Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro River basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment*. *Environ Int.* 37(2): Seiten 462-73, 2011
- [GF99] GRAMSS, G., KIRSCH, B., VOIGT, K. D., GÜNTHER, T., FRITSCH, W.: *Conversion rates of five polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid cultures in fifty-eight fungi and the concomitant production of oxidativ enzymes*. *Mycol. Res.* 102 (1), Seiten 67-72, 1999.

- [GH10] GAO Y., CHENG Z., LING W., HUANG J.: *Arbuscular mycorrhizal fungal hyphae contribute to the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by plant roots*. *Bioresource Technology* 101, 6895 – 6901, 2010.
- [GR13] GÜNTHERT, F., W., RÖDEL, S.: *Bewertung vorhandener Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen*. Abschlussbericht, Universität der Bundeswehr München, Institut für Wasserwesen 2013
- [Gö10] Götz, C. W.: *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser*. *Gas Wasser Abwasser gwa*, 7, Seiten 575 – 585, 2010.
- [GS04] GAVRILIN, M.V., GONYAN, S.A., OVCHARENKO, L.P., SKREBTSOVA, E.V.: *Optimized HPLC Technique for Determining Ciprofloxacin hydrochloride in infusion solutions*. *J. Pharmaceutical Chemistry* 38 (12) Seiten 690-692, 2004.
- [GZ99] GARTISTER, S., STIENE, G., HARTMANN, A., ZIPPERLE, J.: *Umweltverträgliche Desinfektionsmittel in Krankenhausabwässern*. Hydrotox GmbH Freiburg im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1999.
- [HAG04] HELVEPHARM AG: Fachinformation Ciprofloxacin HelvePharm, 2004.
- [HAG05] HELVEPHARM AG: Fachinformation Diclofenac HelvePharm Filmtabletten / Retardtabletten / Suppositorien, 2005.
- [Hil09] HILBER, I.: *Pestizidbindung durch Aktivkohle*. Ithaka-Journal, 2009.
- [HK03] HUSCHEK, G.; KRENGEL, D.: *Mengenermittlung und Systematisierung von Arzneimittelwirkstoffen im Rahmen der Umweltprüfung von Human- und Tierarzneimitteln gemäß § 28 AMG*. Institut für Umweltschutz und Qualitätssicherung Dr. Krengel GmbH Potsdam, 2003.
- [HLUG11] HLUG : *Arzneimittel in hessischen Fliegewässern 2007-2009 und 2010-2011*, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, www.hlug.de, 2011.
- [HM08] HOLTHUIS, J. U.; DOBNER, I.; HEYSER, W.; WARRELMANN, J.; MAHRO, B.: *Entwicklung eines neuartigen Pflanzen-Bodenfilters zur Behandlung kontaminierter Niederschlagswässer. Teil 1: Screening und Auswahl geeigneter Filtersubstrate und Pflanzen*. *K A Korrespondenz Abwasser Abfall* 55 (9), Seiten 984 – 990, 2008.
- [HN10a] JHATA, T., SHINTATE, H., KAWAI, S., OKAMURA, H., NISHIDA, T.: *Elimination of carbamazepine by repeated treatment with laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole*. *Journal of Hazardous Materials* 181, Seiten 1175-1178, 2010a.
- [HN10b] HATA, T., KAWAI, S., OKAMURA, H., NISHIDA, T.: *Removal of diclofenac and mefenamic acid by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 and identification of their metabolites after fungal transformation*. *Biodegradation* 21, Seiten 681-689, 2010b.

- [HS12] HUBER, C, BARTHA, B., SCHRÖDER, P.: *Metabolism of diclofenac in plants – Hydroxylation is followed by glucose conjugation*, Journal of Hazardous Materials 243, 250-256, 2012.
- [IHAG02] IMS HEALTH AG: *Chemical Country Profile Germany 2000-2001*, 2002.
- [IHAG10] IMS Health AG: MIDAS database (2009, QTR1/2010). Frankfurt/Main Deutschland, 2010.
- [Jak10] JAKOB, U.: *Der Einsatz von mykorrhizierten Feuchtgebietspflanzen in r Reinigung von Oberflächenabflüssen*. Dissertation Universität Bremen, 2010.
- [JL01] JONER, E. J., JOHANSEN, A., LOIBNER, A. P., DELA CRUZ, M. A., SZOLAR, O. H. J., PORTAL, J. M., LEYVAL, C.: *Rhizosphere Effects on Microbial Community Structure and Dissipation and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Spiked Soil*. Environ. Sci. Technol 35, Seiten 2773-2777, 2001.
- [JV05] JONES, A. D., BRULAND, G. L., AGRAVAL, S. G., VASUDEVAN, D.: *Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils*. Environ. Toxicol. Chem., 24, Seiten 761 ff., 2005
- [Kle98] KLETT, O.: *Wasser untersuchen*. 3. Auflage, Verlag Quelle & Meyer Wiesbaden, 1998.
- [KS05] KREUZIG, R., HÖLTGE, S., BRUNOTTE, J., BERENZEN, N., WOGRAM, J., SCHULZ, R.: *Tes-pilot studies on runoff of sulfonamides from manured soils after sprinkler irrigation*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005.
- [KX09] KUZYAKOV, Y., SUBOTINA, I., CHEN, H., BOGOMOLOVA, I., XU, X.: *Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by <sup>14</sup>C labeling*. Soil. Biology & Biochemistry 41, Seiten 210-219, 2009.
- [LANUV07] LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ Nordrhein-Westfalen: *Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie*. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (Hrsg.) <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte//fabe2/fabe2.pdf>, 2007.
- [LAWA98] ]LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation*. Berlin, 1998.
- [LE12] LIMA, D.L., SCHNEIDER, R.J., ESTEVES, V.I.: *Sorption behavior of EE2 on soils subjected to different long-term organic amendments*. Sci Total Environ. 423, S. 120–124, 2012 <http://dx.doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.014>

- [LPS07] LEE, H.-B., PEART, T. E., SVOBODA, L.: *Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. J. Chroma. A, 1139, S. 45–52, 2007 <http://dx.doi:10.1016/j.chroma.2006.11.068>
- [LR03] LEE, L. S., STROCK, T. J., SARMAH, A. K., RAO, P. S. C.: *Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformation products in soil and sediments*. Environ. Sci. Technol., 37, S. 4098 ff., 2003
- [LS09] LEHMANN, J., CZIMCZIK, C. LAIRD, D., SOHI, S.: *Stability of biochar in soil*. In: *Biochar for environmental management – science and technology*. Lehmann, J., Joseph, S., (Eds.) Earthscan, London, Seiten 183-205, 2009.
- [LT11] LANGFORD, K, THOMAS, K. V.: *Input of selected human pharmaceutical metabolites into the Norwegian aquatic environment*. J Environ Monit.13 (2): Seiten 416-21., 2011
- [LT05] LÖFFLER, D, RÖMBKE, J, MELLER, M, TERNES, T A: *Environmental fate of pharmaceuticals in water / sediment systems*. Environmental Science and Technology, 39, 5209 – 5218, 2005
- [MB07] MATAMOROS, V., ARIAS, C., BRIX, H., BAYONA, J. M.: *Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter*. Environ. Sci. Technol 41, Seiten 8171-8177, 2007.
- [MB09] MATAMOROS, V., ARIAS, C., BRIX, H., BAYONA, J. M.: *Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products*. Water Research 43, Seiten 55-62, 2009.
- [MC00] MEHARG, A. A., CAIRNEY, W. G.: *Ectomycorrhizas – extending the capabilities of rhizosphere remediation?* Soil Biol. Biochem. 32, Seiten 1475-1484, 2000.
- [MCG07] MARTINEZ-CARBALLO, E., GONZALEZ-BARREIRO, C., SCHARF, S., GANS, O.: *Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria*. Environmental Pollution 148, Seiten 570–579, 2007 <http://dx.doi:10.1016/j.envpol.2006.11.035>
- [Mei10] MEISSNER, E.: *20 Jahre Retentionsbodenfilter – Bilanz eines Verfahrens zur Regenwasserbehandlung*. Korrespondenz Abwasser Abfall 57, Nr. 1, Seiten 12 – 14, 2010.
- [MK10] MIGOWSKA, N., STEPNOWSKI, P., PASZKIEWICZ, M., GOLEBIOWSKI, M., KUMIRSKA, J.: *Trimethylsilyldiazomethane (TMSD) as a new derivatization reagent for trace analysis of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by gas chromatography methods*. Anal Bioanal Chem 397: Seiten 3029-3034, 2010

- [MS05] METZGER, S.; KAPP, H.; SEITZ, W.; WEBER, W. H.; HILLER, G.; SÜSSMUTH, W.: *Entfernung von jodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch Einsatz von Pulveraktivkohle*. Gwf Wasser Abwasser 9, Seiten 638-645, 2005.
- [NF07] NOWOTNY, N.; EPP, B.; v. SONNTAG, C.; FAHLENKAMP, H.: *Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon*. Environmental Science and Technology 41 (6), Seiten 2050 – 2055, 2007.
- [OK04] ONGERTH, J. E., KHAN, S.: *Drug residuals: How xenobiotics can affect water supply sources*. Journal of American Water Works Association 95, 94-101, 2004.
- [Orb09] ORB, R.: *Betriebsergebnisse zur Keimreduktion von Mischwasser (Sonderanwendung)*. In: *20 Jahre Retentionsbodenfilter – Bilanz eines Verfahrens zur Regenwasserbehandlung*. DWA – Landesverband Bayern (Hrsg.), Seiten 87 – 102, 2009
- [OS92] O'KEEFE, D. M., SYLVA, D. M.: *Chronology and mechanisms of P uptake by mycorrhizal sweet potato plants*, New Phytol., Seiten 122, 651-659, 1992
- [PB05] PARROTT, J. L., BLUNT, B. R.: *Life-cycle exposure of fathead minnows (Pimephales promelas) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/l reduces egg fertilization success and demasculinizes males*. Environmental Toxicology 20 (2), Seiten 131-141, 2005.
- [PL08] PEARCE, R. E., LU, W., WANG, Y., UETRECHT, J. P., CORREIA, M. A., LEEDER, J. S.: *Pathways of carbamazepine bioactivation in vitro. III. The role of human cytochrome P450 enzymes in the formation of 2,3-dihydroxycarbamazepine*. Drug Metab Dispos. 36(8): Seiten 1637-49, 2008
- [PM08] PINNEKAMP, J., MERKEL, W.: *Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben, „Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Gütebetrachtungen“, Vergabe-Nr. 07/111.1 (IV-7-042 1 D 7), „Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Kostenbetrachtungen“, Vergabe-Nr. 07/111.2 (IV-7-042 1 D 6), Gerichtet an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Aachen 2008.*
- [PS08] PÜTTMANN, W.; KEIL, F.; OEHLMANN, J., SCHULTE-OEHLMANN, U.: *Wassertechnische Strategien zur Reduzierung der Trinkwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe*. Umweltwiss Schadst Forsch, Seiten 20, 209 – 226, 2008.
- [PV13] PINERO, M.-Y., FUEMAYOR, M., ARCE, L., BAUZA, R., VALCARCEL, M.: *A simple sample treatment for the determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in raw goat milk*. Microchemical J. 110, S. 533–537, 2013 <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.008>

- [PW10] POLIWODA, A., KRZYŻ, M., WIECZOREK, P. P.: *Supported liquid membrane extraction with single hollow fiber for the analysis of fluoroquinolones from environmental surface water samples*. J. Chroma. A, 1217, S. 3590–3597, 2010 <http://dx.doi:10.1016/j.chroma.2010.03.051>
- [RC11] RAMOS PAYÁN, M., BELLO LÓPEZ, M. A., FERNÁNDEZ-TORRES, R., VILLAR NAVARRO, M., CALLEJÓN MOCHÓN, M.: *Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) for a highly sensitive HPLC determination of sulfonamides and their main metabolites*. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci 879, Seiten 197 – 204, 2011
- [RS98] REMMLER, F., SCHÖTTLER, U.: *Qualitative Anforderungen an eine naturnahe Regenwasserbewirtschaftung aus der Sicht des Boden- und Grundwasserschutzes*. In: Naturnahe Regenwasserbewirtschaftung (Sieker, F., ed.): Seiten 104-125, Berlin, Analytika, 1999
- [SA09] STEINBEISS, S., GLEIXNER, G., ANTONIETTI, M.: *Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity*. Soil & Biochemistry 41, Seiten 1301-1310, 2009.
- [Sal07] SALOMON, M.: *Pharmazeutische Wirkstoffe und Umweltschutz*. UWSF - Z Umweltchem Ökotox 19 (3), Seiten 155 – 167, 2007.
- [Sch04] SCHÜSSLER, W., SENGL, M.: *Arzneimittel in der Umwelt*. F+E-Vorhaben 2000-2002, Kennnummer 73e04010049, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.), Materialien Nr. 114, 2004.
- [Sch08] SCHWAAKE – ANDUSCHUS, C.: *Untersuchungen zur Aufnahme von Antibiotika durch Nutzpflanzen*. Dissertation, Universität Paderborn, 2008.
- [SCS92] SCHEFFER, F, SCHACHTSCHABEL, F: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke 13. Aufl., Stuttgart, 1992
- [SF97] SCHEIBNER, K., HOFRICHTER, M., FRITSCHKE, W.: *Screening for fungi intensively mineralizing 2,4,6-trinitrotoluene*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 47, Seiten 452-457, 1997.
- [SJ09] STIEBER M., PUTSCHEW A., JEKEL M : *Spezifische Behandlung von Urin. Test von Verfahren zur Minimierung des Eintrages von Pharmaka und Diagnostika in die aquatische Umwelt*. WWT – Special 9/2009, Seiten 17 – 20, 2009.
- [SN03] SUZUKI, K., HIRAI, H., MURATA, H., NISHIDA, T.: *Removal of estrogenic activities of 17-beta-estradiol and ethinylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungi*. Water Research 37, Seiten 1972-1975, 2003.
- [SO10] STALTER, D.; MAGDEBURG, A.; OEHLMANN, J.: *Ökotoxikologische Studien zu erweiterten Abwasseraufbereitungsmethoden. Ein Überblick*. K A Korrespondenz Abwasser Abfall 57 (2), Seiten 128 – 137, 2010.

- [SR97] SMITH, S. E., READ, D. J.: *Mycorrhizal Symbiosis*. Second Edition, Academic Press, London, 1997.
- [SW05] SCHMITT, T. G., DITTMER, U., WELKER, A.: *Entwicklung von zukünftigen Strategien zur weitergehenden Mischwasserbehandlung mit Hilfe von Bodenfilteranlagen*. Abschlussbericht BMBF Förderkennzeichen 02WA0084, TU Kaiserslautern, 2005.
- [Tha11] THALER, S.: *Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf*. Politischer Workshop der DWA in Berlin, KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 58, 5, Seiten 426 – 433, 2011.
- [TR05] TERNES, T. A., RÖMBKE, J.: *Behaviour of selected human and veterinary pharmaceuticals in aquatic compartments and soil*. Umweltbundesamt (Hrsg.) Texte 05/05, Förderkennzeichen 29967401/01, Berlin, 2005.
- [TS98] THOMPSON, P. L., RAMER, L. A., SCHNOOR, J. L.: *Uptake and Transformation of TNT by hybrid Poplar Trees*. Environ. Sci. Technol. 32, Seiten 975 - 980, 1998.
- [UBA08] UMWELTBUNDESAMT (UBA): ETOX: Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele, 2008.
- [UBA11] UMWELTBUNDESAMT (UBA): *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln*, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Mühlheim an der Ruhr, Forschungskennzahl 360 14 013, UBA-FB 001525, 2011.
- [UBA12] UMWELTBUNDESAMT (UBA): ETOX Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele, 2012.
- [UC09] URREA, E. M., PEREZ-TRUJILLO, M., VICENT, T., CAMINAL, G.: *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by Trametes versicolor*. Chemosphere 74, Seiten 765-772, 2009.
- [vdKJ03] v. d. KAMMER, F., JACOBS, P. H.: *Dezentrale Regenwasserreinigung an der B75: Problemlösung mit reaktiven Filtersystemen*. In: *Regenwasserversickerung – eine Möglichkeit dezentraler Regenwasserbewirtschaftung*. Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München Nr. 175, Seiten 187-203, 2003.
- [vG05] von GUNTEN, U.: *Verminderung der Konzentration von Spurenstoffen*. .gwa wasser1, 53 – 59, 2005.
- [VK07] VIENO, N. M., HÄRKKI, H., TUHKANEN, T., KRONBERG, L.: *Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant*. Environ. Sci. Technol. 41, Seiten 5077 – 5084, 2007.

- [VP98] VIERHEILIG, H., COUGHLAN, A. P., WYSS, U., PICHE Y.: *Ink and Vinegar, a simple staining technique for Arbuscular Mycorrhizal Fungi* Appl. Environ. Microbiol. 64, 12, 5004 – 5007, 1998
- [vZC09] van ZWIETEN, L., SINGH, B., JOSEPH, S., KIMBER, S., COWIE, A., CHAN, K.: *Biochar and emissions of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases from soil. In: Biochar for environmental management – science and technology.* Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.) Earthscan, London, Seiten 227-249, 2009.
- [Wal08] WALDHOF, A.: *Hygienisierung von Mischwasser in Retentionsbodenfiltern (RBF).* Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kassel. Kassel, 2008.
- [Woz08] WOZNIAK, R.: *Ermittlung von Belastungsgrenzen an Bodensubstraten zur weitergehenden Mischwasserbehandlung in Retentionsbodenfiltern.* Schriftenreihe SIWAWI TU Kaiserslautern 24, 152 S., 2008.
- [WR07] WARNOCK, D. D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T. W.; RILLIG, M. C.: *Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms.* Plant Soil 300, Seiten 9 – 20, 2007.
- [WZ10] WALDON, D. J., TEFFERA, Y., COLLETTI, A. E., LIU, J., ZURCHER, D., COPELAND, K. W., ZHAO, Z.: *Identification of Quinone Imine Containing Glutathione Conjugates of Diclofenac in Rat Bile.* Chem Res Toxicol 2010
- [YK09] YU, X. Y., YING, G. G., KOOKANA, R. S.: *Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil.* Chemosphere 76, Seiten 665-671, 2009.
- [YS01] YOSHITOMI, K. J., SHANN, J. R.: *Corn (Zea mays L.) root exudates and their impact on <sup>14</sup>C-pyrene mineralization.* Soil Biol. Biochem. 33, Seiten 1769-1776, 2001.
- [ZM09] ZORITA, S., MARTENSSON, L., MATHIASSEN, L.: *Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of sweden.* Sci Total Environ 407 (8), Seiten 2760 – 2770, 2009
- [ZP12] ZULOAGA, O., NAVARRO, P., BIZKARGUENAGA, E., IPARRAGUIRRE A., VALLEJO, A., OLIVARES, M., PRIETO, A.: *Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review.* Anal Chim Acta. 736, Seiten 7–29, 2012 <http://dx.doi: 10.1016/j.aca.2012.05.016>
- [ZZ05] ZHANG, Y. P.; ZHOU, J. L.: *Removal of estrone and 17-estradiol from water by adsorption.* Water Research 39 (16), Seiten 3991 – 4003, 2005.

## Anhang

Ausgewählte Tabellen aus dem Abschlussbericht:

„Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (Phase I)“

Ergebnisse Wasseruntersuchungen Filtervarianten 1 – 5 (Lysimeter):

Tabelle A1: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten (n = 7), in Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt

Parameter	Einheit	Zulauf	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5
pH-Wert	-	6,92 (0,07)	7,42 (0,33)	7,42 (0,24)	7,41 (0,27)	7,43 (0,34)	7,57 (0,27)
Temp.	°C	17,13 (3,62)	14,37 (4,15)	14,33 (4,05)	14,66 (3,83)	14,54 (4,04)	14,80 (4,18)
O <sub>2</sub> -Gehalt	mg x l <sup>-1</sup>	3,17 (0,36)	6,93 (0,96)	6,95 (0,74)	6,66 (0,85)	6,63 (0,78)	6,70 (0,91)
AFS	mg x l <sup>-1</sup>	7,45 (2,04)	2,96 (2,71)	2,80 (2,93)	2,42 (1,56)	1,95 (1,10)	3,02 (1,07)
Leitfähigk.	µS x cm <sup>-1</sup>	1122 (121)	1124 (133)	1134 (145)	1150 (138)	1178 (145)	1123 (99)
Cl <sup>-</sup>	mg x l <sup>-1</sup>	177 (34)	166 (38)	174 (41)	167 (42)	169 (46)	164 (40)

Tabelle A2: ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beprobungsphase von Mai – November 2012, alle Angaben in mg/l

Monat		TOC	BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-ges	P-ges
<b>M A I</b>	Z	10,4	2,91	28,60	0,613	2,72	5,37	0,28
	1	6,71	< 0,5	23,00	< 0,015	4,97	6,14	0,499
	2	7,27	0,50	23,00	< 0,015	4,70	6,20	0,399
	3	< 3	< 0,5	6,32	< 0,015	2,24	2,98	0,469
	4	< 3	< 0,5	2,18	< 0,015	1,26	1,80	0,709
	5	< 3	0,73	11,9	< 0,015	1,55	1,90	0,554
<b>J U N I</b>	Z	11,8	4,88	36,00	0,372	8,32	10,60	0,726
	1	6,72	1,01	16,50	0,022	7,90	9,61	0,226
	2	6,26	0,60	18,10	0,021	4,57	5,76	0,307
	3	< 3	< 0,5	8,31	< 0,015	3,33	4,26	0,308
	4	< 3	0,70	5,66	< 0,015	2,12	3,37	0,392
	5	< 3	0,71	5,53	< 0,015	5,12	6,38	0,499
<b>J U L I</b>	Z	14,00	5,47	33,70	0,671	5,66	8,70	0,552
	1	4,79	1,64	11,30	< 0,015	2,64	4,13	0,135
	2	5,36	1,03	12,40	< 0,015	0,39	1,65	0,122
	3	< 3	0,51	6,58	< 0,015	< 0,23	1,06	0,094
	4	< 3	0,64	4,16	< 0,015	< 0,23	1,09	0,153
	5	< 3	1,00	3,85	< 0,015	4,13	5,46	0,397
<b>A U G.</b>	Z	12,10	2,94	28,30	0,858	6,50	9,37	0,666
	1	5,67	1,56	15,00	0,021	2,12	3,67	0,18
	2	6,02	0,57	15,00	0,015	< 0,23	1,51	0,478
	3	3,05	0,69	7,76	< 0,015	< 0,23	< 1	0,135
	4	< 3	< 0,5	5,54	< 0,015	< 0,23	< 1	0,085
	5	< 3	< 0,5	6,20	< 0,015	6,21	7,81	0,400
<b>S E P T.</b>	Z	10,50	5,16	31,60	0,491	2,23	4,65	-
	1	6,64	2,04	15,30	0,031	1,37	2,64	0,178
	2	6,19	1,00	16,00	0,028	0,332	1,33	0,302
	3	3,50	0,66	9,78	0,020	< 0,23	< 1	-
	4	< 3	< 0,5	6,48	0,018	< 0,23	< 1	0,105
	5	< 3	0,70	7,21	0,018	4,48	5,83	0,450
<b>O K T.</b>	Z	10,7	3,47	33,1	0,896	4,22	7,13	0,303
	1	5,86	1,43	18,5	0,036	4,94	-	0,072
	2	5,46	2,17	14,3	0,037	0,896	1,89	0,056
	3	< 3	0,60	10,8	0,022	< 0,23	< 1	< 0,05
	4	< 3	0,99	8,43	0,021	< 0,23	1,36	0,062
	5	< 3	< 0,5	8,12	0,020	4,29	-	0,342
<b>N O V.</b>	Z	11,4	2,45	33,9	0,650	3,92	6,58	0,481
	1	6,06	1,36	17,1	0,026	5,11	6,55	0,115
	2	6,15	0,58	15,4	0,024	3,12	4,40	0,066
	3	3,86	0,79	8,35	0,018	2,33	3,85	0,065
	4	< 3	0,65	4,88	< 0,015	1,26	2,13	0,091
	5	< 3	< 0,5	4,74	< 0,015	4,93	6,13	0,423

Tabelle A3: Carbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probenahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,32	1,50	1,15	3,20	7,50	1,30	2,00	0,87	1,82	1,20
1	4,54	1,40	0,75	3,70	1,95	1,50	1,40	0,43	3,21	1,20
2	1,66	1,60	0,06	4,54	2,70	1,50	0,10	0,45	0,68	1,40
3	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,80	< 0,05	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
4	0,19	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,60	< 0,05	< 0,05	0,37	0,56	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,05	1,75	0,82	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A4: Carbamazepin-10,11-epoxid im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1-5 während der Beschickungsphase Mai – November 2012

Variante	Probenahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,42	0,07	< 0,05	0,42	1,00	0,02	2,00	0,20	0,45	0,22
1	0,45	0,09	< 0,05	< 0,05	1,85	0,30	0,90	0,24	0,46	0,26
2	0,39	0,08	< 0,05	< 0,05	0,58	0,36	< 0,05	0,27	0,46	0,27
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	0,08	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,35	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A5: trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1-5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probenahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	< 0,05	2,70	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,50	0,70	0,28	2,99	3,90
1	0,28	2,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,30	0,15	0,24	6,42	3,23
2	0,28	2,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,20	0,16	< 0,05	0,89	3,20
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,21	< 0,05	< 0,05	1,47	0,67
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,49	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,30	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A6: Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,57	0,49	2,09	3,30	1,10	0,58	1,80	0,15	5,15	0,55
1	0,53	0,66	0,41	2,10	0,90	0,91	0,12	0,15	1,05	0,62
2	0,43	1,15	0,61	1,30	0,54	0,90	0,09	0,17	0,25	0,49
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,40	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,35	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,56	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A7: N4-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	< 0,05	< 0,05	0,67	0,76	< 0,05	< 0,05	1,70	0,17	3,47	< 0,05
1	< 0,05	< 0,05	0,85	0,73	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	4,03	< 0,05
2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,24	3,16	< 0,05
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	0,50	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,15	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A8: Ciprofloxacin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,96	0,05	1,26	0,05	1,37	0,078	0,18	2,82	5,90	n.b.
1	0,42	< 0,05	0,58	< 0,05	1,70	< 0,05	< 0,05	0,82	1,06	n.b.
2	0,21	< 0,05	0,70	< 0,05	1,25	< 0,05	< 0,05	0,68	2,24	n.b.
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,53	< 0,05	n.b.
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A9: Diclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	3,20	6,80	1,62	3,30	9,05	4,60	1,00	5,80	2,90	5,00
1	2,50	6,00	0,16	1,50	1,80	1,10	0,52	3,65	0,56	3,10
2	2,0	3,70	< 0,05	1,50	2,65	0,86	< 0,05	0,13	0,23	1,90
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,35	< 0,05	< 0,05	0,49	0,29	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,25	< 0,05	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,60	0,22	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A10: 4'-Hydroxydiclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	1,30	1,4	0,23	6,70	4,85	1,00	0,95	3,97	4,80	2,60
1	1,57	0,89	0,16	1,20	3,00	0,17	0,35	0,79	0,13	1,10
2	1,61	0,79	0,06	1,80	2,60	0,11	0,30	1,28	< 0,05	0,47
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Tabelle A11: 5-Hydroxydiclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,39	0,31	0,32	8,90	3,70	n.b.	0,15	0,81	3,84	n.b.
1	0,23	0,15	0,21	1,85	< 0,05	n.b.	< 0,05	0,58	0,31	n.b.
2	0,45	0,13	0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	1,46	1,68	n.b.
3	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	1,15	0,29	n.b.
4	0,26	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	0,49	0,19	n.b.
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	< 0,05	0,16	n.b.

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

