

Brandenburgische
Technische Universität
Cottbus - Senftenberg



Ecosafefarming

Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Photokatalytischen Systems zur Effizienten simultanen Erzeugung von sauberem Wasser und Wasserstoff für eine ökologische Landwirtschaft

Förderkennzeichen: 2816ERA05W

Förderperiode: 01.06.2017 -31.12.2020

Schlussbericht

Zahlungsempfänger: Brandenburgische Technische Universität Cottbus – Senftenberg
Platz der Deutschen Einheit 1
03046 Cottbus

Landeshauptkasse Land Brandenburg
Landesbank Hessen Thüringen
IBAN: DE57 3005 0000 7110 4029 50
Verbuchungsstelle: 06100-20024-2305

Ausführende Stelle: Lehrstuhl Biotechnologie der Wasseraufbereitung
Prof. Dr. Marion Martiensen
Siemens-Halske-Ring 8
03046 Cottbus
Email: marion.martiensen@tu-cottbus.de
Tel.: 0355/ 69 4308

0. Einführung

Das Projekt „Ecosafefarming“ ist als internationales Kooperationsvorhaben mit 4 Partnern aus 3 Europäischen und Nordamerikanischen Ländern (Istanbul University Faculty of Engineering /Environmental Engineering Department, Türkei; University of Ontario /Institute of Technology L1H 7K4 Oshawa, Kanada; Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)- Plataforma, Tabernas, Spanien und Arastirma ve Gelistirme A.S. / Materials & Chemical Research Department, Istanbul, Türkei) konzipiert. Das Teilprojekt der BTU ist dabei vor allem auf die Beschreibung von Scaling und Biofouling-Prozessen sowie die Ableitung von Strategien für deren Vermeidung gerichtet. Die Arbeiten sind direkt in den WP2,3 und 4 des Verbundes angesiedelt.

1. Beitrag des Teilprojektes zu den Förderpolitischen Zielen

Im Teilprojekt der BTU wurden vor allem die mikrobiologischen Aspekte der photokatalytischen Behandlung des Abwassers betrachtet. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand einerseits die Prozessstabilität insbesondere hinsichtlich der Ablagerung von Wasserinhaltsstoffen (scaling), sowie der Belegung möglichen Besiedelung der Membrane mit Mikroorganismen (biofouling). Ein wesentlicher Schwerpunkt des Teilprojektes widmete sich allerdings der Entkeimung, also der Sicherstellung eines hygienisch einwandfreien Wassers für die landwirtschaftliche Verwertung von Abwasser.

Das Projekt ordnet sich demzufolge ein in den Förderschwerpunkt 1. des calls:

“Research and Innovation for Developing Technological Solutions for Water Treatment, Reuse, Recycling and Desalination”.

2. Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens im Vergleich zu den ursprünglichen Zielen, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

Das Gesamtziel des Projektes bestand in der Entwicklung eines Verfahrens für die Entkeimung von (vor-)gereinigtem Abwasser für die Verwertung zur Bewässerung in der Landwirtschaft. Das Teilprojekt der BTU hat sich in diesem Gesamtzusammenhang mit der Beeinträchtigung der Membrane durch Biofouling und Scaling einerseits, sowie mit der Qualität des erzeugten Wasser für die Wiederverwertung andererseits, beschäftigt.

Membrantechnische Verfahren der Wasseraufbereitung leiden häufig unter der Entwicklung von Biofilmen (biofouling) auf der Membran, was die Standzeiten der Membran verringert und den Energieverbrauch wie auch den Wartungsaufwand durch vermehrtes Reinigen und Rückspülen erhöht. Durch die besondere Funktionsweise des im Verbund neu entwickelten Membranmoduls kommt es während der Wasseraufbereitung zu starken pH-Schwankungen,

was die Entwicklung von Biofilmen auf den Membranen beeinflussen kann. Gleichzeitig werden aktive Chlorverbindungen photokatalytisch generiert und an das Wasser abgegeben, was ebenfalls die Biofilmentwicklung verzögern bzw. verhindern soll. Neben der Biofilmunterdrückung wurde am Beginn des Projektes eine desinfizierende Wirkung durch die starken pH-Schwankungen sowie der aktiven Chlorverbindungen angenommen.

Am Lehrstuhl Biotechnologie der Wasseraufbereitung der BTU Cottbus wurde in einem ersten Arbeitspaket die Entwicklung des Biofilms auf den verschiedenen eingesetzten Membrantypen unter verschiedenen pH-Bedingungen und Chlorkonzentrationen untersucht. In weiteren Untersuchungen wurde insbesondere die desinfizierende Wirkung verschiedener pH-Bedingungen und Chlorkonzentrationen auf die verwendeten Membrane untersucht. Dafür wurden ausgesuchte Modellbakterienarten verwendet. Da aus vorangegangenen Untersuchungen mit anderen Zielstellungen bekannt war, dass z.B. die gram positiven Clostridien in Abwasser deutlich resistenter sind als die üblicherweise als Modellorganismen verwendeten *E. coli*, wurden gezielt verschiedene Gruppe von Bakterien mit unterschiedlicher Struktur ausgewählt. In einem dritten Arbeitsschwerpunkt wurde insbesondere die Wirkung der verwendeten Technologie auf die Entkeimung von synthetischem und realem Abwasser untersucht. Dazu wurde von Partner in Istanbul ein Modell zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungen mit dem Labormodul zur Wasserentkeimung werden auch nach dem Projektende noch weitergeführt, um eine weitere Optimierung des Gesamtprozesses zu erzielen. Leider konnten wegen der erheblichen Einschränkungen infolge der Corona-Pandemie keine Untersuchungen an einem geplanten technischen photokatalytischen Modul durchgeführt werden. Einerseits konnte dieses Arbeitspaket beim Partner in Almeria nicht planmäßig realisiert werden, andererseits war es auf Grund der erheblichen Reisebeschränkungen auch nicht möglich, den notwendigen sehr zeitnahen Zugang zu den Versuchen der Partner zu erhalten, um eine entsprechende Probenahme zu realisieren.

Ein Versuch, die DNA-Extraktion z.B. durch den Partner in Istanbul zu realisieren und die extrahierte DNA zu versenden war ebenfalls nicht erfolgreich, weil infolge sehr langer Verzögerungen durch Kontrollen an den nationalen Grenzen der Partner die notwendige Kühlkette nicht gewährleistet werden konnte. Auch diese Untersuchungen sollen aber in Abstimmung der Partner nach Verbesserung der allgemeinen Situation nachgeholt und weitergeführt werden.

2.1. Im Teilprojekt verwendete Methoden

Zur Untersuchung des Biofilmaufwuchses auf Membranoberflächen waren am Lehrstuhl bereits eine Reihe von Techniken etabliert, die zunächst für das hier verfolgte Projekt angepasst werden mussten. Dazu wurden verschiedene Färbemethoden für Hellfeld- und

Fluoreszenzsemiskopie zunächst an künstlichen Biofilmen auf Objektträgern getestet. Neben der Auszählung von Bakterien, was nur in begrenztem Maße realisierbar war, wurde die flächenmäßige Bedeckung der Membran mit Biomasse als am Besten geeigneter Parameter identifiziert. Dazu war die Erstellung möglichst kontrastreicher Bilder notwendig, um den Biofilmaufwuchs subjektiv zu beschreiben und später mittels Bildbearbeitungssoftware automatisch und objektiv zu analysieren.

Mit Verfügbarkeit der in der photokatalytischen Zelle der Partner in Istanbul verwendeten ionischen Membrantypen (nach Auswahl durch den Partner und Erprobung der Eignung für den photokatalytischen Prozess) mussten die meisten der vorher getesteten Färbemethoden inklusive der fluoreszenzsemiskopischen Untersuchung von Proteinen mittels SyproRuby verworfen werden, da der Kontrast aufgrund der hohen Eigenfärbung bzw. starken Autofluoreszenz des Materials zu gering war. Die ausgewählte Methode erlaubt nunmehr die Quantifizierung von lebenden und toten Zellen mit Hilfe von Syto 9 und Propidium Jodid, sowie die Anfärbung von bestimmten Kohlehydraten der Biofilmmatrix (EPS) mittels Calcofluor White. Die Konzentrationen der Farbstoffe wurden für einen maximalen Kontrast bei starker Hintergrundfluoreszenz des Membranmaterials optimiert.

Neben der mikroskopischen Untersuchung wurde die Extraktion von Proteinen und DNA von den Membranen etabliert bzw. bestehende Protokolle angepasst. Beide Parameter stellen eine zusätzliche Möglichkeit dar, die Biomasse auf den Membranen objektiv zu quantifizieren. Für die molekularbiologische Untersuchung wurde die Quantifizierung der Genkopiezahl der 16S rDNA als universeller Marker mittels quantitativer PCR (qPCR) gewählt. Dazu wurden neue Primerpaare etabliert und neue Kalibrierkurven erstellt.

Für die Untersuchung des Biofilmaufwuchses wurden nach den Erfahrungen der Partner in Istanbul die beiden Membrantypen PC-SA (kationisch, Anionentauscher) und PC-SK (anionisch, Kationentauscher) (PCA GmbH, Deutschland) ausgewählt und in Batchansätzen zunächst in geklärtem Abwasser (Ablauf Kläranlage Cottbus, Deutschland) bei pH Werten zwischen 3 und 11 für mindestens zwei bis zu drei Wochen inkubiert, wobei das Wasser einem permanenten Austausch unterlag. Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 1.

Biologisch vorgeklärtes Abwasser enthält natürlicherweise ein breites Spektrum verschiedener Bakterienarten sowie ausreichend Nährstoffe für Biofilmwachstum. Es entspricht darüber hinaus auch der Zusammensetzung, wie sie in der späteren technischen Anwendung zu erwarten ist. Damit sollten realistische und praxisnahe Bedingungen sichergestellt werden. Der pH-Wert wurde in einem Vorratsbehälter eingestellt und das Medium mittels Schlauchpumpe in die Inkubationsgefäße dosiert. Der pH-Wert wurde regelmäßig kontrolliert und im Vorratsbehälter konstant gehalten. In regelmäßigen Abständen wurden Membranabschnitte

zur Untersuchung entnommen. Die beiden verwendeten Membrantypen wurden auch bei den Untersuchungen zur Photokatalyse u.a. beim Partner in Istanbul verwendet. Die ausgewählten pH-Werte entsprachen gleichfalls denen, die auch bei der Behandlung in der photokatalytischen Zelle auftreten. Die Untersuchungen zum Biofilmaufwuchs zeigten dabei deutliche Unterschiede zwischen beiden Membrantypen. Dabei zeigten die alkalischen Membrane einen deutlich stärkeren Bewuchs als die sauren.



Abb. 1: Versuchsaufbau der Batchversuche

Die Membranen wurden meist fünfmal während der Versuchsdauer beprobt. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden mit der Bildbearbeitungssoftware „ImageJ“ (National Institutes of Health, Rueden et al., 2017, Schindelin et al., 2012) analysiert. Im Fokus lagen die Anzahl von Bakterien je Fläche sowie der Bedeckungsgrad in Prozent. Zusätzlich wurden zwei bis dreimal innerhalb der Versuchsdauer Proteine und DNA von Membranproben extrahiert um den Proteingehalt und die Anzahl von bakterieller DNA (16S rDNA) je Fläche zu quantifizieren.

Parallel wurde die Wirkung von extremen pH-Werten auf die Entwicklung bzw. Absterberaten von 4 Referenz-Bakterienstämmen - *Salmonella senftenberg*, *E. coli* DSMZ498, *Pseudomonas fluorescne* und *Bacillus subtilis* - untersucht. Dieser Versuchsansatz diente der Simulation

der erwarteten Desinfektionsleistung für das zu behandelnde Abwasser. Als geeignete Referenz-Stämme wurden *Salmonella senftenberg* und *E. coli* DSMZ498 als typische Vertreter der Fäkalbakterien sowie *Pseudomonas fluorescens* als Vertreter einer weit verbreiteten Gruppe, der auch Krankheitserreger angehören, ausgewählt. Stellvertretend für gram positive Bakterien wie z.B. Staphylococcus, Streptococcus und Clostridium, wurde der Endosporenbildner *Bacillus subtilis* ausgewählt. Die Auswahl beruht auf der Verfügbarkeit der Bakterienstämme, der Abdeckung einer großen Bandbreite von wasserbürtigen Pathogenen sowie der Verfügbarkeit früherer publizierter Daten bezüglich der Sensitivität gegenüber pH-Zuständen und Desinfektionsmitteln. Alle verwendeten Stämme gehören der Risikogruppe 1 an und können in Cottbus mit den üblichen Sicherheitsmaßnahmen eines mikrobiologischen Labors untersucht werden. Auf Grundlage der Erfahrungen des Partners in Istanbul mit der labortechnischen Modellanlage zur Photolyse wurden die pH-Werte 4, 5, Neutral (7-7,5), sowie 9 und 10 gewählt.

Als Zwischenschritt zwischen den Batchversuchen und einer nachfolgenden photokatalytischen Laboranlage wurden die Versuche zum pH-Einfluss auf den Bewuchs zunächst in einer eigens dafür konstruierten Durchflusszelle (Abb. 2) weiter untersucht. Die Durchflusszelle gestattet im Vergleich zu den Batchversuchen eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit. Es wurde erwartet, dass Dicke und Struktur des Biofilmes maßgeblich auch von der Überströmung der Membran beeinflusst werden. Andererseits war es mit der photokatalytischen Zelle später nicht mehr möglich, definierte pH-Werte einzustellen und deren Einfluss zu bestimmen. Vielmehr stellt sich bei der Photokatalyse jeweils ein bestimmter pH-Wert in Abhängigkeit von der Effizienz der Katalyse, sowie der Zusammensetzung des behandelten Wassers ein.

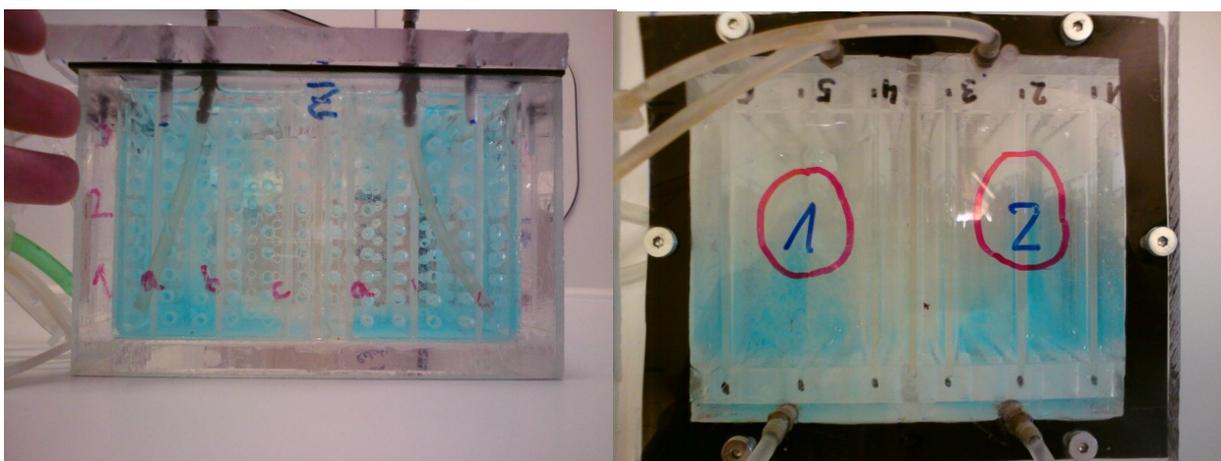


Abb. 2.: Aufbau und erste Versuche an einer Durchflusszelle

In weiteren Untersuchungen wurde die Desinfektionswirkung von aktivem Chlor in Form von Natriumhypochlorid auf die vier Bakterienstämme analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, die erforderliche Einwirkzeit von Chlor auf die unterschiedlichen Bakterienarten zu ermitteln. In der technischen Anwendung soll einerseits eine möglichst vollständige Abtötung der Bakterien erzielt werden, andererseits sollte das bei der photolytischen Behandlung gebildete Chlor vor der Verwendung auch wieder weitgehend abgebaut werden. Als Kompromiss erwies sich eine Endkonzentration von ca. 1 mg/L Cl als praktikabel, da bei höheren Konzentrationen die Desinfektionswirkung zu stark und zeitlich nicht mehr auflösbar war und bei geringeren Anfangskonzentrationen die Abnahme der Chlorkonzentration zu schnell erfolgte und das Chlor nach wenigen Minuten praktisch aufgebraucht war und damit eine Korrelation zwischen Konzentration und Desinfektionswirkung nicht mehr hergestellt werden konnte.

Für beide Fragestellungen wurde die kultivierungsbasierte Drop-Plate-Methode angewandt, um vermehrungsfähige Bakterienzellen zu quantifizieren.

Die durchgeführten Untersuchungen im Batch wurden mit Hilfe einer Modellanlage zur photokatalytischen Behandlung verifiziert. Den Versuchsaufbau der photokatalytischen Zelle zeigt Abb. 3. Da im Verlauf des Gesamtprojektes noch immer wieder weitere Optimierungsschritte durch den Partner in Istanbul erfolgt sind (z.B. Weiterentwicklungen bei den Elektroden), werden diese Versuche auch nach Projektende noch weiter fortgeführt.



Abb. 3: Versuchsaufbau zur photokatalytischen Behandlung von Abwasser (Bereit gestellt durch den Partner in Istanbul).

2.2. Wesentliche Ergebnisse

2.2.1. Einfluss des pH-Wertes auf die Besiedelung der Membrane

Die Experimente zum Biofilmaufwuchs zeigten deutliche Unterschiede zwischen beiden Membrantypen. Auf der alkalischen Membran PC-SA konnten unter neutralen Bedingungen schon nach drei Tagen erste bewachsene Areale beobachtet werden. Nach einer Woche unter neutralen bzw. schwach alkalischen Bedingungen waren bereits 2-3 % der Membranfläche mit einem Biofilm bedeckt. Unter neutralen Bedingungen konnten filamentöse Strukturen beobachtet werden (Abb. 4). Unter leicht sauren Bedingungen war die Biofilmentwicklung verzögert und erst nach 10 Tagen sichtbar. Bis zum Ende des Versuches nach einem Monat stagnierte die Biofilmentwicklung bei 2-3 % bedeckter Fläche bei pH 5, pH 7,5 und pH 9. Bei pH 10 konnte nach zwei Wochen Inkubation eine besiedelte Biofilmfläche von bis zu 7 % beobachtet werden, bei pH 11 immerhin noch 2,6 %. Unter stark sauren Bedingungen (pH 4) wurde eine Biofilmbedeckung von 0,2 % gemessen, bei pH 3 konnten bis zum Versuchsende keine Bakterien auf der Membran beobachtet werden.

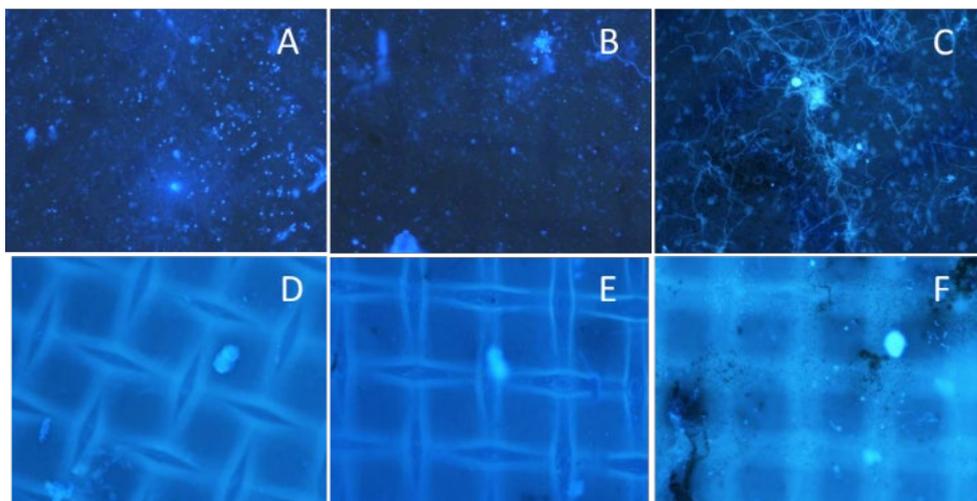


Abb.4: Biofilmentwicklung auf der Alkalischen Membran (A,B,C) und sauren Membran (D,E,F) unter pH 5 (A, D), pH 9 (B, E) und pH 7,5 (C, F), angefärbt mit Calcofluor White

Auf der sauren Membran (PC-SK) konnten sich unter allen getesteten pH-Werten nur wenige bis keine Bakterien ansiedeln. Das Anfärben mit Life Dead zeigte selbst unter neutralen Bedingungen nach 29 Tagen einen Biofilmaufwuchs von weniger als 0,1% der Fläche (Abb. 5). Bei pH 9 war der Biofilmaufwuchs etwas geringer als bei neutralem pH, bei pH 5 konnte kein Biofilmaufwuchs beobachtet werden. Während der mikroskopischen Untersuchung kam es sogar zum Ablösen von Bakterien, was unter Alkalischen Bedingungen nicht gesehen wurde. Auch dies spricht für eine stark gehemmte Biofilmentwicklung an der Sauren Membran.

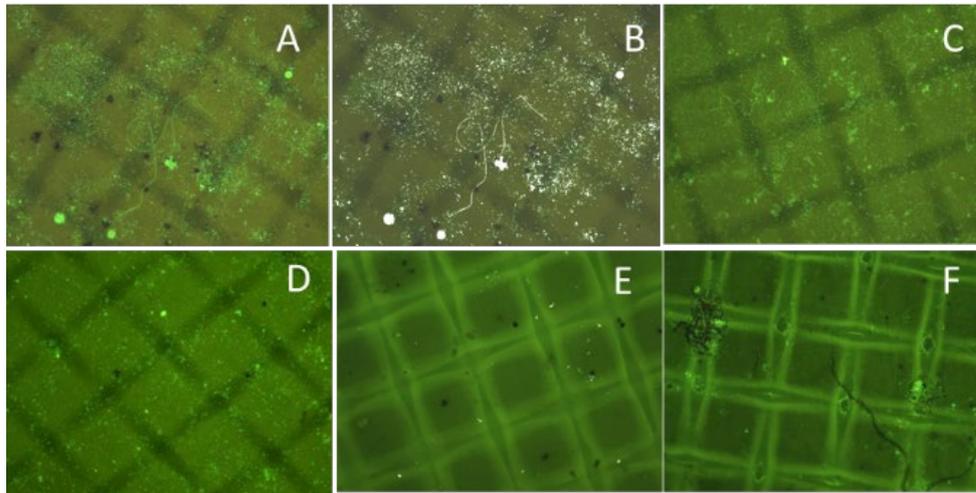


Abb. 5: Biofilmentwicklung nach 29 Tagen auf der Alkalischen Membran PCSA (A: original, B: Bildauswertung) unter neutralen pH-Bedingungen, bei pH 5 (C), bei pH 9 (D) sowie zwei Beispielbilder der Sauren Membran PC-SK (E, F) bei neutralen Bedingungen

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde danach die Biofilmentwicklung unter ausgewählten pH-Bedingungen in einer eigens dafür entwickelten und konstruierten Durchflusszelle in Abhängigkeit verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten untersucht.

2.2.2. Einfluss des pH-Wertes auf die Absterberate

Nachdem zunächst der Einfluss des pH-Wertes auf den Bewuchs der verwendeten Membrane untersucht wurde, lag bei diesen Untersuchungen der Schwerpunkt auf dem Einfluss unterschiedlicher pH-Werte auf die Abtötung von Pathogenen im behandelten Wasser. Damit wurde die zweite wichtige Fragestellungen des Gesamtprojektes untersucht und beantwortet. Ein wesentliches Ziel des Gesamtprojektes bestand in der Bereitstellung eines hygienisch einwandfreien Wassers für die Verwendung in der Landwirtschaft. Deshalb stand in diesen Experimenten der Einfluss der photokatalytischen Behandlung auf die Qualität des Wassers nach der photokatalytischen Behandlung im Mittelpunkt des Interesses. Die erzeugten extremen pH-Werte sind dabei ein wesentlicher Einflussfaktor. Allerdings war zu erwarten, dass unterschiedliche Species sich auch hinsichtlich ihrer pH-Sensitivität erheblich unterscheiden. Dies wurde mit den verwendeten 4 Species und Modellbedingungen bestätigt (Abb. 6).

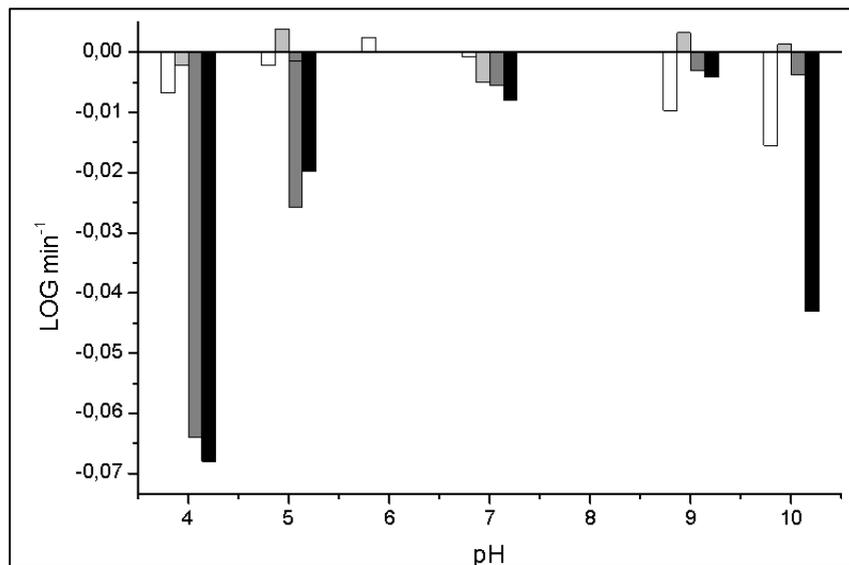


Abb. 6: Absterberaten von vier Referenzbakterienstämmen bei unterschiedlichen pH-Werten (Negative Werte bedeuten ein Absterben bzw. eine Abnahme der Lebendkeimzahl), von links nach rechts: Salmonella senftenberg, E. coli, Bacillus subtilis, Pseudomonas fluorescense

Pseudomonas reagierte am stärksten auf extreme pH-Werte mit Absterberaten von 0,07 Zehnerpotenzen je Minute (4,2 je Stunde; D_{10} =14 Minuten) bei pH 4 und 0,04 Zehnerpotenzen / Minute (2,4 je Stunde; D_{10} =25 min) bei pH 10. Etwas weniger stark reagierte Bacillus auf saure Bedingungen mit einer Absterberate von 0,06 Zehnerpotenzen je Minute bei pH 4. Bei pH 10 war Salmonella am zweitempfindlichsten mit einer Rate von 0,015 Log-Einheiten je Minute (0,9 je Stunde; D_{10} = 66 Minuten). Auf E.coli hatten die extremen pH-Werte überraschender Weise kaum Einfluss. Parallele Kontrollen bei neutralem pH-Werten zeigten keine signifikanten Veränderungen in der Lebendbakterienzahl, so dass ein Aufwachsen bzw. ein natürliches Absterben während der Versuchsdauer ausgeschlossen werden kann.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass durch die erzeugten extremen pH-Werte der Gehalt an potentiell pathogenen Keimen in den behandelten Wässern durch die photokatalytische Behandlung signifikant verringert wird. Allerdings war die Wirkung auf die verschiedenen Organismengruppen sehr unterschiedlich. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die begrenzte Aufenthaltszeit in der photokatalytischen Zelle nicht ausreicht, um eine hinreichende Reduktion aller Organismengruppen zu erreichen. Nach der Passage der Zelle werden saure und alkalische Wässer wieder zusammengeführt und die extremen pH-Bedingungen wieder aufgehoben. Im Gegensatz dazu bleibt das im photokatalytischen Prozess gebildete Chlor auch im Ablauf der photokatalytischen Zelle noch länger einhalten. Deshalb war anzunehmen, dass die Desinfektionswirkung von sauren und basischen Bedingungen weit hinter der Wirkung von aktivem Chlor zurück liegt und als alleinige Wirkung für den praktischen Betrieb kaum von Relevanz sein sollte. Andererseits können extreme saure und alkalische

Bedingungen aber die Wirkung von Chlor beeinflussen und eventuell verstärken und damit die notwendigen Chlorkonzentrationen verringern, was in weiteren Versuchen untersucht werden sollte.

2.2.3. Desinfektionswirkung von Chlor

Die Desinfektionsversuche mit aktivem Chlor zeigten bei allen verwendeten gram negativen Bakterien eine meist deutlich stärkere Wirkung im sauren pH-Bereich verglichen zu neutralen und alkalischen Bedingungen (Abb. 7).

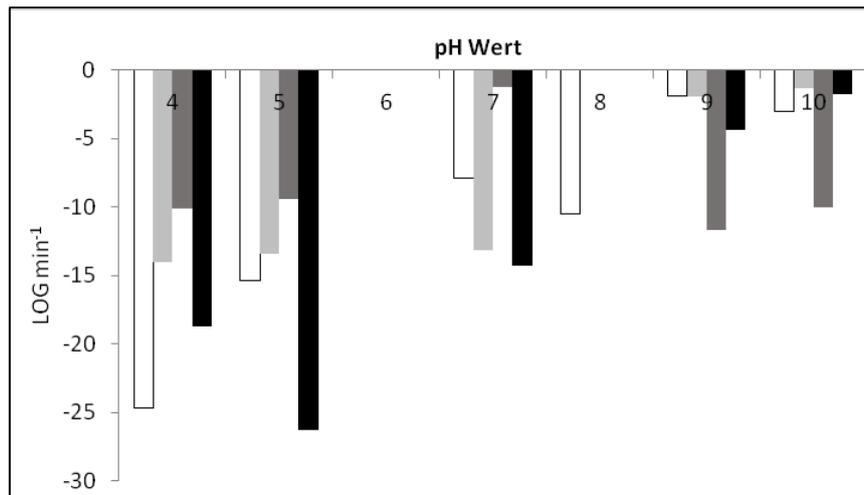


Abb. 7: Absterberaten von vier verschiedenen Referenzbakterienstämmen bei der Desinfektion mit Natriumhypochlorid (freies Chlor bei ca. 1 g/L) bei unterschiedlichen pH-Werten, von links nach rechts: Salmonella senftenberg, E. coli, Bacillus subtilis, Pseudomonas fluorescense

Die höchsten Absterberaten wurden bei Salmonella und bei pH 4 mit einer Reduktion von 24 Zehnerpotenzen je Minute ($D_{10}=2,5$ sec) und bei Pseudomonas bei pH 5 (26 Zehnerpotenzen je Minute, $D_{10}=2,3$ sec) gemessen. Im alkalischen Bereich lagen die Absterberaten lediglich zwischen $1,36 \cdot \text{min}^{-1}$ (E.coli) und $11,7 \cdot \text{min}^{-1}$ (Bacillus). Bei Bacillus (gram positiv) waren die Raten im sauren und alkalischen Bereich ähnlich bei etwa 10 Zehnerpotenzen je Minute. Allerdings konnte Bacillus auch nach 20 Minuten nicht vollständig abgetötet werden. Nach diesem Zeitpunkt war auch die Chlorkonzentration bereits auf Werte von ca. 0,6 g/L nahezu halbiert. Mikroskopische Kontrollen der Bakterienkulturen lassen vermuten, dass es sich hierbei um die von Bacillus gebildeten Sporen handelt, die deutlich resistenter gegen die Chlordesinfektion sind. Je nach späterer Abwasserbeschaffenheit sollte dies berücksichtigt werden. Die Daten beruhen auf den Zellzahlen vor und unmittelbar nach Zugabe und Einmischung des Natruimhypochlorides (Zeitdifferenz ca. 15 sec), womit sich eine kürzere messbare Einwirkzeit kaum realisieren lässt.

Neben der desinfizierenden Wirkung des Chlors ist auch der Verbrauch bzw. die Dynamik der Konzentrationsabnahme von Relevanz, da zum einen Chlor während des Prozesses erzeugt werden muss, andererseits die Konzentration vor der späteren Nutzung des Wassers möglichst gering sein muss. Exemplarisch sind in Abbildung 8a und 8b die Konzentrationsveränderungen von freiem Chlor während der Versuche mit Salmonella und Bacillus aufgetragen.

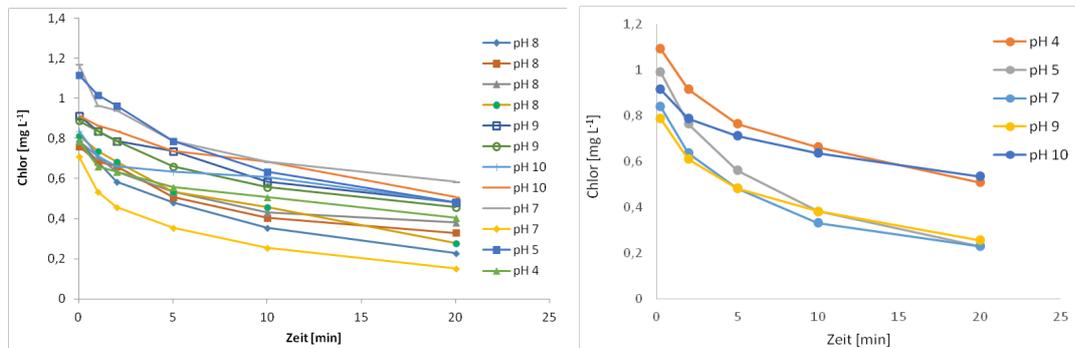


Abb. 8a und 8b: Chlorkonzentrationen während der Versuche zur Desinfektion von Salmonella (a) und Bacillus (b)

2.2.4. Biofilmentwicklung auf der Membran bei verschiedenen pH-Werten im kontinuierlichen Versuch

Auf der sauren Membran PC-SK ist der Biofilmaufwuchs in ähnlicher Weise vom pH-Wert beeinflusst. Unter sauren Bedingungen (pH 3 und 4) konnten keine oder nur ca. 50 Zellen je mm² gezählt werden (Abb. 5). Ebenso konnte keine bzw. nur 0,5% Oberflächenbedeckung beobachtet werden. Bei neutralen bis alkalischen Bedingungen bis pH 10 waren ca. 1% der Fläche bedeckt. Damit sind die Bedeckungsgrade beider Membranen ähnlich, die Zellzahlen jedoch bei der sauren Membran etwas geringer. Im Allgemeinen entwickelt sich der Biofilm auf beiden Membrantypen relativ langsam. Nach den ersten drei Tagen bei neutralen Bedingungen konnten lediglich 10 bis 40 Zellen je mm² beobachtet werden. Die Zahl stieg nach 6 bis 7 Tagen auf 460 (PC-SA) und 400 Zellen je mm² (PC-SK) ($p = 0.17$, $n = 18$, t-test) an. Danach wird die Bestimmung der Zellzahl zunehmend unsicherer, weil sich Zellcluster bilden, die nicht mehr aufgelöst werden konnten. Deshalb wurden nicht nur die Zellzahl, sondern bevorzugt die mit Biofilm bedeckte Fläche für die Bewertung herangezogen. Zu späteren Zeitpunkten ist letzteres Verfahren vermutlich aussagekräftiger.

Auf der alkalischen PC-SA konnten unter sauren Bedingungen (pH 3 und 4) nach einer Woche nur 16 und 23 Zellen je mm² gezählt werden (Abb. 4). Bei pH 10 konnten 406 Zellen mm⁻² nach einer Woche gezählt werden, bei pH 11 konnten keine Zellen beobachtet werden. Der Biofilmaufwuchs ist unter sauren Bedingungen stark gehemmt, unter alkalischen Bedingungen bis pH 10 jedoch kaum gehemmt im Vergleich zu neutralen Bedingungen. Die Ergebnisse der

Bedeckungsgrade sind ähnlich. Unter sauren Bedingungen war weniger als 0,5 % der Membranoberfläche mit Biofilm bedeckt, unter neutralen bis alkalischen Bedingungen bis pH 10 waren es ca. 1%.

Auf der sauren Membran PC-SK ist der Biofilmaufwuchs in ähnlicher Weise vom pH-Wert beeinflusst. Unter sauren Bedingungen (pH 3 und 4) konnten keine oder nur ca. 50 Zellen je mm² gezählt werden (Abb. 5). Ebenso konnte keine bzw. nur 0,5% Oberflächenbedeckung beobachtet werden. Bei neutralen bis alkalischen Bedingungen bis pH 10 waren ca. 1% der Fläche bedeckt. Damit sind die Bedeckungsgrade beider Membranen ähnlich, die Zellzahlen jedoch bei der sauren Membran etwas geringer.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 4 und 5 zusammengefasst.

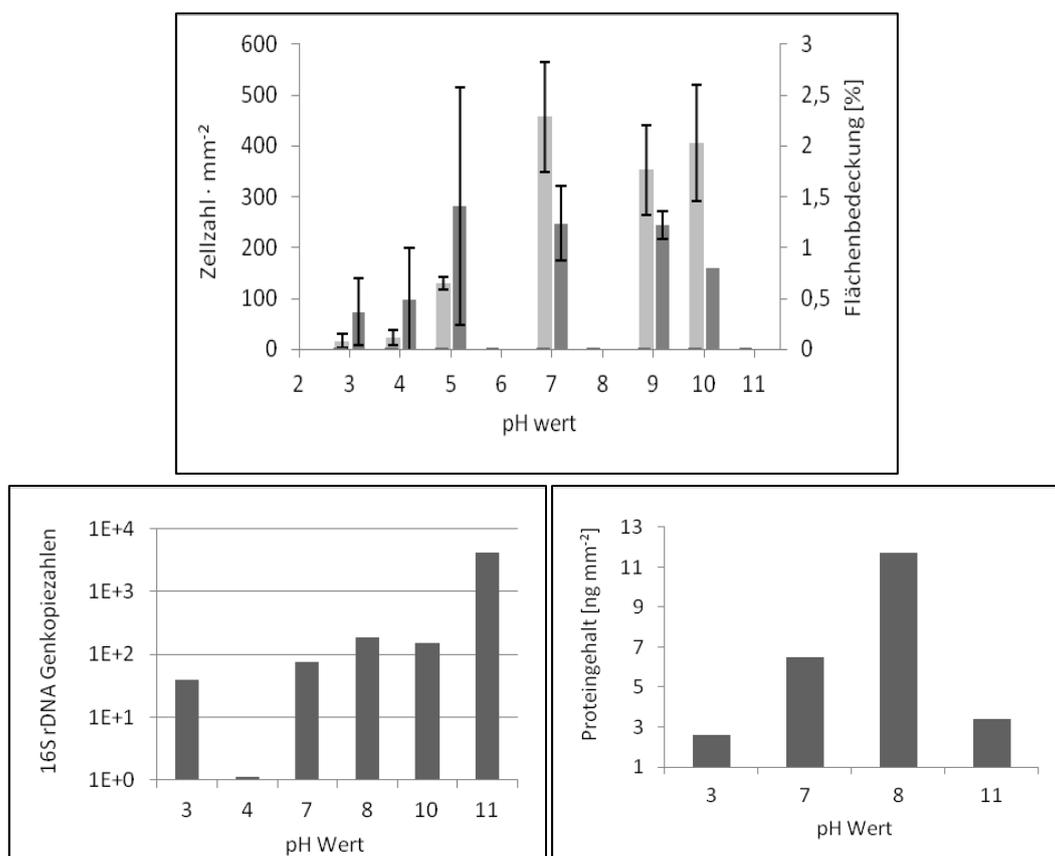


Abb. 4a: Zellzahlen je mm² (hellgrau) und mit Biofilm bedeckte Fläche (dunkelgrau) der Membran PC-SA,

4b: Anzahl der 16S rDNA Genkopien je mm², 4c: Proteingehalt in ng je mm²

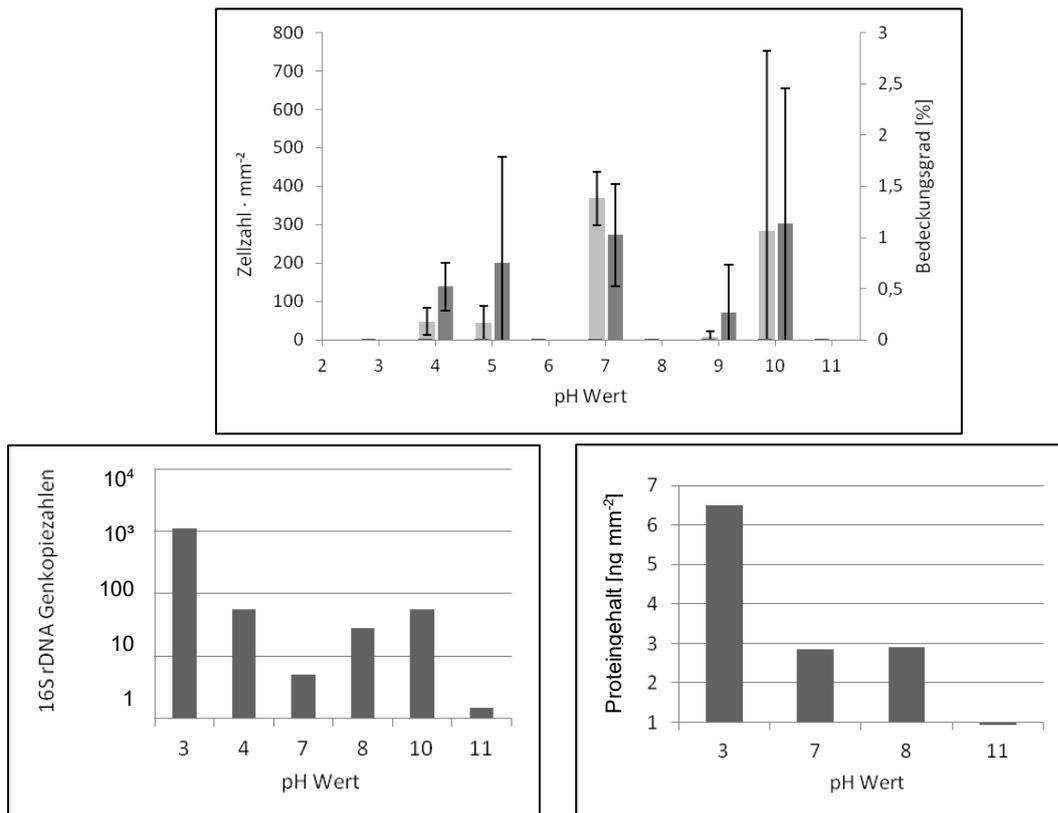


Abb. 5a: Zellzahlen je mm² (hellgrau) und mit Biofilm bedeckte Fläche (dunkelgrau) der Membran PC-SK,
 5b: Anzahl der 16S rDNA Genkopien je mm², 5c: Proteingehalt in ng je mm²

Nach mehr als zwei Wochen waren 2,3 % der PC-SA Membrane und 1,4 % der PC-SK Membran ($p = 0.006$, $n = 26$, Mann-Whitney U test) mit Biofilm bedeckt. Allein von diesen Ergebnissen lässt sich vermuten, dass die Membranen, speziell die saure anionische PC-SK, nur langsam bewachsen werden und eine Biofilmbildung behindern.

3. Darstellung und Erläuterung der Angemessenheit von Aufwand und Zeit

Im Teilprojekt der BTU war wegen der weitgehend forschungsorientierten Ausrichtung lediglich eine Stelle TVöD 13 mit 0,5 VBE eingeplant. Leider konnte die eingeplante Projektmitarbeiterin erst recht spät eingestellt werden. Auch wurde im Verlaufe des ersten Projektjahres bereits deutlich, dass der Anteil an Laborarbeiten den ursprünglich angenommenen Aufwand bei Weitem übersteigt. Deshalb wurde ein Teil der veranschlagten Mittel aus TVöD 13 mit der Unterstützung des Projektträgers (Umwidmung und Übertrag von nicht verbrauchten Mitteln nach 2018) für die Beschäftigung einer zusätzlichen Laborantin umgewidmet. Dadurch konnte ein zwischenzeitlich auftretender Zeitverlust innerhalb kurzer Zeit wieder weitgehend aufgeholt werden. Im Verlaufe des Projektes wurde auch deutlich, dass die veranschlagten Sachkosten mit 9200,- € deutlich zu gering angesetzt worden sind. Allein für den Bau der photokatalytischen Zelle wurden ca. 6 000,- € aufgewendet, so dass für die notwendigen

Laborchemikalien kaum noch Mittel verfügbar waren. Die photokatalytische Zelle musste daher aus Rücklagen des Lehrstuhls bezahlt werden. Weiterhin wurden diverse Chemikalien aus dem allgemeinen Laborbestand mitgenutzt. Für Dienstreisen war in der Kalkulation des Gesamtprojektes ebenfalls kein Budget vorgesehen. Durch die Einschränkungen infolge der Coronapandemie konnten jedoch lediglich ein Projekttreffen in Cottbus, sowie ein Treffen in Istanbul durchgeführt werden. Die Besichtigung der Versuchsanlagen in Almeria erfolgte bereits individuell, wodurch sich die Kosten für diese Dienstreise deutlich reduziert haben. Treffen nach dem April 2020 fanden dann nur noch virtuell statt.

4. Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben.

keine

5. Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Zusammenarbeit der Partner soll auch nach dem Ende des Projektes in formeller und informeller Form weitergeführt werden. So konnten beispielsweise wegen der beschriebenen Einschränkungen innerhalb des Projektes keine Proben von realen Versuchen der Partner in Istanbul und Almeria untersucht werden. Dies soll möglichst noch nachgearbeitet werden. Auch sind zukünftig Weiterentwicklungen bezüglich des photokatalytischen Prozesses zu erwarten. Diese Entwicklungen sollen auch zukünftig weiter mikrobiologisch begleitet werden.

Im Rahmen einer formellen Zusammenarbeit ist vorgesehen, diese in einem gemeinsamen Graduiertenkolleg weiter zu vertiefen. Dabei soll der Schwerpunkt auf der Entwicklung neuer leistungsfähiger Membrane liegen. Zu diesem Thema wurde bereits ein erster Förderantrag gestellt, der trotz guter Bewertung zunächst nicht zur Förderung empfohlen wurde. Hier sollen die Hinweise der Gutachter aufgegriffen werden, um das gemeinsame Konzept weiterzuentwickeln.

Auch hinsichtlich der Wiederverwendung von Abwasser sind weitere gemeinsame Projekte vorgesehen.

6. War der Einsatz der Bundesmittel ursächlich

Da der Lehrstuhl „Biotechnologie der Wasseraufbereitung“ mit Ausnahme eines Doktoranden (0,5 VBE) praktisch über kein angestelltes wissenschaftliches Personal verfügt, ist die Nutzung von Fördermöglichkeiten für einen experimentell arbeitenden Lehrstuhl an der BTU essentiell. Für das hier realisierte Vorhaben standen zum gleichen Zeitpunkt auch keine Fördermöglichkeiten aus anderen Programmen zur Verfügung.

7. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die erzielten Resultate wurden bereits in einem eigenen Themenblock innerhalb der „4. International Conference on Recycling and Reuse“ in Istanbul präsentiert. Die Ergebnisse werden der Öffentlichkeit auch in zwei internationalen wissenschaftlichen Publikationen zugänglich gemacht. Die erste ist nahezu fertig gestellt und wird noch in diesem Monat eingereicht.



Projektleiter

Cottbus, 21.04.2020