SACHBERICHT ZUM VERWENDUNGSNACHWEIS

WIR! – H_2-Well – Elektrolysesauerstoff zur Anwendung in der Abwasserreinigung – Elimination von Mikroschadstoffen über Ozonierung und Photokatalyse

Pho2zon

TP4: Charakterisierung eines Photokatalysereaktors für die Kombination mit der Ozonierung auf Grundlage von Elektrolysesauerstoff

FÖRDERKENNZEICHEN: **03WIR1808D**

VERBUNDPARTNER: **MFPA** - Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 9
99423 Weimar

Wiss. Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. Carsten Könke
Projektleitung: Manuel Dutschke

LAUFZEIT: 01.05.2023 bis 31.12.2025

FÖRDERUNG: Das Vorhaben und die damit verbunden Arbeiten seitens des Partners MFPA Weimar wurden durch das Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt in der Programmlinie WIR! – Wandel durch Innovation in der Region gefördert.

Gefördert durch:

Wandel durch Innovation in der Region

Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt

Inhalt

Teil I – KURZBERICHT 3

1. Ausgangssituation und wissenschaftlich-technischer Stand 3

2. Ablauf des Vorhabens 3

3. Wesentliche Ergebnisse des Vorhabens 4

Teil II – EINGEHENDE DARSTELLUNG 5

1. Motivation, Regulatorik und analytische Grundlagen 5

1.1 Motivation des Verbundprojekts 5

1.2 Erweiterte Anforderungen an die Abwasserbehandlung: WRRL und KARL 5

1.3 Regulatorische Basis der Spurenstoffuntersuchungen in Pho2zon 6

1.4 Quantifizierung anthropogener Spurenstoffe mit Target-Analytik 6

1.5 Non-Target-Screening (NTS) als Ergänzung zur Target-Analytik 7

2. Analytische Herausforderungen und Lösungsansätze bei der Charakterisierung der vierten Reinigungsstufe 8

2.1 Herausforderungen durch die Erweiterung der Target-Liste 8

2.2 Entwicklung eines Workflows zur Analyse der erweiterten Spurenstoffliste mittels Gaschromatographie 8

2.3 Projektbezogene Erweiterung der Probenvorbereitung und Detektionstechniken 13

2.4 Entwicklung eines automatisierten Monitoring-Systems in Form einer online-SPE-HPLC-DAD-Methode 13

2.5 Automatisierte Datenaufbereitung für Standardisierung und Vergleichbarkeit 17

3. Innovative Verfahrensansätze: Laborversuche und Pilotanlage 18

3.1 Technologische Lücken konventioneller Verfahren 18

3.2 Synergetische Effekte durch Technologiekopplung 18

3.3 Umsetzung in Labor- und Pilotanlagen 19

3.4 Laborprüfstand und Charakterisierung der Verfahrenskombination im Labormaßstab 20

3.5 Charakterisierung der Verfahrenskombination als vierte Reinigungsstufe im Demonstrator-Maßstab 22

4. Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises 26

5. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten in Bezug auf die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele der MFPA Weimar in Pho2zon 26

6. Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 27

7. Fortschritt im relevanten Themengebiet während der Projektlaufzeit 28

8. Veröffentlichung der Ergebnisse 29

Teil I – Kurzbericht

1. Ausgangssituation und wissenschaftlich-technischer Stand

Durch die Novellierung der europäischen Kommunalabwasserrichtlinie (KARL) werden deutlich höhere Anforderungen als bisher an die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser gestellt. Zu diesen zählen unter anderem Arzneimittelrückstände, Biozide, Industriechemikalien und weitere Mikroschadstoffe, die durch konventionelle Kläranlagen nur unzureichend entfernt werden. **Für zahlreiche Kläranlagen wird deshalb die Einführung einer sogenannten 4. Reinigungsstufe erforderlich.** Bereits etablierte Verfahren der weitergehenden Abwasserbehandlung sind insbesondere die Ozonierung in Kombination mit der Aktivkohleadsorption. Beide Technologien erreichen in Kombination hohe Eliminationsleistungen für viele organische Spurenstoffe, besitzen jedoch auch Grenzen bei der Zurückhaltung bzw. Elimination einzelner persistenter oder schwer abbaubarer Verbindungen. Außerdem können durch den Verfahrensschritt der Ozonierung unerwünschte Transformationsprodukte entstehen, deren Eigenschaften und Umweltwirkungen nicht immer ausreichend bekannt sind.

Vor diesem Hintergrund verfolgte das **Verbundvorhaben „Pho2zon“** das Ziel, eine innovative vierte Reinigungsstufe auf Basis der Kombination von Ozonierung und Photokatalyse zu entwickeln. Dabei wird Elektrolysesauerstoff genutzt, welcher Onsite mittels Elektrolyseurs erzeugt werden kann. An dieser Stelle findet eine innovative Sektorenkopplung zum Bereich der Wasserstoffinfrastruktur bzw. der damit verbundenen Energiesysteme statt. Im **Teilvorhaben der MFPA Weimar** sollte die Verfahrenskombination von Ozonung und Photokatalyse in verschiedenen Skalierungsstufen untersucht werden und dabei falls vorliegend synergetische Effekte beschrieben werden.

Im Detail bestand die Aufgabe der **MFPA Weimar** darin, die entwickelte Reaktortechnik analytisch und verfahrenstechnisch zu charakterisieren, geeignete Messmethoden für die Bewertung der Reinigungsleistung zu entwickeln und die Übertragung vom Labor- in den Demonstratormaßstab wissenschaftlich zu begleiten. Grundlage hierfür waren etablierte Verfahren der Spurenstoffanalytik mittels Flüssigkeits- und Gaschromatographie sowie bestehende Workflows der weitergehenden Abwasserbehandlung.

2. Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn des Projektes wurden die regulatorischen Anforderungen an die zukünftige Spurenstoffüberwachung analysiert und darauf aufbauend die notwendigen analytischen Grundlagen geschaffen. Die MFPA entwickelte und validierte neue Analyseverfahren zur Bestimmung relevanter Mikroschadstoffe im Abwasser. Dabei wurden bestehende Methoden erweitert, um neben den in der Kommunalabwasserrichtlinie geforderten Indikatorsubstanzen auch weitere stoffliche Zielgrößen erfassen zu können. Zusätzlich wurden automatisierte Auswerte- und Monitoringwerkzeuge entwickelt, um die Vergleichbarkeit und Effizienz der Analytik zu erhöhen.

Parallel dazu erfolgte die Konzeption und der Aufbau eines realitätsnahen und matrixtoleranten Laborprüfstands, mit denen die durch den Technologieträger bereitgestellten Photokatalyse- und Ozonierungsreaktoren unter reproduzierbaren Bedingungen untersucht werden konnten. Zur eingehenden Charakterisierung wurden die Reaktoren sowohl einzeln als auch in Kombination

betrieben und hinsichtlich ihres Abbauergebnisses bezüglich der relevanten Spurenstoffe bewertet. Die gewonnenen Ergebnisse dienten gleichzeitig der Optimierung der Reaktortechnik und der Vorbereitung einer technischen Skalierung.

Im weiteren Projektverlauf erfolgte die Übertragung der Erkenntnisse auf einen Demonstrator im technischen Maßstab auf der Versuchskläranlage Sonneberg-Heubisch, welcher durch die Projektpartner aufgebaut und durch die MFPA Weimar mit Mess- und Probenahmetechnik unterstützt wurde. An der Versuchskläranlage konnte damit das kombinierte Reinigungsverfahren aus Ozonierung und Photokatalyse unter realen Abwasserbedingungen getestet und mit typischer Steuer- und Regeltechnik eingebunden werden. Hinsichtlich des Demonstratorbetriebs übernahm die MFPA die Durchführung der spurenanalytischen Untersuchungen sowie die Bewertung der Reinigungsleistung.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt durchgeführt. Die MFPA Weimar arbeitete eng mit der **Bauhaus-Universität Weimar**, dem **HySON - Institut für Angewandte Wasserstoffforschung Sonneberg gGmbH,** der **Lynatox GmbH** als Technologieträger sowie den **Wasserwerken Sonneberg** zusammen. Die Koordination des Verbundprojekts lag bei der Bauhaus-Universität Weimar. Die kontinuierliche Abstimmung der Ergebnisse ermöglichte eine schrittweise Optimierung der Technologiekombination und die erfolgreiche Umsetzung des Demonstrators im technischen Maßstab.

3. Wesentliche Ergebnisse des Vorhabens

Die Ergebnisse des Demonstratorbetriebs an der Kläranlage zeigen, dass die Kombination von Ozonierung und Photokatalyse grundsätzlich geeignet sein kann, die Anforderungen einer zukünftigen vierten Reinigungsstufe zu erfüllen. Die damit verbundenen Analyseworkflows werden den Anforderungen eines Dauerbetriebs an der Kläranlage gerecht. Die Konzeption und der Betrieb anwendungsnaher Prüfstände gelangen. Insbesondere im Labormaßstab konnten dadurch gegenüber den Einzelverfahren verbesserte Abbauleistungen für ausgewählte Spurenstoffe nachgewiesen werden. Diese synergetischen Effekte bei der Übergabe von Rest-Ozon in die photokatalytische Reaktorstufe bestätigen die Grundannahme des Vorhabens und zeigen das weitere Potential des kombinierten Verfahrens auf. Besonders deutlich wurde, dass einige Substanzen erst durch die Kombination beider Verfahren wirksam abgebaut werden konnten.

Ein weiterer wesentlicher Projekterfolg war die Entwicklung robuster Analyseworkflows für die Spurenstoffüberwachung. Hierzu zählen neue gas- und flüssigchromatographische Methoden, ein automatisiertes Online-SPE/HPLC-DAD-Monitoringsystem sowie Softwarewerkzeuge zur standardisierten Datenauswertung. Auf diese Weise konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse deutlich erhöht und der betriebliche Aufwand bei der Spurenanalyse gesenkt werden. Außerdem ergeben sich an dieser Stelle wichtige Anknüpfungspunkte zum einem anwendungsbezogenen Forschungsdatenmanagement.

Letztlich wurden wichtige Erkenntnisse zur Auslegung, Betriebsweise und Skalierung der Reaktoren gewonnen, die als Grundlage für die weitere technische Entwicklung dienen. Fragen zur langfristigen Energieeffizienz und Wirtschaftlichkeit bedürfen jedoch weiterer Untersuchungen im Dauerbetrieb.

Aus Sicht des Verbundvorhabens leisteten die durchgeführten Arbeiten einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung innovativer Verfahren für die zukünftige vierte Reinigungsstufe kommunaler Kläranlagen und schufen gleichzeitig die analytischen Grundlagen für deren Bewertung und Überwachung.

Teil II – Eingehende Darstellung

1. Motivation, Regulatorik und analytische Grundlagen

1.1 Motivation des Verbundprojekts

Die kommunale Abwasserbehandlung in der Europäischen Union steht vor einem tiefgreifenden Wandel, der durch die revidierte Kommunalabwasserrichtlinie (EU) 2024/3019 (KARL) eingeleitet wurde.[1] Diese Richtlinie, die am 1. Januar 2025 in Kraft getreten ist, verschärft die Anforderungen an Kläranlagen deutlich und markiert damit einen Paradigmenwechsel im Gewässerschutz. Ein zentraler Aspekt ist die Ausweitung des Anwendungsbereichs auf Kläranlagen ab 1.000 Einwohnergleichwerten (EGW), die bisher erst ab 2.000 EGW greifen musste. [2]

Noch entscheidender ist jedoch die verbindliche Einführung einer vierten Reinigungsstufe, die speziell auf die Entfernung anthropogener Spurenstoffe - insbesondere organische Mikroschadstoffe - abzielt.[3] Diese Substanzen, zu denen Arzneimittelrückstände, Hormone, Biozide, Flammschutzmittel, Duftstoffe sowie per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) zählen, werden in konventionellen Reinigungsstufen nur unzureichend eliminiert. Die KARL verlangt zudem ein systematisches Monitoring dieser Stoffe, um den Schutz von Wasserressourcen und die öffentliche Gesundheit nachhaltig zu gewährleisten.[4,5] Die Dringlichkeit dieser Maßnahmen wird durch aktuelle Erkenntnisse unterstrichen: Trotz hoher Entfernungsraten für viele organische Schadstoffe in bestehenden Verfahren gelangen weiterhin erhebliche Mengen an anthropogenen Spurenstoffen in die Umwelt. Diese Stoffe können bereits in extrem niedrigen Konzentrationen ökotoxikologische Effekte auslösen, etwa durch die Störung endokriner Systeme bei Wasserorganismen oder die Förderung antimikrobieller Resistenzen.[6]

Vor diesem Hintergrund kommt dem Projekt *Pho2zon* eine zentrale Rolle zu. Es adressiert nicht nur die technologischen Lücken bestehender Verfahren wie Ozonung oder Aktivkohleadsorption, die vor allem auf gelöste organische Spurenstoffe abzielen, sondern entwickelt auch innovative Lösungen für eine effiziente vierte Reinigungsstufe, die auf der Kombination von Ozonierung und Photokatalyse basiert. Diese Verfahrenskombination verspricht nicht nur höhere Eliminationsraten, sondern auch eine gezielte Anpassung der Prozessparameter an stoffspezifische Abbauwege, um Toxifizierungen zu vermeiden und die Wirtschaftlichkeit zu steigern.

1.2 Erweiterte Anforderungen an die Abwasserbehandlung: WRRL und KARL

Die *Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)* und die *Kommunalabwasserrichtlinie (KARL)* bilden die zentralen regulatorischen Säulen für den Gewässerschutz in der EU. Mit der novellierten KARL 2024/3019 wird der Anwendungsbereich nicht nur auf kleinere Kläranlagen ausgeweitet, sondern es werden auch verbindliche Vorgaben für die vierte Reinigungsstufe eingeführt.[1,2] Diese zielt vor allem auf die Entfernung anthropogener Spurenstoffe ab, die in konventionellen Verfahren nur unzureichend eliminiert werden. Zu den prioritären Stoffgruppen zählen: [4]

- *Arzneimittelrückstände* (z. B. Antibiotika, Schmerzmittel, Hormone)
- *Biozide und Pflanzenschutzmittel*
- *Industriechemikalien* (z. B. Flammschutzmittel, Weichmacher)
- *PFAS* (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen)
- *Duftstoffe und Kosmetikinhaltsstoffe*

Die Richtlinie verlangt zudem die Erstellung von Risikogebietslisten bis 2030, in denen die Konzentration oder Akkumulation dieser Stoffe ein Risiko für Mensch oder Umwelt darstellt. Gemäß Artikel 8 Absatz 1 der KARL 2024/3019 sind alle Kläranlagen ab 150.000 Einwohnerwerten (EW) zur Installation einer vierten Reinigungsstufe verpflichtet. Für Anlagen ab 10.000 EW gilt diese Pflicht ausschließlich in Risikogebieten (Artikel 8 Absatz 2), wobei die Definition dieser Gebiete derzeit noch erarbeitet wird.[2] Besonders betroffen sind dabei Trinkwasserentnahmestellen, Badegewässer, Aquakulturgebiete sowie Seen und Flüsse mit hohem Kläranlagenanteil am Abfluss. Zudem schreibt die KARL ein systematisches Monitoring von PFAS, Mikroplastik und Antibiotikaresistenzen vor, mit einer Probenahmehäufigkeit von mindestens zwei Mal pro Jahr für Anlagen ≥ 150.000 EW und mindestens alle zwei Jahre für Anlagen zwischen 10.000 und 150.000 EW.

1.3 Regulatorische Basis der Spurenstoffuntersuchungen in Pho2zon

Während die KARL die Mindestanforderungen für die vierte Reinigungsstufe definiert, geht ein vielbeachteter Konzeptvorschlag des Umweltbundesamts (UBA) deutlich weiter. Das UBA hat eine Minimumliste von 40 prioritären Stoffen erarbeitet, die sich aus einer systematischen Prüfung von Rechtsvorschriften, EU-Beobachtungslisten, ökotoxikologischer Relevanz und analytischer Machbarkeit ableitet.[7] Diese Liste umfasst Stoffgruppen wie Schwermetalle, Arzneimittel, Biozide, Flammschutzmittel, Duftstoffe und PFAS und soll als Grundlage für standardisierte Untersuchungen dienen. Besonders betont wird dabei die Notwendigkeit einer einheitlichen Analytik nach Normen wie der *DIN EN ISO 21676:2022-01*, um vergleichbare Datensätze zu generieren und eine projektübergreifende Bewertung zu ermöglichen.[8]

Die Erweiterung der KARL-Substanzliste um zusätzliche anthropogene Spurenstoffe, wie sie im UBA-Konzeptvorschlag gefordert wird, bringt jedoch erhebliche analytische Herausforderungen mit sich. Während die KARL eine Grundliste vorgibt, die vor allem auf bekannte und gut charakterisierte Schadstoffe abzielt, schlägt das UBA eine erweiterte Liste vor, die auch weniger gut untersuchte, aber ökotoxikologisch relevante Substanzen berücksichtigt.[7] Diese Erweiterung erfordert nicht nur eine Anpassung der analytischen Methoden, sondern auch eine Neubewertung der Nachweisgrenzen und Quantifizierungsstrategien, um den Anforderungen der Richtlinie gerecht zu werden.[4]

1.4 Quantifizierung anthropogener Spurenstoffe mit Target-Analytik

Die Target-Analytik bildet das Rückgrat der aktuellen Überwachung anthropogener Spurenstoffe in Abwässern. Sie ermöglicht die quantitative Bestimmung bekannter Schadstoffe mit hoher Präzision und Empfindlichkeit. Als Standardmethode hat sich dabei die Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) etabliert, die nach *DIN EN ISO 21676:2022-01* durchgeführt wird.[8] Diese Methode erlaubt die simultane Bestimmung einer Vielzahl von Substanzen in komplexen Matrices wie Kläranlagenabläufen und bietet dabei Nachweisgrenzen im Nanogramm-pro-Liter-Bereich, eine Voraussetzung, um die in der KARL geforderten Umweltqualitätsnormen einzuhalten.

Die KARL sieht vor, dass Kläranlagen ab 150.000 EGW eine regelmäßige Überwachung der prioritären Stoffe durchführen müssen. Dazu zählen die in ***Tabelle 1*** aufgeführten Arzneimittelwirkstoffe[1]. Bei der Überwachung der vierten Reinigungsstufe müssen Betreiber von betroffenen Kläranlagen mindestens sechs Indikatorsubstanzen messen. Die Richtlinie schreibt vor, dass Substanzen aus der Kategorie 1 doppelt so häufig in dieser Auswahl vertreten sein müssen wie Substanzen aus der Kategorie 2.

Tabelle 1: Relevante Wirkstoffe gemäß KARL

Kategorie 1 Stoffe, die sehr leicht zu behandeln sind	**Kategorie 2** Stoffe, die leicht zu entfernen sind
i) Amisulprid (CAS-Nr. 71675-85-9) ii) Carbamazepin (CAS-Nr. 298-46-4) iii) Citalopram (CAS-Nr. 59729-33-8) iv) Clarithromycin (CAS-Nr. 81103-11-9) v) Diclofenac (CAS-Nr. 15307-86-5) vi) Hydrochlorothiazid (CAS-Nr. 58-93-5) vii) Metoprolol (CAS-Nr. 37350-58-6) viii) Venlafaxin (CAS-Nr. 93413-69-5)	i) Benzotriazol (CAS-Nr. 95-14-7) ii) Candesartan (CAS-Nr. 139481-59-7) iii) Irbesartan (CAS-Nr. 138402-11-6) iv) Gemisch aus 4-Methylbenzotriazol (CAS-Nr. 29878-31-7) und 5-Methylbenzotriazol (CAS-Nr. 136-85-6)

1.5 Non-Target-Screening (NTS) als Ergänzung zur Target-Analytik

Während die Target-Analytik die quantitative Bestimmung bekannter Schadstoffe ermöglicht, bietet das Non-Target-Screening (NTS) die Möglichkeit, unbekannte Kontaminanten zu identifizieren. Dies ist besonders relevant, da in Abwässern eine Vielzahl nicht charakterisierter Substanzen vorkommt, die durch konventionelle Methoden nicht erfasst werden. Das NTS nutzt hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) in Kombination mit Hochleistungsflüssigchromatopgraphie (HPLC), um Massenspektren zu erfassen und unbekannte Verbindungen zu identifizieren. Dies ermöglicht nicht nur die retrospektive Suche nach neuen Schadstoffen in archivierten Daten, sondern auch die Charakterisierung von Transformationsprodukten, die während der Abwasserbehandlung entstehen können.[9–15]

Ein zentrales Hindernis für die breite Anwendung von NTS und die Vergleichbarkeit von Daten zwischen verschiedenen Laboren und Projekten ist die mangelnde Standardisierung der Methoden. Der Leitfaden der Wasserchemischen Gesellschaft (Fachgruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker) und der Priorisierungsrahmen des Umweltbundesamts bieten hier erste Ansätze, um einheitliche Probenahmeprotokolle, Blindwertkontrollen und Datenbanken für die Identifizierung unbekannter Substanzen zu etablieren. [4,14] Dennoch besteht weiterhin ein erheblicher Bedarf an Harmonisierung, insbesondere bei der Auswertung von HRMS-Daten und der Validierung von Identifizierungsmethoden.

2. Analytische Herausforderungen und Lösungsansätze bei der Charakterisierung der vierten Reinigungsstufe

2.1 Herausforderungen durch die Erweiterung der Target-Liste

Die Erweiterung der Targetliste um zusätzliche anthropogene Spurenstoffe - wie sie aus der systematischen Auswahl des UBA-Konzeptvorschlags hervorgehen - bringt erhebliche analytische Herausforderungen mit sich.[16] Zum einen erhöht sich die Komplexität der Probenmatrix, da viele der neuen Substanzen in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegen oder durch Matrixeffekte (z. B. Ionensuppression in der LC-MS/MS) schwerer nachweisbar sind. Zum anderen erfordert die Quantifizierung einer größeren Anzahl von Substanzen eine Optimierung der chromatographischen Trennung und der massenspektrometrischen Detektion, um Interferenzen zwischen den Analyten zu minimieren.[11,17–19]

Ein weiteres Problem stellt die fehlende Standardisierung der Methoden für viele der neu aufgenommenen Stoffe dar.[16] Während für etablierte Analyten wie Diclofenac oder Carbamazepin validierte Methoden existieren, müssen für andere Substanzen, wie insbesondere aus anderen Substanzklassen (PFAS, Biozide) oder Transformationsprodukte, erst noch neue Analysenprotokolle entwickelt und validiert werden. Dies betrifft nicht nur die Probenvorbereitung (z. B. Festphasen-Extraktion vs. Direktinjektion), sondern auch die Kalibrierung und Qualitätssicherung, um sicherzustellen, dass die Ergebnisse vergleichbar und reproduzierbar sind.[18,20]

2.2 Entwicklung eines Workflows zur Analyse der erweiterten Spurenstoffliste mittels Gaschromatographie

2.2.1 Notwendigkeit eines Target-spezifischen GC-Workflows

Nicht alle Mikroschadstoffe des Konzeptvorschlags des Umweltbundesamtes können mithilfe von LC-MS/MS Geräten identifiziert und quantifiziert werden. Für zehn Analyten empfiehlt sich eine alternative Analysemethode, die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Hauptsächlich kommt diese bei Analyten zum Einsatz, die aufgrund ihrer chemischen Struktur eher lipophil sind und sich unter Schutzgas verdampfen lassen. Letzteres kann insbesondere durch selektive Modifikation eines Analyten (Derivatisierung) beeinflusst werden. Ein Nachteil der Gaschromatographie ist jedoch die notwendige Vorbehandlung wasserhaltiger Proben, da die meisten zur Retention eingesetzten stationären Phasen hydrolyseempfindlich sind. Auf eine arbeitsintensive Probenvorbereitung kann daher besonders für die Spurenanalytik nicht verzichtet werden.

Um diese Arbeiten im projektbezogenen Rahmen zu halten, werden die Ziel-Analyten anhand ihrer funktionellen Motive in Gruppen eingeteilt. Die An- bzw. Abwesenheit bestimmter funktioneller Gruppen lässt auf ähnliche physiko-chemische Eigenschaften, wie z.B. die Hydrophilie eines Stoffes oder dessen Verdampfbarkeit schließen. Es ist wahrscheinlich, dass sich Stoffe mit ähnlichen funktionellen Gruppen auch durch ähnliche Probenvorbereitung anreichern und analysieren lassen. Im Falle der GC-geeigneten Mikroschadstoffe bedeutet dies eine Einteilung in Moleküle mit protischen funktionellen Gruppen (-OH und -COOH) und aprotische, eher lipophile Analyten. Die ***Abbildung 1*** zeigt die Unterteilung der Gruppe der protischen Analyten weiter in Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole. Aufgrund dieser Einteilung werden im Folgenden drei Strategien zur Target-spezifischen Probenvorbereitung erörtert.

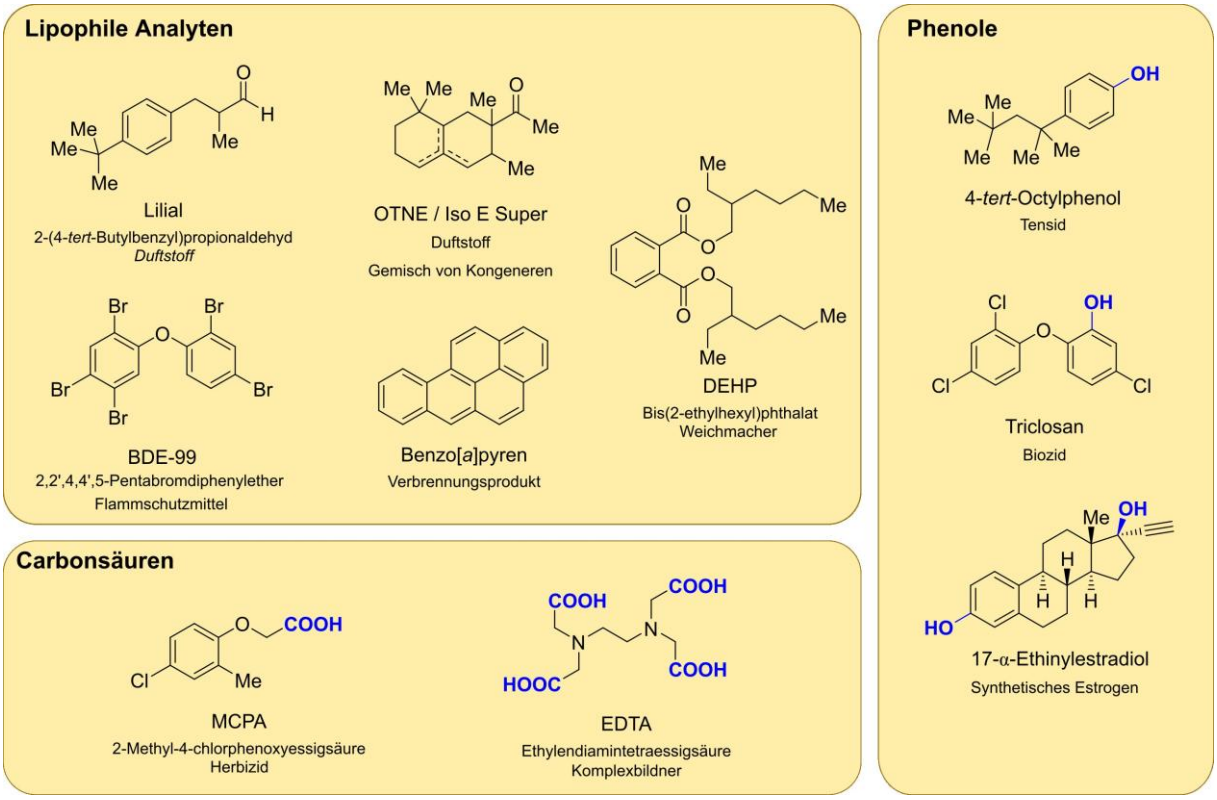


Abbildung 1: Für die gaschromatographische Analyse geeignete Mikroschadstoffe der UBA-Liste (Stand 2022) und deren Gruppierung anhand gemeinsamer funktioneller Gruppen. Blaue Hervorhebung: Wichtige protische Gruppen.

2.2.2 Strategien zur Probenvorbereitung

Gängige Methoden der Probenvorbereitung sind die klassische Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) und die modernere Festphasen-Extraktion (solid phase extraction, SPE). LLE hat den Vorteil der leichteren Skalierbarkeit und der geringeren Empfindlichkeit gegenüber schlecht filtrierbaren Matrices. SPE wiederrum bietet eine breitere Auswahl an SPE-Materialien und die Möglichkeit, auch relativ hydrophile Analyten an diesen stationären Phasen anzureichern.

In der Gruppe der lipophilen, aprotischen Mikroschadstoffe zeigen die Analyten eine geringe Wasserlöslichkeit. Sie können daher mit einem ähnlich lipophilen, mit Wasser nicht mischbarem organischen Lösungsmittel aus der wässrigen Matrix entfernt und angereichert werden. In der *DIN 38407-39:2011* (Bestimmung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Abwasser, Schlamm) wird hierfür ein Arbeitsablauf vorgestellt. Dieser umfasst die Extraktion der Abwasserprobe mit einer geringen Menge Cyclohexan, gefolgt vom Einengen der organischen Phase am Rotationsverdampfer auf 100 - 1000 µL, was bei einem Probenvolumen von näherungsweise einem Liter theoretisch einer 1000fachen Aufkonzentration entspräche.

Die Analytik von Phenolen, wie z.B. Kresolen oder Chlorphenolen, in wässrigen Matrices sieht klassischerweise eine Acetylierung, gefolgt von LLE, vor (*DIN 38407-27:2021* und *DIN EN 12673:1998*). Alternativ ist für Alkylphenole wie 4-tert-Octylphenol in der Norm *DIN EN ISO 18857-2:2011* die Festphasenextraktion und anschließende Derivatisierung durch Silylierung beschrieben. Letzteres deckt sich insbesondere mit der Recherche von Verfahren zur Analyse von 17-α-Ethinylestradiol in Umweltproben.[34]

Aufgrund der erwarteten Partikelfracht, insbesondere im Kläranlagenzulauf, fiel die Wahl auf HLB-SPE-Disks mit größerer Filteroberfläche anstelle der klassischen Kartuschen. Der Hersteller Affinisep (Le Houlme, Frankreich) bietet neben dem passenden SPE-Material und SPE-Station auch eine Applikationsvorschrift für die Extraktion von Ethinylestradiol und anderen endokrinen Disruptoren aus größeren Wasservolumina.[35]

Komplexe organische Carbonsäuren zeigen durch ihren pH-abhängigen, teilweise ionischen Charakter, die geringsten Dampfdrücke der drei vorgestellten Gruppen. Jedoch kann durch Veresterung der Carbonsäuren der Dampfdruck des Analyten erhöht, und sein chromatographisches Verhalten auf den standardmäßigen un- bis mittelpolar stationären Phasen verbessert werden. Die *DIN EN ISO 15913:2003* (Analyse von MCPA) sieht hierzu den Einsatz von vor-Ort erzeugtem Diazomethan, oder seinem weniger explosivem TMS-Derivat Trimethylsilyldiazomethan vor. Für die Routineanalytik schien dieser Ansatz unpraktikabel. Daher wurde auf die Probenvorbereitung für Komplexbildner nach *DIN EN ISO 16588:2003* (Analyse von EDTA) ausgewichen, die eine Veresterung mit einem in situ erzeugtem C3- oder C4-Essigsäureester in Gegenwart von gelöstem HCl vorschlägt. Dieses Verfahren sollte auch auf MCPA anwendbar sein.

2.2.3 Kalibration der projektbezogenen GC-Target-Analytik

Für die Gruppe der lipophilen Analyten wurden Benzophenon-D10 und Pyren-D10 aufgrund ihrer Verfügbarkeit und Siedepunkte als interne Standards ausgewählt. Bezugslösungen der Analyten wurden in einem Bereich von 25 – 400 ng/mL in Isooctan erstellt und ergaben durchweg sehr gute Kalibrierungen (***Tabelle 2***). Die scheinbar hohe Analytkonzentration rührt vom geplanten Messregime her, dass die Extraktion von etwa 1000 mL Abwasser mit Cyclohexan und anschließende Einengung des Extrakts in Isooctan vorsieht. Real entspräche dies einem Arbeitsbereich von 25 – 400 ng Analyt je Liter Abwasser.

Bei den Phenolen sieht die Affinisep-Extraktionsvorschrift die Elution der Analyten mit Methanol vor. Für die nachfolgende Derivatisierung mit einem Silylierungsreagenz wäre dieses protische Lösungsmittel nicht geeignet, da es in Konkurrenz mit den Hydroxylgruppen der Analyten tritt und so das Derivatisierungsreagenz verbraucht. Des Weiteren wäre eine Zehrung auch durch Spuren von co-eluiertem Restwasser möglich. Daher sollte der eluierte Extrakt vor weiterer Prozessierung bis zur Trockne eingeengt werden, um anschließend den Rückstand in einem trockenen Lösungsmittel wieder aufzunehmen. Ähnlich es ist auch in der *DIN EN ISO 18857-2:2011* für Alkylphenole beschrieben. Für die Kalibrierung wurden daher die drei Analyten 4-tert-Octylphenol, Triclosan, und 17-α-Ethinylestradiol im Kalibrierbereich von 10 – 750 ng mit dem internen Standard Bisphenol A-D16 vorgelegt und eingedampft. Der Rückstand wurde in Pyridin und N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) aufgenommen und eine Stunde bei 70 °C inkubiert.

Die Bestimmung von Komplexbildnern nach *DIN EN ISO 16588:2003* sieht die Bestimmung der Carbonsäuren aus dem eingedampften Rückstand einer 1M HCl Lösung vor. Die Carbonsäuren MCPA und EDTA wurden daher im Kalibrationsbereich von 50 – 1000 ng mit den jeweiligen internen Standards 6-Fluorchroman-2-carbonsäure (6-FCCA) und 1,2-PDTA, einem EDTA-Kongener, vorgelegt und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus n-Butanol und Acetylchlorid aufgenommen und zwei Stunden bei 90 °C inkubiert. Die Lösung wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Cyclohexan extrahiert. Die getrocknete organische Phase wird anschließend gaschromatographisch analysiert.

Dieses Kalibriervorgehen wird in ***Abbildung 2*** und ***Tabelle 2*** dargestellt und zeigt für alle drei Analytklassen gute Bestimmtheitsmaße R^2.

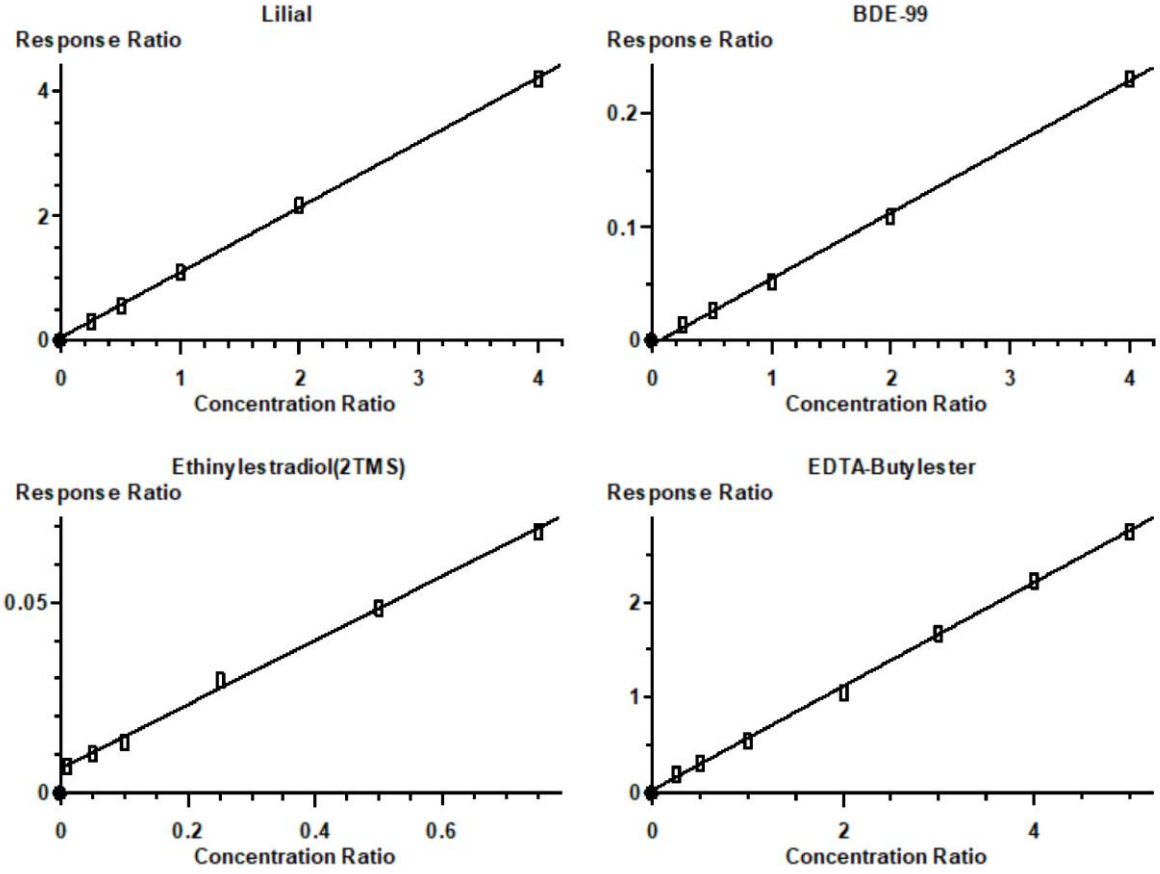
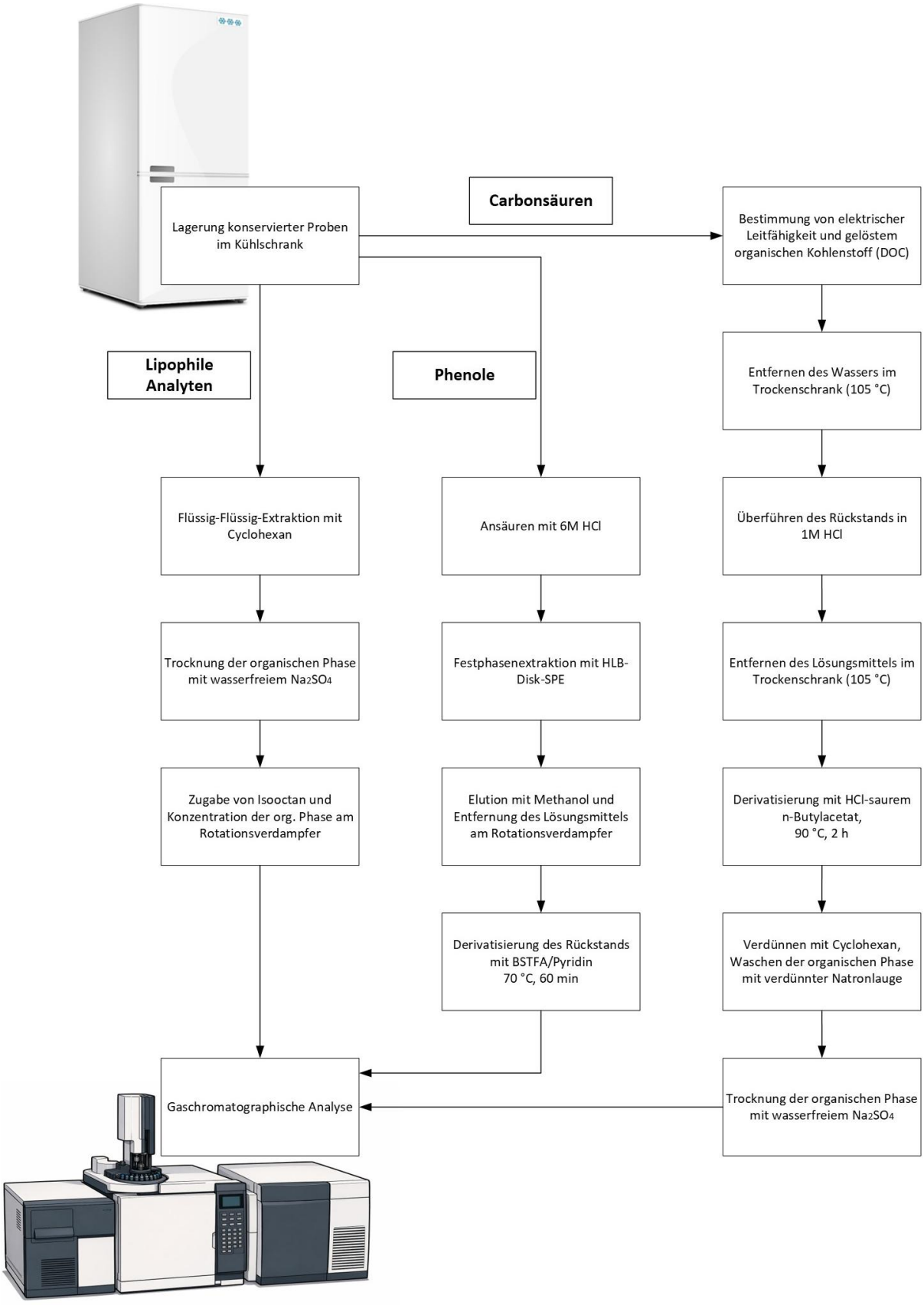


Abbildung 2: Beispielhafte Kalibriergeraden von Spurenstoffen verschiedener Substanzgruppen.

Tabelle 2: Kalibrierkenndaten der beschriebenen Analyseverfahren.

Analyt	Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2	Kalibrations-bereich [ng]	Bestimmtheits-maß R^2
Lilial	189,2	147,2	204,2	25-400	0,9998
OTNE	191,3	234,3	219,2	25-400	0,9998
DEHP	149,1	167,1	279,2	25-400	0,9991
BDE-99	405,9	403,9	563,8	25-400	0,9990
Benzo[a]pyren	252,2	250,2	126,1	25-400	0,9983
Octylphenol (TMS)	207,3	208,2	278,3	10-750	0,9945
Triclosan (TMS)	347,1	345,1	360,1	10-750	0,9956
Ethinylestradiol (2TMS)	425,3	285,2	300,3	10-750	0,9974
MCPA-Butylester	256,1	141,1	155,1	50-1000	0,9820
EDTA-Butylester	258,2	415,3	158,2	50-1000	0,9988

Eine Übersichtsdarstellung des entwickelten Prozessprotokolls für Abwasserproben ist in ***Schema 1*** dargestellt.



Schema 1: Workflow der Probenvorbereitung. Abbildungen von Laborgeräten stammen von publicdomainvectors.org oder wurden mit M365 Copilot (Basic) erstellt.

2.3 Projektbezogene Erweiterung der Probenvorbereitung und Detektionstechniken

Eine für die Charakterisierung einer oxidativen Reinigungstechnologie mittels Ozon angezeigte Erweiterung des analytischen Methodenspektrums um Non-Target-Screening-(NTS)-Analytik wurde im weiteren Projektverlauf zunächst zugunsten anderer Arbeitsschwerpunkte zurückgestellt.[14,15] Diese Priorisierung erfolgte vor dem Hintergrund, dass die detaillierte Charakterisierung von Transformationsprodukten vor allem erst nach Inbetriebnahme der gekoppelten Ozonierungs- und Photokatalyseverfahren an Innovationsgehalt gewinnt. Die bei einer alleinigen Ozonierung entstehenden Transformationsprodukte sind vielfach bereits bekannt und ihr Nachweis liefert daher nur einen begrenzten wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn.[21]

Die Kombination mit der Photokatalyse kann hingegen zur Entstehung bislang nicht beschriebener Abbauprodukte führen, deren Identifizierung und Bewertung mittels NTS einen innovativen Beitrag des Vorhabens darstellt.[12–15,22] Daher wurde der Fokus zunächst auf die Optimierung der Target-Analytik gelegt, um die Abwasseranalytik DIN-konform und effizienter zu gestalten. Hierzu zählten die Etablierung verschiedener Techniken wie Online-SPE (Solid Phase Extraction), Large-Volume-Injektion, Disk-SPE, Automatisierung der Probenahme sowie die Nutzung von Surrogat-Parametern wie dem spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK_{254}) und der TOC-Messung.[11,17,18,20,23–26]

Der SAK_{254} ist ein Summenparameter, der die Konzentration und Beschaffenheit gelöster organischer Stoffe im Wasser angibt. Er misst die Absorption von UV-Licht bei 254 nm, was besonders für aromatische Mikroschadstoffe, Huminstoffe und anderen Metaboliten charakteristisch ist. Eine Abnahme des SAK_{254} um 40 % korreliert in der Praxis oft mit einer Eliminationsleistung von 80 % für Mikroverunreinigungen, was ihn zu einem wichtigen Indikator für die Effizienz von Reinigungsstufen macht.[24]

Die Online-SPE ermöglicht die direkte, automatisierte Anreicherung von Zielanalyten aus der Wasserprobe, bevor diese im LC-MS/MS-System detektiert wird. Dies verbessert die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und reduziert Matrixeffekte, die durch andere Probenbestandteile verursacht werden können. Die Large-volume-Injektion erlaubt die Injektion großer Probenvolumina (bis zu mehreren Millilitern), was die Empfindlichkeit der Analyse weiter erhöht, insbesondere für Spurenstoffe in niedrigen Konzentrationen sowie deren Metabolite und Transformationsprodukte. [9,10] Die Disk-SPE nutzt dünne Scheiben aus Sorptionsmaterial, die eine schnelle und effiziente Extraktion ermöglichen, während die Automatisierung der Probenahme die Reproduzierbarkeit und Effizienz der Analytik steigert.

2.4 Entwicklung eines automatisierten Monitoring-Systems in Form einer online-SPE-HPLC-DAD-Methode

2.4.1 Notwendigkeiten und Vorteile der Methode

Ein weiterer Schwerpunkt von Pho2zon liegt auf der Entwicklung automatisierter Monitoring-Systeme, die eine Echtzeitüberwachung von Spurenstoffen im Kläranlagenablauf bzw. der Pilotanlage auf der Versuchskläranlage Sonneberg-Heubisch ermöglichen.[23,27] Das System basiert auf der Entwicklung von At-line-LC-Methoden gekoppelt mit Online-Sensorik und ermöglicht eine kontinuierliche Beprobung und Erfassung der Schadstoffkonzentrationen.[28] Dies ist wichtig, um dynamische Prozesse, wie etwa schwankende Einträge von Spurenstoffen im Tages- und Jahresverlauf, zu erfassen und die Prozesssteuerung entsprechend anzupassen.

Das Ziel dieser Teilaufgabe bestand in der Entwicklung und Validierung einer HPLC-Messmethode, welche Probenvorbereitung, chromatographische Trennung und Detektion mit geringem Aufwand ermöglicht. Zur automatisierten Probenvorbereitung wurde die HPLC mit einer Online-SPE-Kartusche erweitert. Im Vergleich zur klassischen Offline-SPE wird die Analysendauer verkürzt und die Reproduzierbarkeit erhöht. Zudem sollte die Methode für At-line Messungen an der Kläranlage angewendet werden. Dadurch wird zeitlichen Veränderungen der entnommenen Abwasserprobe vorgebeugt und der aktuelle Prozesszustand exakter widergespiegelt.

Ein Diodenarraydetektor (DAD) eignet sich als guter Kompromiss zwischen ausreichender Sensitivität und geringen Investitions- und laufenden Betriebskosten für ein At-line-Messverfahren. Gemäß den regulatorischen Vorgaben soll die Methode eine selektive Trennung und Detektion von sechs der zwölf Analyten ermöglichen.

2.4.2 Methodenentwicklung am 2D-HPLC-System

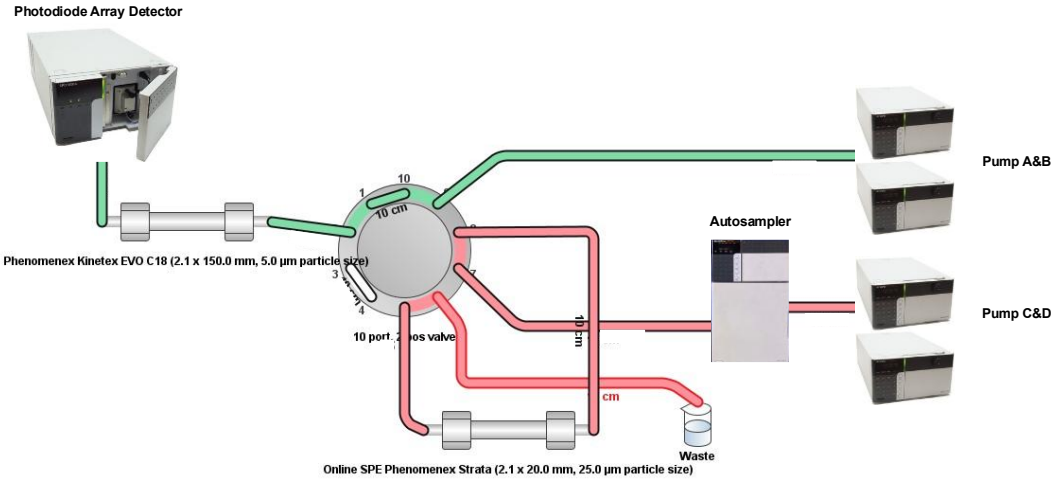
In der ***Abbildung 3*** ist der Aufbau des verwendeten 2D-HPLC-Systems dargestellt. Es gibt zwei Flusswege, welche durch ein 10-Port-2-Wege-Ventil gesteuert werden. Die beiden Flusswege ermöglichen die separate Umsetzung von Beladung und Elution der Analyten. Der Autosampler ist mit einer 2 mL-Probenschleife zur Injektion großer Volumina ausgestattet. In der Beladungsposition werden die Analyten mittels Pumpe C und D zur SPE-Kartusche transportiert und dort angereichert. In der Elutionsposition werden die Analyten mittels Pumpe A und B vom SPE-Material eluiert. Anschließend erfolgen die chromatographische Trennung und photometrische Quantifizierung im DAD.

Die Entwicklung der chromatographischen Methode erfolgte anhand der *DIN EN ISO 21676*. Hierfür wurden verschiedene Parameter angepasst und für die projektbezogene Aufgabe evaluiert. In der ***Tabelle 3*** sind die optimierten Messparameter im Vergleich zur Literatur gezeigt.

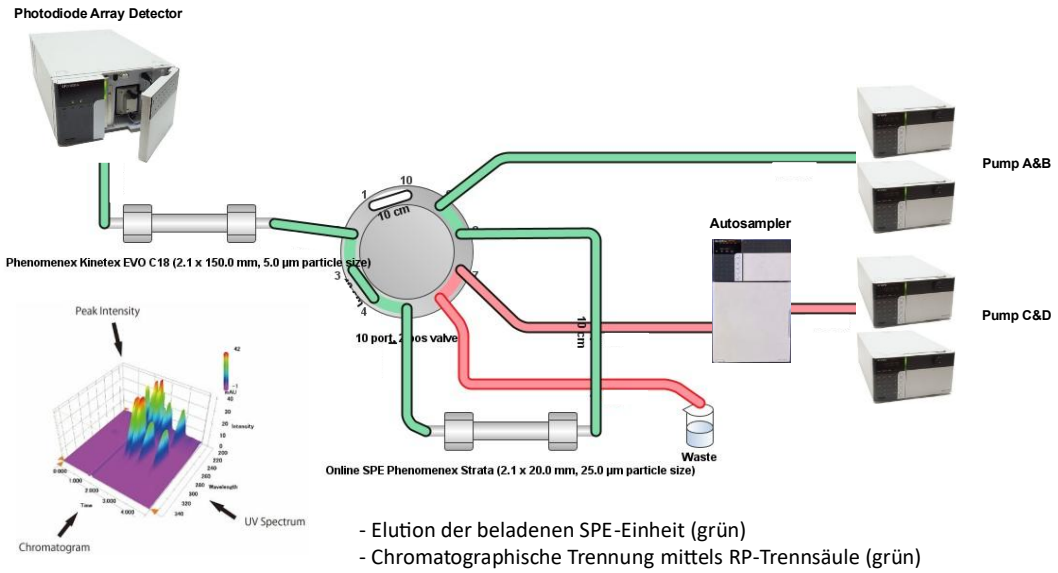
Tabelle 3: Optimierte LC-Parameter im Vergleich zur Methode nach DIN EN ISO 21676.

Parameter	**DIN EN ISO 21676**	**optimierte Methode**
Flussrate	0,2 mL/min	0,4 mL/min
pH-Wert (Eluent A)	4	3
Temperatur	40°C	45°C
Additive (Eluent A)	Essigsäure	Ameisensäure
Stationäre Phase	Octadecyl Reversed Phase	Biphenyl Reversed Phase

Die mobile Phase startet mit einer Zusammensetzung von 98 % Eluent A für sieben Minuten. Anschließend erhöht sich der Anteil von Eluent B innerhalb von 20 Minuten linear auf 98 % und wird für neun Minuten konstant gehalten. Innerhalb von einer Minute wird der Anteil von Eluent B erneut auf 2 % reduziert und für fünf Minuten konstant gehalten. Die Flussrate wurde im Vergleich zur DIN erhöht. Infolgedessen verkürzen sich die Retentionszeiten der Analyten, wodurch die Methode zeitsparender wird. Zudem wird die Wahrscheinlichkeit von Carry-over-Effekten reduziert. In ***Tabelle 4*** sind die Parameter der finalen Messmethode aufgeführt.



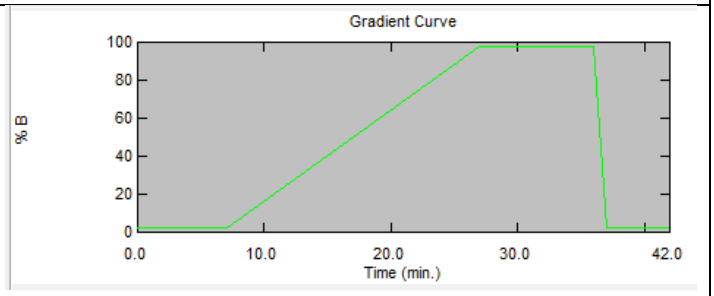
- Beladung der SPE mittels Large Volume Injection (rot)
- Equilibrierung der analytischen Trennsäule (grün)



- Elution der beladenen SPE-Einheit (grün)
- Chromatographische Trennung mittels RP-Trennsäule (grün)
- Multispektrale photometrische Detektion mittels PDA

Abbildung 3: Konfiguration und Funktionsweise der eingesetzten 2D-HPLC. Das 10-Port-2-Pos-Ventil schaltet zwischen Beladung (oben) und Elution (unten)

Tabelle 4: Messparameter für die Messmethode in beiden Dimensionen.

Parameter	Wert
Flussrate (A, B)	0,4 mL min^{-1}
Eluent A	Reinstwasser (RW) mit Ameisensäure, pH = 3
Eluent B	Methanol
Gradient	 Gradientenverlauf der Eluenten A und B
Flussrate (C, D)	2 mL min^{-1}
Eluent C	Reinstwasser (RW)
Eluent D	Methanol
Ofentemperatur	45 °C
Stationäre Phase	Phenomenex Kinetex Biphenyl 50 x 2,1 mm, 2,6 µm
Detektionsbereich -DAD	200 – 350 nm

Die Verringerung des pH-Werts führte zur Verschmälerung einiger Peaks. Dies ermöglicht eine bessere Quantifizierung der betreffenden Peakflächen. Zudem wurde die Einstellung des pH-Werts anstelle von Essigsäure durch Ameisensäure vorgenommen. Daraus ergab sich eine geringere Störung der Basislinie, was ebenso eine bessere Quantifizierung der Peakflächen erlaubt. Die Temperatur ist ein weiterer Optimierungsparameter und wurde auf 45°C erhöht. Dadurch verkürzen sich die Retentionszeiten der Analyten. Außerdem verschmälern sich die Peaks und werden besser quantifizierbar. Zur Verbesserung der Trennleistung wurde eine Säule mit klassischer C18-Reversed Phase (RP) durch eine Biphenyl-RP ersetzt. Im Vergleich zur C18-RP bietet die Biphenyl-RP durch die aromatischen π-Elektronen einen zusätzlichen Mechanismus zur Wechselwirkung mit aromatischen Analyten. Dadurch wurde die chromatografische Trennung der Analyten verbessert.

Zur Optimierung des Anreicherungsschritts wurden zwei unterschiedliche SPE-Materialien untersucht. Zum einen wurde ein *N*-(4-Vinylbenzyl)-pyrrolidon-basiertes Polymer (Strata-X) des Herstellers Phenomenex, das physiko-chemisch der HLB-SPE von Affinisep (Abschnitt 2.2.2) ähnelt, untersucht. Zum anderen wurde eine Strata C18-E Phase, ein klassisches C18-modifiziertes Kieselgel, eingesetzt. Letztere ermöglichte eine bessere chromatographische Auftrennung aufgrund schmalerer, symmetrischerer Peaks; und wurde daher für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt. Nachteil dieser SPE-Phase ist jedoch das geringe Retentionsvermögen von Benzotriazol und den Methylbenzotriazol-Isomeren. Aufgrund deren Durchbrechens durch das SPE-Material ist eine robuste Analyse dieser Schadstoffe unter diesen instrumentellen Bedingungen daher nicht möglich.

Um die Bedingungen der KARL erfüllen zu können, mussten daher Candesartan und Irbesartan als Vertreter aus Kategorie 2 erfasst werden. Mit Terbutryn wurde ein Kontrollstandard eingeführt, der jeder Probe zusätzlich zugegeben wird, um die Systemstabilität bei jeder Messung zu überprüfen. Für eine schnelle und effiziente Quantifizierung der sechs Analyten und des Kontrollstandards wurden die drei in ***Tabelle 5*** dargestellten Absorptionswellenlängenausgewählt.

Tabelle 5: Detektionswellenlängen der Analyten und der Kontrollstandard-Substanz.

Substanzen	Detektionswellenlänge [nm]
Venlafaxin, Terbutryn	230
Citalopram, Candesartan, Irbesartan	245
Carbamazepin, Diclofenac	275

Nach Entwicklung der Chromatographie galt es die Online-SPE in die Methode einzubinden. Das dazugehörige Zeitprogramm ist in ***Tabelle 6*** dargestellt. Die Beladung der Online-SPE wurde durch Pumpe C und D realisiert. Die Elution erfolgt durch die Eluenten A und B.

Tabelle 6: Zeitprogramm für die Messmethode in beiden Dimensionen

Zeit [min]	Anteil A [%]	Anteil B [%]	Anteil C [%]	Anteil D [%]	Ventil-stellung
0,00	98	2	95	5	Beladung
2,00	98	2	95	5	Beladung
2,01	98	2			Elution
7,00	98	2			Elution
27,00	2	98			Elution
36,00	2	98			Elution
37,00	98	2			Elution
37,01	98	2	0	100	Beladung
39,00	98	2	0	100	Beladung
39,01	98	2	95	5	Beladung
42,00	98	2	95	5	Beladung

2.5 Automatisierte Datenaufbereitung für Standardisierung und Vergleichbarkeit

Die Auswertung von LC-MS/MS-Daten stellt im Laboralltag hohe Anforderungen an die effiziente Verarbeitung, Standardisierung und Dokumentation großer Messdatenmengen. Zur Unterstützung dieser Prozesse wurde das Python-basierte Softwarewerkzeug LCMS Quant entwickelt, das als eigenständige Windows-Anwendung eine automatisierte Datenabfrage, Aufbereitung und Auswertung von LC-MS/MS-Messdaten im Excel-Format ermöglicht. Das System verfolgt dabei einen transparenten Ansatz, bei dem alle relevanten Verarbeitungsschritte durch den Anwender gesteuert werden und auf nicht nachvollziehbare Automatismen bewusst verzichtet wird.

Nach dem Einlesen einer Messdatei analysiert die Software automatisch die enthaltenen Probennamen und zerlegt diese in definierbare Segmente. Dadurch können unterschiedliche Benennungsschemata verschiedener Messreihen flexibel berücksichtigt werden. Anschließend werden Messwerte automatisiert verarbeitet, statistisch aufbereitet und in standardisierten Excel-Ausgabedateien dokumentiert. Optional können zusätzlich Diagramme zur Visualisierung der Ergebnisse erstellt werden. Die generierten Auswertungsdateien werden automatisch gespeichert und protokolliert, wodurch eine hohe Nachvollziehbarkeit der Analysen gewährleistet wird. Für umfangreiche Datensätze bietet das Programm verschiedene Batch-Funktionen, mit denen entweder mehrere Einzeldateien eines Verzeichnisses oder mehrere Tabellenblätter einer Excel-Arbeitsmappe sequenziell verarbeitet werden können. Vor Beginn der Analyse erfolgt eine automatische Prüfung der Datenstruktur sowie

die Identifikation möglicher Messauffälligkeiten, wie fehlende Messsignale. Die eigentliche Datenverarbeitung läuft im Hintergrund ab, sodass die Benutzeroberfläche während der Berechnung weiterhin bedienbar bleibt, um eine effiziente Bearbeitung großer Messserien zu ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Anwendung ist die automatisierte Kalibrierquantifizierung. Hierbei werden Messdaten substanzspezifisch ausgewertet, Mittelwerte von Kalibrierstufen berechnet und in standardisierte Vorlagen übernommen. Die Ergebnisse werden automatisch in separaten Ausgabedateien abgelegt und durch umfassende Log-Dateien dokumentiert. Insgesamt trägt das Python-Skript wesentlich zur Standardisierung, Reproduzierbarkeit und Effizienz der LC-MS/MS-Datenauswertung bei und reduziert gleichzeitig den manuellen Aufwand.

3. Innovative Verfahrensansätze: Laborversuche und Pilotanlage

3.1 Technologische Lücken konventioneller Verfahren

Konventionelle Verfahren der vierten Reinigungsstufe wie Aktivkohleadsorption (PAK/GAK), Ozonung oder andere Advanced Oxidation Processes (AOP) haben sich in der Praxis als wirksam gegen gelöste organische Spurenstoffe erwiesen und erreichen für viele Arzneimittelrückstände Eliminationsraten von über 80 %. [29,30] Allerdings stoßen diese Verfahren an ihre Grenzen, wenn es um die Entfernung besonders persistenter oder polarer Substanzen geht. Zudem können bei der Ozonung ungewollte Transformationsprodukte entstehen, deren Toxizität oft höher ist als die der Ausgangsverbindungen. Hier setzt das Projekt Pho2zon an, das eine Kombination aus Ozonierung und Photokatalyse als vierte Reinigungsstufe entwickelt, um diese Lücken zu schließen.[22]

3.2 Synergetische Effekte durch Technologiekopplung

Photokatalytische Verfahren beruhen auf der Ladungstrennung an der Oberfläche eines Photohalbleiters, beispielsweise TiO_2. Wird ein Photon mit einer Energie absorbiert, die mindestens der Bandlücke des Halbleitermaterials entspricht, können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Die Dauer dieser Ladungstrennung ist aufgrund schneller Rekombinationsprozesse jedoch stark begrenzt und beträgt lediglich einige Millisekunden. Eine erhöhte Bestrahlungsintensität fördert dabei die Rekombination zusätzlich. Fallen die Elektronen in das Valenzband zurück, wird die zuvor aufgenommene Energie in Form von Wärme frei. [31]Die an der Halbleiteroberfläche entstehenden Elektronenlöcher bewirken die Oxidation von Wasser beziehungsweise adsorbierten Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen. Gleichzeitig können die freien Elektronen im Leitungsband auf Sauerstoff oder, sofern vorhanden, auf Ozon übertragen werden. Diese Ein-Elektronen-Übertragung stellt den entscheidenden und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Bildung von Hydroxylradikalen dar, die eine zentrale Rolle im photokatalytischen Abbau spielen. Aufgrund seines höheren Redoxpotenzials wird die Elektronenübertragung auf Ozon deutlich begünstigt. Für den Abbau zahlreicher organischer Verbindungen konnte zudem nachgewiesen werden, dass ein eigenständiger synergistischer Mechanismus wirkt. Das kombinierte System setzt sich demnach nicht lediglich aus den Mechanismen der Einzelsysteme zusammen, sondern weist einen zusätzlichen synergetischen Effekt auf. [32]

Die Kopplung von Ozonierung und Photokatalyse nutzt die synergetischen Effekte beider Verfahren, um die Effizienz der Spurenstoffeliminierung zu steigern. Während die Ozonung vor allem direkte Oxidationsreaktionen bewirkt, führt die Photokatalyse zur Bildung von Hydroxylradikalen (·OH), die als

starke Oxidationsmittel auch persistente und schwer abbaubare Substanzen angreifen können. Dies betrifft insbesondere polare oder strukturell komplexe Moleküle, die in konventionellen Verfahren oft nur teilweise eliminiert werden. Außerdem lassen sich folgende Vorteile realisieren:

- Die synergetische Wirkung von Ozon und Photokatalyse ermöglicht außerdem den Abbau von Substanzen, die durch Einzelverfahren nur unzureichend entfernt werden. Durch die gezielte Steuerung der Prozessparameter (z. B. Ozon-Dosierung, Bestrahlungsintensität, Katalysatoreigenschaften) können Transformationsprodukte minimiert werden.
- Die Nutzung von Elektrolysesauerstoff, ein Nebenprodukt der Wasserstoffproduktion, zur Ozonherstellung verbessert die Kosteneffizienz des Verfahrens durch Sektorenfeldkopplung.

Die Parametrisierung in ***Abbildung 4*** ist zur besseren Unterscheidbarkeit der stofflichen Abhängigkeit des synergistischen Effekts gewählt und spiegelt nicht den optimalen Betriebszustand der Anlage wider. Bei gleicher Parametrisierung ist der synergetische Effekt bei beiden Spurenstoffen sichtbar, obwohl Benzotriazol insgesamt deutlich schlechter abbaubar ist.

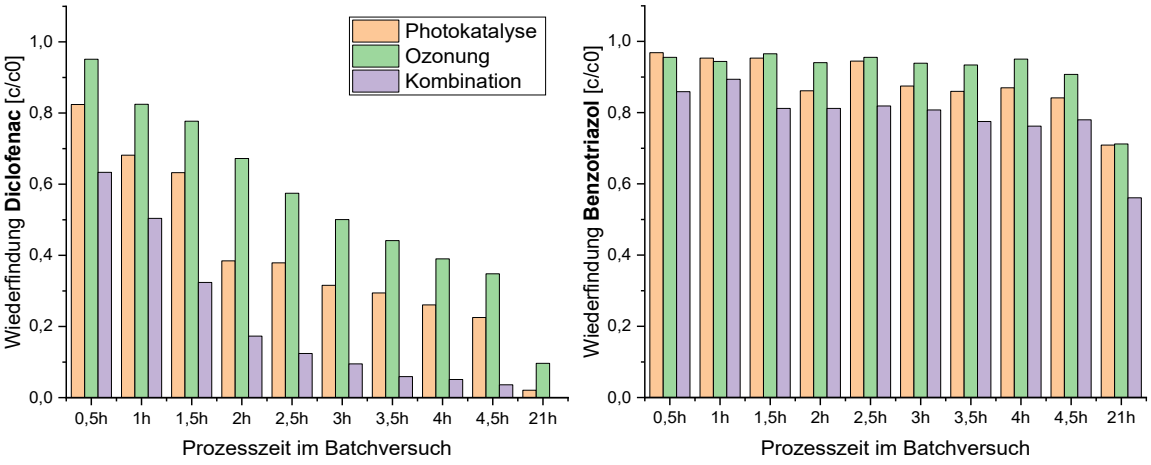


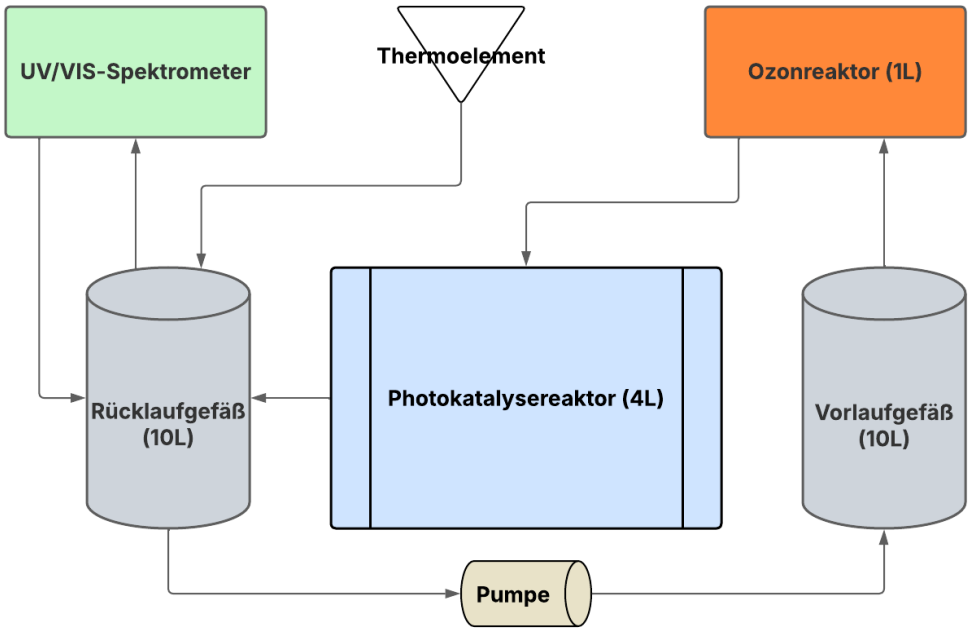
Abbildung 4: Exemplarische Darstellung des synergetischen Effekts aus Photokatalyse und Ozonung am Beispiel der Spurenstoffe Diclofenac (links) und Benzotriazol (rechts) bei Charakterisierung der Laborreaktoren.

3.3 Umsetzung in Labor- und Pilotanlagen

Im Rahmen des Pho2zon-Projekts wurden durch den Technologieträger Laborreaktoren entwickelt, die speziell auf die Kombination von Ozonierung und Photokatalyse ausgelegt sind. Ein zentraler Innovationsschwerpunkt liegt dabei auf der Charakterisierung der Reaktoren und der Optimierung der Katalysatormaterialien. So wurde beispielsweise plissiertes Katalysatormaterial mit submerser UV-LED-Technologie implementiert, welches durch seine erhöhte Materialoberfläche und geschlossene Bauweise einen höheren photokatalytischen Wirkungsgrad und damit eine gesteigerte Effizienz der Spurenstoffeliminierung in der Wasserphase ermöglicht. Die Aufgabe der MFPA war es anschließend diese Reaktoren in einem realitätsnahen Prüfstand-Setting zu charakterisieren und somit ein Upscaling in den Demonstratormaßstab vorzubereiten. Die Übertragung der Laborergebnisse in den Pilotmaßstab erfolgt auf der Versuchskläranlage Sonneberg-Heubisch, wo die Verfahrenskombination unter Realbedingungen getestet wurde. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Kombination aus Ozonung und Photokatalyse höhere Eliminationsraten erzielt als reine Ozonung. Dies unterstreicht die Notwendigkeit langfristiger Studien zur Wirtschaftlichkeit und Skalierbarkeit neuer Technologien.

3.4 Laborprüfstand und Charakterisierung der Verfahrenskombination im Labormaßstab

Im Laborprüfstand wurden die vom Projektpartner *Lynatox GmbH, Luisenthal* übergebenen Reaktoren charakterisiert. Dabei wurden die Reaktoren in Reihe geschaltet, damit Rest-Ozon aus dem Ozonreaktor in den Photokatalyse-Reaktor übergeben werden kann und so die bereits in Kapitel 3.2 beschriebene Synergie-Potential zu heben. Im Prüfstand sind Messreihen in dotiertem Reinstwasser oder in anderen artifiziellen Wasserphasen sowie unter Verwendung von Realmatrix möglich. Es wurden wenig adsorptive Materialien verwendet. Der generelle Aufbau des Prüfstands an der MFPA Weimar ist ***Schema 2*** abgebildet.



Schema 2: Schematische Darstellung des Laborprüfstands an der MFPA Weimar.

Der Prüfstand enthält eine vielfältige online-Sensorik für physikochemische Parameter wie Temperatur, Durchflussrate sowie einen Bypass in ein UV/VIS-Spektrometer mit Durchfluss-Küvette, sodass eine kontinuierliche SAK-Messung gerade bei Verwendung von Realmatrix möglich ist. Über die Vor- und Rücklaufgefäße wird eine diskontinuierliche Probenahme für die Spurenanalytik mittels Flüssig- und/oder Gaschromatographie oder der Bestimmung des DOC ermöglicht. Zur Minderung der Ozon-Belastung bei der Beprobung des Prozesswassers wurde der Prüfstand innerhalb eines Laborabzugs aufgebaut, wie ***Abbildung 5*** zeigt.

Die Ergebnisse der Messreihen im Laborprüfstand wurden bilateral mit den Partnern abgestimmt und zeitnah zur Verfügung gestellt. Sie dienten somit als Grundlage zur Entwicklung des Demonstrator-Aufbaus an der Versuchskläranlage in Sonneberg-Heubisch. Insbesondere konnte so das neue Konzept der innerhalb der Wasserphase gelagerten LEDs validiert werden. Ebenfalls konnten auf diese Weise die bereits dargelegten spurenanalytischen Methoden weiterentwickelt und validiert werden. Beispielhafte Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur Kombination der Einzelverfahren sind in der ***Abbildung 6*** dargestellt.

Abbildung 5: Ausführung des Aufbaus des Laborprüfstands an der MFPA Weimar mit dem weiterentwickelten Photokatalysereaktor des Technologieträgers.

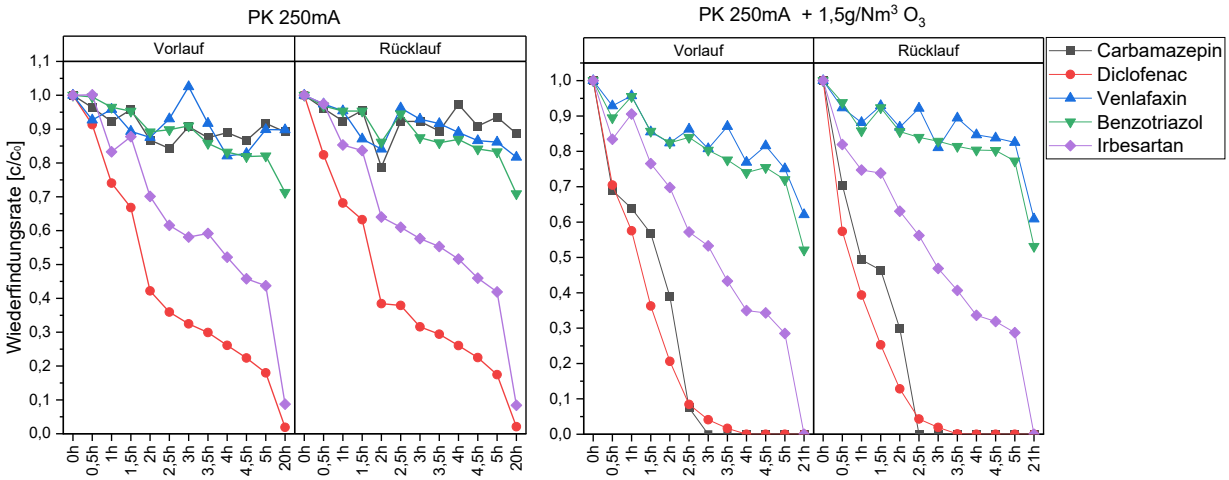


Abbildung 64: Gegenüberstellung des Abbaus ausgewählter Spurenstoffe mit unterschiedlichen Verfahrensparametrisierung. Links: Photokatalyse (PK) ohne Ozonierung (LED-Strom 250mA). Rechts: Photokatalyse mit Ozonierung (LED-Strom 250mA + 1,5 g/Nm3 O_3 im Zu-Gas)

Wie bereits im Kapitel 3.2 diskutiert, zeigt sich in ***Abbildung 6*** der erhebliche Vorteil der Kombination aus Photokatalyse und Ozonierung, da neben der Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit auch die Schwächen der Einzeltechnologien ausgeglichen werden. In ***Abbildung 6*** wird deutlich, dass einige der Targets erst nach Kombination mit Ozonierung überhaupt abgebaut werden können (Carbamazepin, Venlafaxin). Trotzdem zeigt sich an dieser Stelle nach wie vor eine große Parameterabhängigkeit der Abbaueffizienz, da die Targets eine sehr variable Reaktivität im Prozess aufweisen.

3.5 Charakterisierung der Verfahrenskombination als vierte Reinigungsstufe im Demonstrator-Maßstab

Im Herbst 2025 konnte der Verfahrensstrang bis auf den Photokatalysereaktor im Demonstrator-Maßstab auf der Kläranlage durch die *Bauhaus-Universität Weimar* bereits erfolgreich hergestellt und unter Begleitung der *Wasserwerke Sonneberg* sowie der spurenanalytischen Untersuchungen der MFPA Weimar erprobt werden. Die konstruktive Prozesskombination mit der Photokatalyse-Stufe erfolgte durch den Technologieträger zum Ende des Jahres 2025. Der Aufbau des Containers der vierten Reinigungsstufe ist in ***Abbildung 7*** sichtbar.

Abbildung 7: Aufbau des Containers der vierten Reinigungsstufe auf der Versuchskläranlage Sonneberg-Heubisch

Die Verfahrensstrecke der vierten Reinigungsstufe beinhaltet im zweiten Container der Anlage von links nach rechts mit dem Ozongenerator, dem Kontaktreaktor, dem Aufenthaltsreaktor und der Photokatalyse-Stufe. Vor und nach den beiden aktiven Stufen der 4. Reinigungsstufe befinden sich Probenahmestellen mit diversen physikochemischen Messelektroden und Ozonmessgeräten in Form von Kunststoff-Messtöpfen. Die Proben wurden durch Projektangehörige vor Ort standarisiert genommen und für den Probentransfer zur off-line Spurenanalytik an die MFPA Weimar verbracht. Dort schließt sich der projektbezogen entwickelte Probenworkflow an.

Die in den nachfolgenden Kapiteln enthaltenen Auswertungen basieren auf den Messreihen zur Verfahrenskombination im vierten Quartal 2025. Verglichen werden die jeweiligen Abbauleistungen bezüglich der zu untersuchenden Spurenstoffe gemäß KARL. Alle Proben wurden dabei demselben Workflow unterzogen und stammen aus dem Wochenlauf einer Kalenderwoche. Durch die

engmaschige Bestimmung der Konzentrationen der Schadstoffe im Zulauf kann eine Vergleichbarkeit der Werte sichergestellt werden.

Alle dargestellten Proben wurden nach adäquatem Probentransfer und -vorbereitung im Labor als Dreifachbestimmung gemessen. Die nachfolgende ***Tabelle 7*** zeigt die Absolut-Konzentrationen mit den jeweiligen Schwankungsbreiten der relevanten Spurenstoffe im Zulauf der Anlage innerhalb der in den anschließenden Kapiteln berichteten Messreihen (V1 bis V3) einer Kalenderwoche.

Tabelle 7: Zulauf-Konzentrationen der Spurenstoffe während einer Messwoche an der Versuchskläranlage

Substanz	**Messreihe**	**Konzentration** in ng/L	**Standardfehler** in ng/L
Amisulprid	V1 Anlagenblindwert	172	53
	V2 Photokatalyse-Modul	159	34
	V3 Prozesskombination	141	29
Carbamazepin	V1 Anlagenblindwert	360	112
	V2 Photokatalyse-Modul	315	71
	V3 Prozesskombination	253	38
Citalopram	V1 Anlagenblindwert	167	47
	V2 Photokatalyse-Modul	154	31
	V3 Prozesskombination	139	22
Clarithromycin	V1 Anlagenblindwert	305	71
	V2 Photokatalyse-Modul	282	66
	V3 Prozesskombination	284	24
Diclofenac	V1 Anlagenblindwert	875	337
	V2 Photokatalyse-Modul	748	203
	V3 Prozesskombination	605	145
Metoprolol	V1 Anlagenblindwert	110	36
	V2 Photokatalyse-Modul	92	30
	V3 Prozesskombination	86	26
Venlafaxin	V1 Anlagenblindwert	299	115
	V2 Photokatalyse-Modul	255	66
	V3 Prozesskombination	208	57
Benzotriazol	V1 Anlagenblindwert	317	91
	V2 Photokatalyse-Modul	289	55
	V3 Prozesskombination	673	100
Candesartan	V1 Anlagenblindwert	1848	565
	V2 Photokatalyse-Modul	1741	370
	V3 Prozesskombination	1455	200
Irbesartan	V1 Anlagenblindwert	154	46
	V2 Photokatalyse-Modul	139	39
	V3 Prozesskombination	118	20
5-Methylbenzotriazol	V1 Anlagenblindwert	255	64
	V2 Photokatalyse-Modul	229	48
	V3 Prozesskombination	226	42

Beim Vergleich der Zulaufkonzentrationen der jeweiligen Spurenstoffe über den gesamten Wochenlauf zeigen sich typische, last- und witterungsabhängige Schwankungen. Trotzdem befinden sich die

untersuchten Substanzen über die gesamte Woche innerhalb einer Größenordnung, sodass eine generelle Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Prozessierungen über den Wochenlauf sichergestellt ist.

3.5.1 Anlagenblindwert

Bevor Messreihen mit aktiv geschalteten Reaktionsstufen aufgenommen wurden, ist der gesamte Verfahrensstrang im Rahmen von sogenannten Negativ-Kontrollen zur Bestimmung eines Anlagenblindwerts untersucht worden. Auf diese Weise können einerseits nicht dem eigentlichen Verfahren zuordenbare Vorgänge (Adsorption, Filtration, …) identifiziert und gleichzeitig die Vergleichbarkeit der spurenanalytischen Ergebnisse in Bezug auf die Matrix-Situation des Wochenlaufs eingeschätzt werden. Die nachfolgende ***Abbildung 8*** zeigt den Anlagenblindwert als prozentuale Wiederfindung der Spurenstoff-Konzentration ausgehend von einer vierfachen Probennahme im Abstand von fünf Minuten.

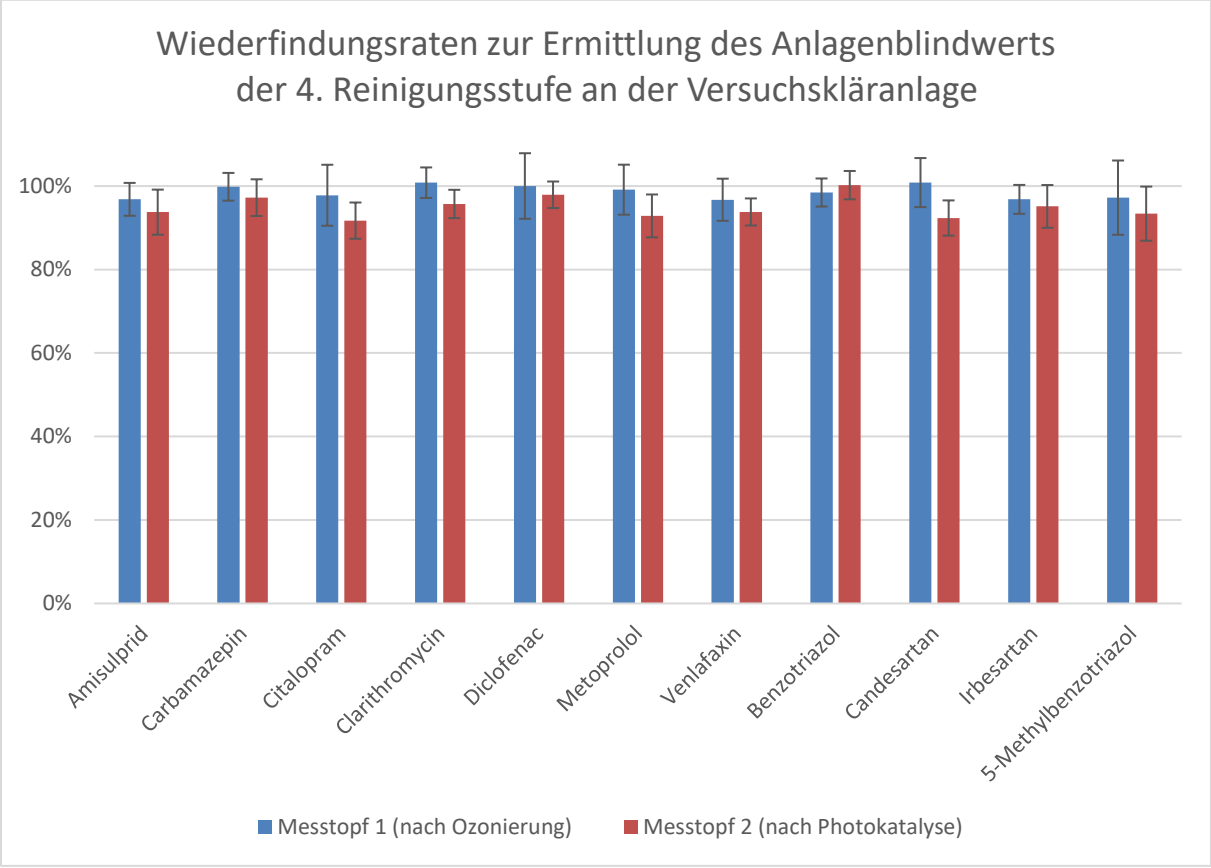


Abbildung 8: Spurenstoffaufgelöster Anlagenblindwert entlang der Verfahrensstrecke der 4. Reinigungsstufe im technischen Maßstab dargestellt als Wiederfindung der Spurenstoffkonzentration bezogen auf den Zulauf zur Anlage an der Versuchskläranlage

Der Anlagenblindwert an der jeweiligen Messstelle versteht sich als Differenz der Wiederfindungsrate zur auf 100% normierten Zulaufkonzentration bezogen auf die jeweilige Substanz. Insgesamt zeigt sich, dass die betriebene Anlage einen niedrigen Blindwert erzeugt, insbesondere wenn die typischen Schwankungsbreiten berücksichtigt werden, die erfahrungsgemäß bei einer als offline-Analytik mit Probentransfer und Analyse im Labor durchgeführten Spurenstoffanalyse zu erwarten sind. An dieser Stelle zeigt sich ebenfalls die Güte der in den vorherigen Arbeitspaketen entwickelten Analyseworkflows und -methoden an den jeweiligen Geräten.

Entlang der Verfahrensstrecke nimmt der Blindwert leicht zu. Trotzdem werden zu jeder Zeit und an den jeweiligen Messstellen Werte erreicht, die eine anschließende Charakterisierung der vierten Reinigungsstufe ermöglichen, da die erwarteten Effekte der aktiven Stufen auf die Konzentration des jeweiligen Spurenstoffs deutlich über dem Anlagenblindwert liegen.

3.5.2 Verfahrenskombination aus Ozonierung und Photokatalyse

Der Hauptfokus im Vorhaben Pho2zon bezüglich der Schadstoffeliminierung liegt auf der Prozesskombination aus Photokatalyse und Ozonierung. Aufbauend auf den Untersuchungen zum Anlagenblindwert und zur Photokatalyse als Einzeltechnologie wurden an der Versuchskläranlage Messreihen zur Verfahrenskombination aufgenommen. Aufgrund der teilweise unabhängig voneinander steuerbaren Module kann eine Vielzahl von Parametrisierungen untersucht werden. Nachfolgend wird über folgende Prozessparametrisierung ($CSB_{initial}$ = 20 mg/L) berichtet:

Verfahrensteil Ozonung: Wasserdurchfluss = 1,6 m^3/h; Gasdurchfluss = 70 L/h
Verfahrensteil Photokatalyse: Übergabewassermenge = 490 L/h; Leistungsaufnahme = 4 kW (= 50%)

Die nachfolgende ***Abbildung 9*** zeigt die prozentuale Minderung bzw. den Abbau der Spurenstoff-Konzentrationen ausgehend von einer dreifachen Probennahme im Abstand von 30 Minuten.

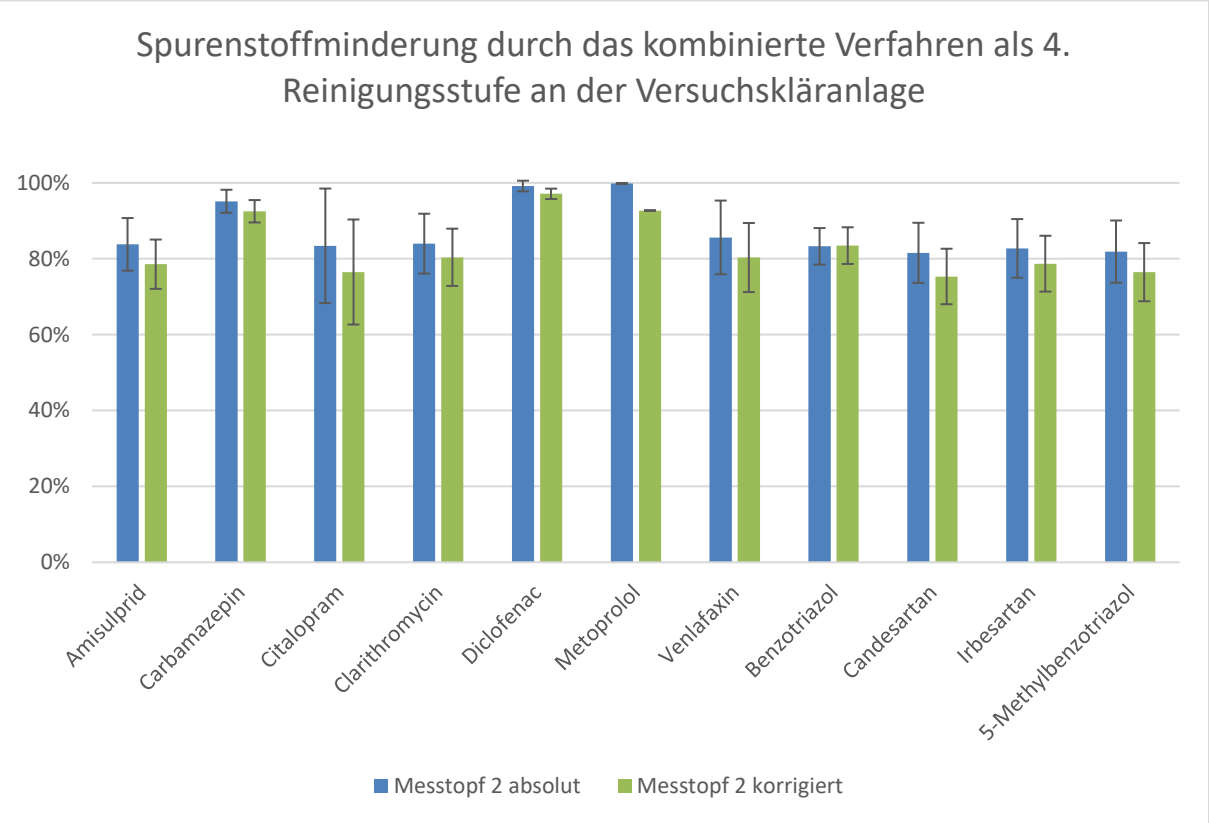


Abbildung 9: Minderungsleistung des kombinieten Verfahrens bei der beschriebenen Parametrisierung, dargestellt als absolute Minderung (inkl. Anlagenblindwert) und dem korrigierten Wert, welcher als tatsächlicher Abbauleistung verstanden werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination der Einzeltechnologien Ozonierung und Photokatalyse hinsichtlich der Abbaufähigkeit relevanter Spurenstoffe geeignet ist die regulatorischen Rahmenbedingungen zu erfüllen. In dieser Hinsicht können die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen bestätigt werden. Ebenfalls zeigt sich, dass auf diese Weise auch Substanzen,

welche klassischerweise durch Ozonung nur unzureichend abbaubar sind, im Rahmen des kombinierten Verfahrens ebenfalls einem Abbau zugeführt werden können. Diese Erkenntnis bestätigt die Anfangsannahme, dass sich die beiden Einzeltechnologien ergänzen. Bezüglich der energetischen Bilanz wird weitere Forschung benötigt, welche über einen längeren Zeitraum anzulegen ist, um eine hinreichende Aussagefähigkeit der Ergebnisse für einen Dauerbetrieb zu ermöglichen.

4. Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises

Seitens des Fördermittelgebers standen der MFPA Weimar zur Bearbeitung der Aufgaben im Teilprojekt die in ***Tabelle 8*** dargestellten finanziellen Mittel zur Verfügung.

Tabelle 8: Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Position		Bewilligte Mittel laut Gesamtfinanzierungsplan	Entstandene Ausgaben	Differenz
0812	Wissenschaftliches Personal	160.927,60 €	154.149,59 €	6.778,01 €
0817	Technisches Personal	57.193,75 €	64.041,29 €	- 6.847,54 €
0835	Vergabe von Aufträgen	34.650,00 €	34.623,89 €	26,11 €
0843	so. allg. Verwaltungsausgaben	28.583,37 €	31.904,53 €	- 3.321,16 €
0846	Dienstreisen	2.235,00 €	1.169,82 €	1.065,18 €
0850	Investitionen	21.108,68 €	20.970,00 €	138,68 €
Summe		**304.698,40 €**	**306.859,12 €**	**- 2.160,72 €**

Die Mehrausgaben im Projekt sind insbesondere durch erhöhte Ausgaben für Chemikalien und andere Verbrauchsmaterialien verursacht, welche auf die allgemeine Teuerung der letzten Jahre in energieintensiven Branchen zurückzuführen sind. Diese Mehrausgaben wurden durch Eigenmittel der MFPA Weimar gedeckt.

5. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten in Bezug auf die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele der MFPA Weimar in Pho2zon

Die MFPA Weimar hatte im Vorhaben Pho2zon zwei übergeordnete wissenschaftlich-technische Arbeitsziele zu bearbeiten:

Im Rahmen des Arbeitsziels **„Kombination der Verfahren Ozonierung und Photokatalyse zur Eliminierung von Mikroschadstoffen“** wurden eingehende Charakterisierungen des Reaktorkombination im Labormaßstab und an der Versuchskläranlage durchgeführt. Dabei werden einerseits die übergebenen Reaktoren einzeln und in Kombination in unterschiedlichen Szenarien untersucht. Unbedingt notwendig dafür ist jeweils der Aufbau eines geeigneten Prüfstand-Settings, welches reproduzierbare Daten zum Prozess liefert, bzw. die Generierung derer möglich macht. Bezüglich der Reaktoren im Labormaßstab verantwortete die MFPA vom Aufbau des Prüfstands, über die Versuchsplanung anhand der Reaktorparameter und die Versuchsdurchführung bis zu den damit verbundenen Analysetechniken den gesamten Workflow zur Ermittlung der Ergebnisse. Dabei wurden im Rahmen eines iterativen Redesigns mehrfach Anpassungen am Prüfstand und der damit verbundenen Sensorik vorgenommen. Außerdem wurden gemeinsam mit dem Technologieträger

Optimierungspotentiale an den Reaktoren beschrieben, welche anschließend auch an den Reaktoren zu iterativen Überarbeitungsschritten geführt haben. Die Arbeiten bezüglich dieses Arbeitsziels sind als notwendig und angemessen zu betrachten, da ohne eine ausführliche Charakterisierung der Laborreaktoren in einem reproduzierbaren und anwendungsnahem Prüfstand-Setting keine Skalierung der Reaktoren in den Demonstrator-Maßstab erfolgen kann.

Durch das zweite Arbeitsziel **„Entwicklung von Messmethoden und instrumenteller Analytik“** nahm die MFPA im Projekt bezüglich der chemischen und physikochemischen Analytik eine zentrale Rolle ein. Aufbauend auf bestehendem Knowhow zur Spurenanalytik im Abwasser etablierte die MFPA anwendungsbereite Analyseworkflows und -methoden, die mindestens den normativen Randbestimmungen der KARL genügen aber teilweise hinsichtlich der geforderten Substanzen auch darüber hinausgehen. Im Vordergrund standen dabei robuste Workflows, die an verschiedenen Standorten über längere Zeit hinweg umgesetzt werden können, da nur so eine umfängliche Charakterisierung von Reaktoren im Demonstrator-Maßstab vor Ort an der Kläranlage möglich ist. Dabei decken die Workflows und Geräte der MFPA von der automatisierten Probenahme vor Ort über den Probentransfer, die Probenvorbereitung, die instrumentelle Analyse und die automatisierte Datenauswertung alle Bereiche der „Analyse-Kette“ ab. Im Fall der Charakterisierung der Reaktorkombination im Demonstratormaßstab wurden Teile der Workflows von den vor Ort tätigen Partnern übernommen. Die Arbeiten zur Erfüllung dieses Arbeitsziels sind für das Projekt unbedingt notwendig, weil ohne robuste und validierte Analysemethoden keine Bemessung der Reaktoren in der jeweiligen Matrix-Situation möglich ist. Zwar geht der analytische Fokus der MFPA teilweise über das rechtlich geforderte Mindestmaß der KARL hinaus, aufgrund der neuartigen Technologie und der dynamischen rechtlichen Diskussion vor der Festlegung der Substanzliste innerhalb der KARL, war es allerdings angemessen den Fokus auch auf weitere, u.a. durch das UBA vorgeschlagene, Substanzen zu legen und diese teilweise mitzuerfassen. Zur Minimierung von Mehrkosten wurde allerdings im Rahmen der Charakterisierung der Reinigungsleistung der Demonstratoranlage die Substanzliste der KARL verwendet.

6. Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans und Ausblick

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens Pho2zon besteht in der Entwicklung und Erprobung einer vierten Reinigungsstufe, die anthropogene Spurenstoffe effizient und wirtschaftlich entfernt. Dies soll durch die Kombination von Ozonierung und Photokatalyse sowie die Nutzung von Elektrolysesauerstoff als Ozonquelle erreicht werden. Durch diese Verfahrenskombination können nicht nur höhere Eliminationsraten erzielt, sondern durch die Onsite-Verwertung von Elektrolyse-Sauerstoff ebenfalls die Betriebskosten im Vergleich zu etablierten Verfahren wie reiner Ozonung oder Aktivkohleadsorption gesenkt werden.

Die novellierte Kommunalabwasserrichtlinie (EU) 2024/3019 markiert einen Paradigmenwechsel in der Abwasserbehandlung, der durch die verbindliche Einführung der vierten Reinigungsstufe und das systematische Monitoring anthropogener Spurenstoffe neue Maßstäbe für den Gewässerschutz setzt. Das Projekt Pho2zon leistet hier einen zentralen Beitrag, indem es nicht nur technologische Lücken konventioneller Verfahren durch innovative Verfahrenskombinationen schließt, sondern auch analytische Methoden weiterentwickelt, um die regulatorischen Anforderungen methodisch umzusetzen.

Die Zusammenarbeit zwischen Forschung, Industrie und Behörden bleibt dabei entscheidend, um die Umsetzung der KARL bis 2027 in nationales Recht zu begleiten und nachhaltige Lösungen für die Abwasserbehandlung der Zukunft zu entwickeln. Besonders wichtig ist dabei die Standardisierung der analytischen Methoden, um die Vergleichbarkeit von Daten zu gewährleisten und die Effizienz der vierten Reinigungsstufe langfristig zu sichern. Aus diesem Grund wird erwartet, dass in diesem Feld Forschung und Entwicklung auch weiterhin einen hohen Stellenwert haben werden. Insbesondere die ebenfalls durch die KARL geforderte Energieneutralität des nationalen Abwassersektors bis zum Jahr 2045 macht eine kontinuierliche Steigerung der Energieeffizienz notwendig. An dieser Stelle können photonische Verfahren wie Photokatalyse unterstützen, insbesondere wenn die Energie dafür aus erneuerbaren Quellen zur Verfügung gestellt wird.

Zur erfolgreichen Umsetzung des Vorhabens haben die Bündnispartner eng und konstruktiv zusammengearbeitet. Dabei haben sich im Aufgabenfeld der MFPA Weimar zwei konkrete Arbeitshypothesen entwickelt. Einerseits wird die Verfahrenskombination zwischen Ozonierung und Photokatalyse mit in der Wasserphase gelagerten LEDs zur Reinigung der belasteten Wasserphase seit 2025 in einem Verbundprojekt zur Reinigung von biogener Abluft umgesetzt (MeGaPho; FKZ: 03XP0646; gefördert vom Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt). Andererseits wurden aussichtsreiche Projektskizzen mit Teilen der Pho2zon-Partner entwickelt, in welchem nach wie vor im Bereich der weitergehenden Abwasserbehandlung innovative Verfahren entwickelt werden sollen.

In ihrer Funktion als Forschungs- und Prüfanstalt wird die MFPA Weimar also auch weiterhin Aufgaben zur wissenschaftlichen Charakterisierung und Entwicklung von Verfahren übernehmen und durch die im Verbundprojekt etablierten Methoden der Spurenanalytik eine langfristige Qualitätssicherung für die Partner gewährleisten.

7. Fortschritt im relevanten Themengebiet während der Projektlaufzeit

Kläranlagen mit bereits ausgerüsteter 4. Reinigungsstufe wie die Pilotanlage der KA Weißenburg dient als wichtiger Referenzpunkt für die Bewertung der im Pho2zon-Projekt entwickelten Technologien. In Weißenburg wurde eine vierte Reinigungsstufe auf Basis von Ozonung und Aktivkohleadsorption implementiert, die sich in der Praxis als wirksam gegen Mikroverunreinigungen erwiesen hat. Die dort gesammelten Erfahrungen zeigen, dass durch den Einsatz von Ozonung und PAK eine Reduktion der Mikroverunreinigungen um über 80 % erreicht werden kann, was zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserqualität in den nachgeschalteten Gewässern führt.[33]

Im Vergleich dazu zielt das Pho2zon-Verfahren durch die Kombination von Ozonierung und Photokatalyse darauf ab, nicht nur die Eliminationsraten weiter zu steigern, sondern auch die Betriebskosten zu senken und die Flexibilität des Verfahrens zu erhöhen. Das Potential von Pho2zon entfaltet sich insbesondere dann, wenn die Standzeit von Aktivkohlefilter deutlich verlängert werden kann oder in Langzeitversuchen gezeigt werden kann, dass ganz auf adsorptive Filtermedien verzichtet werden kann, um das Reinigungsziel zu erreichen. In solch einem Fall sollten Aktivkohlefilter im Havariefalls allerdings als Sicherheit vorgehalten werden.

Die Untersuchungen im Rahmen des Monitorings der Pilotanlagen wie in Weißenburg zeigen allerdings, dass im nachgeschalteten Aktivkohlefilter sowohl eine Adsorption verbliebener Spurenstoffe als auch

deren biologischer Abbau durch einen auf der Kohleoberfläche etablierten Biofilm erfolgt. Dadurch fungiert die Aktivkohle-Stufe nicht ausschließlich als Sorbens, sondern gleichzeitig als biologischer Reaktor. An dieser Stelle wird ein sogenannter Bioregenerationseffekt beobachtet. Dabei baut die auf der Aktivkohle angesiedelte Mikrobiologie einen Teil der zuvor adsorbierten organischen Stoffe wieder ab. Zwar erfolgt keine vollständige Regeneration der Aktivkohle, dennoch werden Adsorptionsplätze teilweise freigesetzt, was den Kapazitätsverlust verlangsamt und die Austauschintervalle verlängert. Insbesondere die durch die Ozonung gebildeten biologisch leichter verwertbaren Abbauprodukte fördern die Ausbildung eines leistungsfähigen Biofilms und erhöhen somit die Effizienz des Gesamtprozesses. Diese Aktivkohle-Stufe wird auch biologisch aktivierte Kohle (BAK) genannt.

Insgesamt zeigt der aktuelle Stand von Forschung, dass die Kombination aus Ozonierung und BAK ein hohes Potenzial für die zukünftige weitergehende Abwasserbehandlung besitzt. Neben der hohen Eliminationsleistung stellt insbesondere die verlängerte Standzeit des Sorbens einen entscheidenden wirtschaftlichen Vorteil dar. Diese Entwicklung führt zur Notwendigkeit einer Anpassung im Anwendungskonzept der Verfahrenskombination von Pho2zon. Die Photokatalyse-Stufe muss zukünftig vielmehr so prozessiert werden, die Ozonierung leistungsmäßig zu unterstützen, anstatt der Aktivkohle zu ersetzen. Auf diese Weise kann nach wie vor synergistische Effekt des Ozons in der Photokatalyse genutzt werden und damit die Effizienz der Ozonierung gesteigert werden.

8. Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Arbeiten der MFPA Weimar sind vor allem methodisch-analytischer Art und haben in dieser Form die Veröffentlichungen der Partner untermauert und ergänzt. Bei einer selbstständigen Veröffentlichung solcher Ergebnisse sollten bestenfalls Realdaten vorliegen bzw. auf die Verwendung von Realmatrix in einem statistischen Versuchsdesign zu Grunde liegen. Da insbesondere die zu bemessende Demonstrator-Anlage im Vorhaben erst sehr spät betreibbar war und damit erst in den letzten Projektmonaten im Sinne der Prozesscharakterisierung publizierfähige Messdaten vorlagen, steht die letztliche Publikation der Ergebnisse in wissenschaftlichen Fachjournalen noch aus.

Die MFPA Weimar wird zum Mülheimer Wasseranalytischen Seminar im September 2026 zwei wissenschaftliche Poster mit Projektergebnissen ausstellen, deren dargestellte Ergebnisse im Anschluss in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern in peer-review-Publikationen umgesetzt werden. Dabei handelt es sich einerseits um die verfahrenstechnische Kombination und die damit einhergehenden Synergien der Einzelprozesse und andererseits um die Anwendung der Online-SPE in Kopplung mit HPLC-DAD und HPLC-MS/MS als automatisierbares Monitoring-System. Außerdem wird derzeit an einer Veröffentlichung gearbeitet, bei der der synergetische Effekt der Kombination von Ozonierung mit Photokatalyse auf Basis statistischer Messreihen in der Form eines Box-Behnken-Designs ermittelt wird. Ein vergleichbares System zur Reinigung von Grundwasser wurde durch die MFPA Weimar bereits 2026 publiziert. Dort konnte ein Synergieeffekt von ca. 30 % ermittelt werden:

- *Dutschke et al., Studies on the synergistic effect within a carrier-bound TiO2/UV/O3 system in the degradation of chlorinated SVOCs from real groundwater, Journal of Environmental Management, 400, 2026, 128709.* https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2026.128709

Letztlich wurde zur in Kapitel 2.4 vorgestellten Thematik der Online-SPE in Kopplung mit HPLC-DAD eine projektbezogene Bachelorarbeit in Kooperation mit der FH Merseburg an der MFPA Weimar erfolgreich angefertigt und betreut. Die Dissertation eines projektbeteiligten Mitarbeiters mit Schwerpunkt auf der photokatalytischen Reinung von Wassermatrices wird 2026 fertiggestellt.

Referenzen

1 Richtlinie - EU - 2024/3019 - EN - EUR-Lex, https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32024L3019, (accessed 14 July 2026).

2 J. Mönnich, J. Arle, A. Schnäckel, C. Baumgarten, C. Schulte, K. Blondzik, A. Ullrich, J. Frauenstein, F. Hilliges, M. Hofmeier, M. Krakau, V. Mohaupt, S. Naumann, D. Osiek, J. Rechenberg, N. Richter and J. Völker, *Die Wasserrahmenrichtlinie - Gewässer in Deutschland 2021*, Umweltbundesamt, 2022.

3 C. Abegglen and H. Siegrist, *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern, 2012.

4 H. P. Arp, S. E. Hale and U. Borchers, *A prioritization framework for PMT/vPvM Substances under REACH for registrants, regulators, researchers and the water sector*, 2023.

5 C. Götz, J. Otto and H. Singer, *Überprüfung des Reinigungseffekts - Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe,* https://envilab.ch/fileadmin/files/documents/Fachartikel/FA_Aqua_u_Gas_2_2015.pdf.

6 Eawag News 67d: Anthropogene Spurenstoffe im Wasser, https://portal.issn.org/resource/ISSN/1420-3979.

7 U. Braun, C. G. Bannick, M. Lukas, N. Obermaier, G. Bachem and M. Ricking, *Konzeptvorschlag für die Auswahl zu untersuchender Mikroverunreinigungen in kommunalen Abwässern mittels physiko-chemischer Untersuchungsverfahren*, 2022.

8 *DIN EN ISO 21676:2022-01, Wasserbeschaffenheit_- Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe, Transformationsprodukte und weiterer organischer Stoffe gelöst in Wasser und behandeltem Abwasser_- Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS oder -HRMS) nach Direktinjektion (ISO_21676:2018); Deutsche Fassung EN_ISO_21676:2021*, DIN Media GmbH, Berlin.

9 J. E. Drewes and T. Letzel, eds., *Assessing Transformation Products of Chemicals by Non-Target and Suspect Screening − Strategies and Workflows Volume 2*, American Chemical Society, Washington, DC, 2016, vol. 1242.

10 J. E. Drewes and T. Letzel, eds., *Assessing Transformation Products of Chemicals by Non-Target and Suspect Screening − Strategies and Workflows Volume 1*, American Chemical Society, Washington, DC, 2016, vol. 1241.

11 P. Gago-Ferrero, A. A. Bletsou, D. E. Damalas, R. Aalizadeh, N. A. Alygizakis, H. P. Singer, J. Hollender and N. S. Thomaidis, Wide-scope target screening of 2000 emerging contaminants in wastewater samples with UPLC-Q-ToF-HRMS/MS and smart evaluation of its performance through the validation of 195 selected representative analytes, *Journal of hazardous materials*, 2020, **387**, 121712.

12 G. Nürenberg, U. Kunkel, A. Wick, P. Falås, A. Joss and T. A. Ternes, Nontarget analysis: A new tool for the evaluation of wastewater processes, *Water research*, 2019, **163**, 114842.

13 K. S. Jewell, N. Hermes and B. Ehlig, *Methodik zur Anwendung von Non-Target Screening (NTS) mittels LC-MS/MS in der Gewässerüberwachung*, 2021.

14 Wasserchemische Gesellschaft, *Anwendung des Non-Target-Screenings mittels LC-ESI-HRMS in der Wasseranalytik (Wasserchemische Gesellschaft)*, 2025, https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Wasserchemische_Gesellschaft/Publikationen/Leitfaden_NTS_DE_V2_final.pdf.

15 *Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf*, DWA Dt. Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e. V, Hennef, 2014th edn., 2014, vol. 2014,4.

16 R. Becker Wielens, Doctoral Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

17 I. Ferrer, J. A. Zweigenbaum and E. M. Thurman, Analysis of 70 Environmental Protection Agency priority pharmaceuticals in water by EPA Method 1694, *Journal of chromatography. A*, 2010, **1217**, 5674–5686.

18 N. Hermes, K. S. Jewell, A. Wick and T. A. Ternes, Quantification of more than 150 micropollutants including transformation products in aqueous samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using scheduled multiple reaction monitoring, *Journal of chromatography. A*, 2018, **1531**, 64–73.

19 R. Stiefel, *Abwasserrecycling: Technologien und Prozesswassermanagement*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017.

20 C. Valls-Cantenys, M. Scheurer, M. Iglesias, F. Sacher, H.-J. Brauch and V. Salvadó, A sensitive multi-residue method for the determination of 35 micropollutants including pharmaceuticals, iodinated contrast media and pesticides in water, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2016, **408**, 6189–6200.

21 O. U. Oputu, O. S. Fatoki, B. O. Opeolu and M. O. Akharame, Degradation Pathway of Ozone Oxidation of Phenols and Chlorophenols as Followed by LC-MS-TOF, *Ozone: Science & Engineering*, 2020, **42**, 294–318.

22 *Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen*, DWA Dt. Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e. V, Hennef, 2015th edn., 2015.

23 N. Hubaux, M. Schachtler and C. W. Götz, Eignung von UV/VIS-Sonden zur Überwachung der Spurenstoffelimination, *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2017, **64**, 899–904.

24 *DIN 38404-3:2005-07, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung_- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe_C)_- Teil_3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C_3)*, DIN Media GmbH, Berlin.

25 *DIN EN 1484:2019-04, Wasseranalytik_- Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs_(TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs_(DOC); Deutsche Fassung EN_1484:1997*, DIN Media GmbH, Berlin.

26 DIN EN ISO 20236:2025-05, Wasserbeschaffenheit_- Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs_(TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs_(DOC), des gesamten gebundenen Stickstoffs_(TNb) und des gelösten gebundenen Stickstoffs_(DNb) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung (ISO_20236:2024); Deutsche Fassung EN_ISO_20236:2024, 2025. DOI: 10.31030/3590826.

27 N. Köke, F. Solano, T. P. Knepper and T. Frömel, Unraveling the dynamics of organic micropollutants in wastewater: Online LC-MS/MS analysis at high temporal resolution, *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 2022, **310**, 119807.

28 M. A. Stravs, C. Stamm, C. Ort and H. Singer, Transportable Automated HRMS Platform “MS 2 field” Enables Insights into Water-Quality Dynamics in Real Time, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2021, **8**, 373–380.

29 P. K. Pandis, C. Kalogirou, E. Kanellou, C. Vaitsis, M. G. Savvidou, G. Sourkouni, A. A. Zorpas and C. Argirusis, Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review, *ChemEngineering*, 2022, **6**, 8.

30 M. B. Asif, N. Baig and M. A.-E. Abdallah, A Perspective on Quaternary Treatments for Micropollutant Elimination in Urban Wastewater Treatment Plants, *Earth Syst Environ*, 2026. DOI: 10.1007/s41748-026-01086-7.

31 Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma and X. Yang, Fundamentals of TiO2 Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2019, **31**, e1901997.

32 J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, Understanding TiO2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chemical reviews*, 2014, **114**, 9919–9986.

33 S. Rödel, F. W. Günthert, C. Schaum, V. Rehbein, R. Schatz, T. Zech, M. Sengl, M. Fioretti, M. Eßlinger and M. Hunze, Pilotprojekt „Vierte Reinigungsstufe“ in Weißenburg, *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2017, **64**, 606–615.

34 L. Barreiros, J. F. Queiroz, L. M. Magalhães, A. M. T. Silva and M. A. Segundo, Analysis of 17-β-estradiol and 17-α-ethinylestradiol in biological and environmental matrices — A review, *Microchemical Journal*, 2016, **126**, 243–262.

35 Affinisep, *Analysis of endocrine disruptors at trace levels in large volumes of water using AttractSPE®Disks HLB*, https://www.affinisep.de/wp-content/uploads/2022/04/an-0002-01-analysis-of-endocrine-disruptors-at-trace-levels-in-large-volumes-of-water-using-attractspe-disks-hlb_compressed.pdf