

Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben
„Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz
der Membrantechnik“

(„MIKROMEM“)

AZ IV-7-042 600 001G

Vergabenummer 08/058.1

Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen
Reinigungsverfahren

gerichtet an das

**Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen**






Aachen, den *15.9.2012*
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft:


Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen

Aachen, den *18.9.2012*
Projektleiter:


Prof. Dr.-Ing. M. Wessling
Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Chemische
Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen

Projektpartner

Projektleiter		
	<p>Aachener Verfahrenstechnik - Chemische Verfahrenstechnik (CVT) RWTH Aachen University Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin Turmstr. 46 52064 Aachen Tel.: 0241 80 9 54 70 Fax: 0241 80 9 22 52 EMail: secretary.cvt@avt.rwth- aachen.de www.avt.rwth-aachen.de</p>	<p>Dr.-Ing. S. Yüce Dipl.-Ing. J. Herr</p>
Partner		Bearbeiter
	<p>Institut für Siedlungswasser- wirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. S. Malms Dipl.-Ing. D. Schumacher</p>
	<p>Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences Institut für Ecopreneurship Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens Gruppenleiter Umwelttechnologie Gründenstrasse 40 CH-4132 Muttenz Tel.: +41 61 467 44 59 Fax: +41 61 467 42 90 Email: thomas.wintgens@fhnw.ch www.fhnw.ch</p>	<p>Dipl.-Wirt. Ing. J. Löwenberg Dipl.-Biol. R. Hochstrat Dr. G. Hommes</p>

	<p>IWW Zentrum Wasser, Bereich Wassertechnologie Dr.-Ing. Stefan Panglisch Moritzstr. 26 45476 Mülheim Tel.: 0208 40 30 3 321 Fax: 0208 40 30 3 82 Email: s.panglisch@iww-online.de www.iww-online.de</p>	<p>Dr.-Ing. S. Panglisch Dipl.-Ing. A. Tatzel</p>
	<p>Aggerverband Vorstand: Prof. Dr. Lothar Scheuer Sonnenstraße 40 51645 Gummersbach Tel.: 02261360 Fax: 02261368000 E-Mail: info@aggerverband.de www.aggerverband.de</p>	<p>Dipl.-Ing. M. Weber D. Leiß</p>
	<p>Erftverband Vorstand: Dr.-Ing. Wulf Lindner, Bauass. Dipl.-Ing. Norbert Engelhardt Am Erftverband 6 50126 Bergheim Tel.: 02271 88 0 Fax: 02271 88 1210 Email: info@erftverband.de www.erftverband.de</p>	<p>Dipl.-Ing. K. Drensla Dipl.-Ing. A. Janot</p>
	<p>Linksniederrheinische Entwässerungs-Genossenschaft Vorstand K.-H. Brandt, Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. W. Kühn Friedrich-Heinrich-Allee 64 47575 Kamp-Lintfort Tel.: 02842 960 101, 02842 960 100 Fax: 02842 960 499 Email: kuehn.w@lineg.de www.lineg.de</p>	<p>Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. W. Kühn</p>

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Bilder	VI	
Verzeichnis der Tabellen.....	X	
Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	XII	
1	Veranlassung und Projektziele..... 1	
2	Stand des Wissens	3
2.1	Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	3
2.1.1	Einschätzung der Wirtschaftlichkeit der Verfahren MBR-NF und Direkte Nanofiltration	4
2.2	Elimination von Spurenstoffen in MBR-Anlagen	10
2.2.1	Veranlassung	10
2.2.2	Entfernungsmechanismen für organische Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung.....	10
2.2.3	Einfluss ausgewählter Betriebsparameter beim biologischen Abbau in MBR...	15
2.2.4	Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik.....	18
2.3	Kombination Adsorption und poröse Membranen	19
2.3.1	Pulveraktivkohleadsorption	19
2.3.2	Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren	29
3	Material und Methoden	31
3.1	Spurenstoffanalysen	31
3.2	Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	32
3.2.1	Direkte Nanofiltration.....	33
3.2.2	MBR-NF	35
3.3	Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen.....	35
3.3.1	Prozessoptimierung MBR	35
3.3.2	Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik.....	39
3.4	Kombination Adsorption und poröse Membranen	44
3.4.1	PAK-MBR.....	44
3.4.2	PAK-MF	51

3.4.3	Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren	58
4	Ergebnisdarstellung	64
4.1	Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	64
4.1.1	Direkte Nanofiltration	64
4.1.2	MBR-NF	67
4.2	Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen	69
4.2.1	Prozessoptimierung MBR	69
4.2.2	Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik	78
4.3	Kombination Adsorption und poröse Membranen	83
4.3.1	PAK-MBR	83
4.3.2	PAK-MF	94
4.3.3	Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren	103
5	Fazit und Ausblick	109
6	Literaturverzeichnis	113
7	Autorenverzeichnis	127
8	Anhang mit Analysemethoden	128
8.1	AVT	128
8.1.1	Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)	128
8.2	ISA	130
8.2.1	Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)	130
8.2.2	Parameter: Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure)	131
8.2.3	Parameter: PFT (PFOS, PFOA)	131
8.2.4	Parameter: Phosphororganische Verbindungen (TCPP)	132
8.2.5	Parameter: EDC (Bisphenol A)	133
8.2.6	Parameter: Komplexbildner (EDTA)	134
8.2.7	Schlammanalytik	135
8.3	FHNW	136

8.3.1	Parameter: EDC (Bisphenol A)	136
8.4	IWW	137
8.4.1	Parameter: Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure)	137
8.4.2	Parameter: Betablocker (Atenolol, Metoprolol)	139
8.4.3	Parameter: Analgetika (Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen).....	141
8.4.4	Parameter: Antiepileptika (Carbamazepin, Diazepam)	143
8.4.5	Parameter: Antibiotika (Sulfamethoxazol).....	146
8.4.6	Parameter: Ritalinsäure	148
8.4.7	Parameter: Komplexbildner (EDTA).....	149
8.4.8	Parameter: Industriechemikalien (Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, 4-Nonylphenol, Isomerengemisch, 4-tert.-Octylphenol)	149

Verzeichnis der Bilder

Bild 2-1:	Abhängigkeit des sorbierten Anteils ausgewählter Substanzen vom Sorptionskoeffizienten K_d (aus BEIER, 2010 nach JOSS et al., 2006)	13
Bild 2-2:	Biochemischer Abbau bzw. Transformation von Spurenstoffen in Abhängigkeit vom Schlammalter (nach SIEGRIST, 2003)	16
Bild 2-3:	Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses an Pulveraktivkohle im Rührkessel und an granulierten Aktivkohle im Aktivkohlefilter unter idealen Bedingungen	20
Bild 2-4:	Prinzip der Membranverfahren Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultra- und Mikrofiltration.....	22
Bild 2-5:	Prinzip der Prozesskombination von Pulveraktivkohle mit einer Ultrafiltration.....	23
Bild 2-6:	Verfahrensprinzip der ersten Prozesskombination von Pulveraktivkohle mit einer Ultrafiltration (ADHAM et al., 1991b und 1991a; HENEGHAN UND CLARK, 1991; PIRBAZARI et al., 1992).....	24
Bild 2-7:	Verfahrensprinzip des CRISTAL [®] -Prozess (DEGRÉMONT, 2007).....	25
Bild 2-8:	Versuche zur Adsorptionskinetik mit mikrofeiner Pulveraktivkohle (linkes Bild) und handelsüblicher Pulveraktivkohle (rechtes Bild) (MATSUI et al., 2005).....	28
Bild 2-9:	Schematische Darstellung der Herstellung und der Funktionsweise von molekular geprägten Polymeren (MIPs) - abgeändert nach (HOLLAND, 2008).....	29
Bild 3-1:	Verfahrensschema der Versuchsanlage zur direkten Nanofiltration mit Probenahmestellen (●)	33
Bild 3-2:	Probenahmestellen und Verfahrensschema der MBR-NF-Versuchsanlage.....	35
Bild 3-3:	Fließbild der KA Xanten-Vynen.....	36
Bild 3-4:	Probenahmestellen und Fließdiagramm der Messtechnik.....	37
Bild 3-5:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Batch-Versuche	40
Bild 3-6:	Schematischer Versuchsaufbau der kontinuierlichen Untersuchungen in einem Membranbioreaktor	42
Bild 3-7:	Verlauf der PAK-Konzentration im Belebtschlamm bei Einstellungen für Versuchsphase K7 in Kaarst.....	46

Bild 3-8:	Fließbild der Versuchsanlage für PAK-MBR-Versuche in Kaarst-Nordkanal.....	47
Bild 3-9:	Keramikmodule verschiedener Generationen.....	52
Bild 3-10:	Verfahrensschema Pilotanlage	53
Bild 3-11:	Durchführung der Rückspülung mit der keramischen Membran.....	53
Bild 3-12:	Wasserqualität Kläranlagenablauf bzw. Pilotanlagenzulauf (Teil 1)	55
Bild 3-13:	Wasserqualität Kläranlagenablauf bzw. Pilotanlagenzulauf (Teil 2)	55
Bild 3-14:	Schematische Darstellung der Suspensionstest.....	61
Bild 3-15:	Dissoziationsverlauf von Diclofenac	62
Bild 4-1:	Anlagenrückhalte für Standardparameter	66
Bild 4-2:	Permeabilitätsverlauf (nicht temperaturkorrigiert) während direkter Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers, Pfeile markieren Membranreinigungen	67
Bild 4-3:	Verlauf der transmembranen Druckdifferenz für die NF während der MBR-NF-Versuche (Ausbeute 50 %, ca. 2,6 l/(m ² ·h)).....	69
Bild 4-4:	Filtratanalyse MBR Xanten-Vynen (aktuelle Untersuchungen und Vergleichswerte aus 2009)	70
Bild 4-5:	Fluss und TMP in Versuchsphase 1	72
Bild 4-6:	Analyseergebnisse der Versuchsphase 1, n = 3.....	75
Bild 4-7:	Ergebnisse der Radioaktivitätsmessung in der Gasphase der Batch-Versuche (über die Zeit summiert)	78
Bild 4-8:	Nachgewiesene Radioaktivität im Ablauf des bioaugmentierten Reaktors und des Kontrollreaktors	79
Bild 4-9:	Bildung von Abbauprodukten von Bisphenol A im bioaugmentierten MBR nach Dosierung von TTNP3 (gemessene Radioaktivität im Permeat).....	80
Bild 4-10:	Verhalten und Verteilung von Bisphenol A im MBR-Überschussschlamm des bioaugmentierten (B) und des Kontrollreaktors (A). Angaben zur Radioaktivität sind relativ zu den Radioaktivitäten, die in den Proben vor der Fraktionierung gemessen wurden.	81
Bild 4-11:	Mineralisierung von Sulfamethoxazol durch die isolierten Stämme (BOUJU et al., 2012)	83

Bild 4-12:	Box-Whisker-Plots der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zum MBR in Kaarst (links, n = 22) und Seelscheid (rechts, n = 17) (dargestellt sind Mediane, unteres und oberes Quartil sowie Minimum und Maximum)	84
Bild 4-13:	Eliminationen der PAK-MBR-Versuche in Kaarst (Mittelwerte mit Minima und Maxima)	87
Bild 4-14:	Carbamazepin-Konzentrationen des MBR-Zulaufs und MBR-Permeats der Versuchsanlage in Seelscheid	91
Bild 4-15:	Vergleich der Eliminationen der Versuchsanlage in Seelscheid mit und ohne PAK-Dosierung (Mediane)	91
Bild 4-16:	Verlauf der temperaturkorrigierten Permeabilitäten für die drei Filtrationsstränge des Pilot-MBR in Kaarst (▲ Strang 1, ■ Strang 2, ● Strang 3)	93
Bild 4-17:	Verlauf des Permeatdrucks im Betrieb des Versuchs-MBR in Seelscheid mit Markierung des Beginns der PAK-Dosierung	94
Bild 4-18:	Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, Standardparameter	95
Bild 4-19:	Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, 10 s Kontaktzeit	96
Bild 4-20:	Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, 60 s Kontaktzeit	97
Bild 4-21:	Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, Vergleich PAK Typ 1 und 2	97
Bild 4-22:	Vergleich zwischen kontinuierlicher und Einmaldosierung (PAK Typ 1)	98
Bild 4-23:	Entwicklung der Permeabilität bei 20°C während des Membrananlagenbetriebs. Die Angaben der Dosiermengen beziehen sich auf den Bereich jeweils rechts von der schwarzen Linie.	100
Bild 4-24:	Entwicklung des TMP während des Membrananlagenbetriebs. Die Angaben der Dosiermengen beziehen sich auf den Bereich jeweils rechts von der schwarzen Linie.	100
Bild 4-25:	Adsorptionsleistung der Polymerpartikel für Diclofenac in unterschiedlichen Wässern	103
Bild 4-26:	Prozentuale Adsorption des zugegebenen Diclofenac an MIPs und NIPs in ddH ₂ O bei pH 4	104
Bild 4-27:	Prozentuale Adsorption von Sulfamethoxazol an MIPs und NIPs in ddH ₂ O und MBR Permeat	105

- Bild 4-28: Adsorption von LVF ($5 \cdot 10^6$ mol/l) bei unterschiedlichen Konzentrationen von MIPs und NIPs in wässriger Phase (XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009) 106
- Bild 4-29: Adsorption unterschiedlicher Pharmazeutika an MIP und NIP in Acetonitril (a) und Wasser (b) [Polymer: 0,5 mg/ml; Pharmazeutika: $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l (a) und Polymer: 0,05 mg/ml; Pharmazeutika: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l (b); Kontaktzeit: 16 Stunden]; CFX = Ciprofloxacin, APAP: N-(4-hydroxyphenyl)acetamid, OFX - Ofloxacin, LVF - Levofloxacin (Adaptiert aus XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009). 107

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1-1: Abweichungen des Versuchsprogramms vom Angebot	2
Tabelle 2-1: Nanofiltrationskosten nach Literaturangaben (Rahmenbedingungen siehe voriger Text).....	9
Tabelle 2-2: log K_{OW} -Werte von Spurenstoffen	12
Tabelle 2-3: K_d -Werte von Spurenstoffen	12
Tabelle 2-4: k_{biol} -Werte von Spurenstoffen.....	15
Tabelle 3-1: Überblick über die Versuche	31
Tabelle 3-2: Liste der untersuchten Leitparameter für organische Spurenstoffe	32
Tabelle 3-3: Parameter der Versuche zur direkten Nanofiltration	34
Tabelle 3-4: Analyseparameter für Probenahmen der direkten Nanofiltration	34
Tabelle 3-5: Betriebszustände während der Versuchsphasen 1 bis 3	38
Tabelle 3-6: Versuchsbedingungen der Batch-Tests zur Bioaugmentation	41
Tabelle 3-7: Ausstattung und Betriebsparameter des kontinuierlich betriebenen Labor MBRs	43
Tabelle 3-8: Typische Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohle Donau Carbon Carbopal AP (Herstellerangaben).....	45
Tabelle 3-9: Parameter der PAK-MBR-Versuche in Kaarst	49
Tabelle 3-10: Filtrationsparameter der PAK-MBR-Versuche in Kaarst	49
Tabelle 3-11: Parameter der PAK-MBR-Versuche in Seelscheid	50
Tabelle 3-12: Liste der Analyseparameter für Probenahmen der PAK-MBR-Versuche.....	51
Tabelle 3-13: Stabile Bedingungen für die Versuchsdauer	56
Tabelle 3-14: Versuchsplan der PAK-MF-Versuche	56
Tabelle 3-15: Verwendete Stoffe zur Herstellung von Diclofenac-MIPs.....	58
Tabelle 3-16: Verwendete Stoffe bei der Herstellung der Sulfamethoxazol MIPs.....	60
Tabelle 3-17: Versuchsbedingungen der Suspensionstests	63
Tabelle 4-1: Anlagenrückhalte, Feed- und Permeatkonzentrationen für direkte Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers	64

Tabelle 4-2: Mittelwerte für Membran- und Anlagenrückhalte sowie Permeatkonzentrationen der direkten Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers	65
Tabelle 4-3: Mittelwerte für Membranrückhalte sowie Konzentrat- und Permeatkonzentrationen der Nanofiltration des Permeats der MBR-Pilotanlage (GKW Kaarst-Nordkanal)	68
Tabelle 4-4: Konzentrationen und Frachten im Zulauf zum MBR (24-Stunden-Mischproben zwischen dem 19.10.2011 und dem 04.11.2011, n = 3)	71
Tabelle 4-5: Elimination während der Versuchsphase 1, n = 3.....	75
Tabelle 4-6: Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im belebten Schlamm, n = 2.....	76
Tabelle 4-7: Zu- und Ablaufbedingungen während der Versuchsphase 1.....	77
Tabelle 4-8: Spurenstoffkonzentrationen und Eliminationen für PAK-MBR-Versuche in Kaarst (K1, Einzelmesswerte).....	85
Tabelle 4-9: Konzentrationen von CSB und Spurenstoffen für PAK-MBR-Versuche in Kaarst und Seelscheid.....	86
Tabelle 4-10: Spurenstoffkonzentrationen (Mittelwert) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat bei verschiedenen PAK-Konzentrationen im MBR-Zulauf für Pilot-MBR auf GKW Kaarst.....	88
Tabelle 4-11: Spurenstoffkonzentrationen und Eliminationen (Mittelwerte) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuchsanlage Seelscheid.....	89
Tabelle 4-12: Spurenstoffkonzentrationen (Einzelmesswerte) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuchsanlage Seelscheid	90
Tabelle 4-13: Gesamtübersicht über den Rückhalt von Spurenstoffen in den PAK-MF-Versuchen	99
Tabelle 5-1: Vergleich der in den einzelnen Arbeitspaketen gemessenen Eliminationen und Ablaufkonzentrationen	112

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
2-VP	2-Vinylpyridin	
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)	
AOP	Advanced Oxidation Processes	
AP	Arbeitspaket	
ARA	Abwasserreinigungsanlage	
ATEN	Atenolol	
BPA	Bisphenol A	
Bq	Becquerel (Einheit für Aktivität eines radioaktiven Stoffes)	
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
BSTFA	N,O-Bis(Trimethylsilyl)Trifluoroacetamid	
BTA	Benzotriazol	
B _{TS}	Schlammbelastung	kg BSB ₅ /(kg·d)
C _{aus}	Ausgangskonzentration	mg/l
C _{ein}	Eingangskonzentration	mg/l
CAS	Conventional Activated Sludge	
CBZ	Carbamazepin	
CD	Cyclodextrin	
CDP	Cyclodextrin basierte Polymere	
CEB	Chemically Enhanced Backwash (chemisch unterstützte Rückspülung)	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
CSB _{filtr}	Chemischer Sauerstoffbedarf der filtrierten Probe	mg/l
CSB _{hom}	Chemischer Sauerstoffbedarf der homogenisierten Probe	mg/l
Da	Dalton (Einheit für Molmasse der Membrantrenngrenze)	
DAD	Diodenarray-Detektor	
DCF	Diclofenac	
ddH ₂ O	Doppelt destilliertes Wasser	
DGGE	Denaturierende Gradienten-Gelelektrophorese	
DIATR	Amidotrizoesäure (diatrizoic acid)	
DMF	Dimethylformamid	
DMPA	2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure	

DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)	mg/l
dpm	Zerfälle pro Minute (disintegrations per minute)	
E	Einwohner	
EDC	Endokrin wirksamer Stoff (endocrine disrupting chemical)	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)	
EGDMA	Ethylen-Glycol Dimethacrylat	
EW	Einwohnerwerte	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
GC	Gaschromatographie	
GKW	Gruppenklärwerk	
GV	Glühverlust	%
HDI	Hexamethylendiisocyanat	
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (high performance liquid chromatography)	
HRT	Hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time)	h
IOP	Iopromid	
ITA	Itaconsäure	
IBU	Ibuprofen	
KA	Kläranlage	
KW	Kalenderwoche	
L	Permeabilität	$l/(m^2 \cdot h \cdot bar)$
LSC	Flüssigkeitsszintillationszähler (Liquid scintillation counter)	
LVF	Levofloxacin	
m	Aktivkohlemasse	kg
MAA	Methacrylsäure (Methacrylic acid)	
MBR	Membranbioreaktor	
MET	Metoprolol	
MF	Mikrofiltration	
MIP	Molekular geprägte Polymere (molecularly imprinted polymer)	
MS	Massenspektrometrie	
MWCO	molecular weight cut off	
n	Anzahl der Proben	
NAP	Naproxen	

NF	Nanofiltration	
NIP	Nicht geprägte Polymere (Non-Imprinted Polymer)	
PACl	Polyaluminiumchlorid (Fällungsmittel)	
PAK	Pulveraktivkohle	
PCR	Polymerasekettenreaktion (polymerase chain reaction)	
PES	Polyethersulfon (Membranwerkstoff)	
PFOA	Perfluorooctansäure (Perfluoriertes Tensid)	
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure (Perfluoriertes Tensid)	
PFT	Perfluorierte Tenside	
PVDF	Polyvinylidenfluorid (Membranwerkstoff)	
RA	Ritalinsäure (ritalinic acid)	
$q_{\max, \text{PAK}}$	Maximale Gleichgewichtsbeladung Pulveraktivkohle	kg/kg
SAK_{254}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm Wellenlänge	m^{-1}
SAK_{436}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm Wellenlänge	m^{-1}
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	
SPE	Festphasenextraktion (Solid-Phase Extraction)	
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzmittel)	
TDI	Toluol-2,6-diisocyanat	
THM	Trihalogenmethane (Desinfektionsnebenprodukte)	
TMP	Transmembrane Druckdifferenz (Transmembrane pressure)	bar
TN	Gesamtstickstoff	mg/l
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)	mg/l
TR	Trockenrückstand	%
TRIM	Trimethylolpropan-Trimethacrylat	
TS	Trockensubstanz	g/l
t_{TS}	Schlammalter	d
TTNP3	Sphingomonas sp. Stamm TTNP3	
UF	Ultrafiltration	
UO	Umkehrosmose	

1 Veranlassung und Projektziele

Das Projekt MIKROMEM stellt eines von mehreren Teilprojekten dar, die durch das MKULNV NRW im Rahmen des Themenschwerpunkts „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ in Auftrag gegeben wurden.

Ziel dieses Teilprojektes ist die Untersuchung der Möglichkeiten und erforderlichen Prozessbedingungen für den Rückhalt von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen mittels Ertüchtigung durch Membranverfahren. Diese Hauptzielsetzung gliedert sich in folgende Teilziele:

1. Analyse der Möglichkeiten des Spurenstoffrückhalts durch dichte Membranverfahren mit folgenden Teilaspekten:
 - a. Rückhalt von Spurenstoffen durch Nanofiltration (NF) im Ablauf von konventionellen Kläranlagen und MBR-Anlagen
 - b. Definition der erforderlichen Prozessbedingungen und Vorbehandlungsschritte
 - c. Möglichkeiten zur integrierten Behandlung von NF-Konzentraten
2. Analyse der Möglichkeiten für einen verbesserten biologischen Spurenstoffabbau im Membranbelebungsverfahren durch:
 - a. Untersuchung der für die Spurenstoffelimination optimalen Prozessbedingungen
 - b. Untersuchung der Möglichkeiten zur gezielten Steigerung des Spurenstoffabbaus durch Zugabe von spezialisierten Bakterienstämmen (Bioaugmentation)
3. Analyse der Möglichkeiten des Spurenstoffrückhalts durch poröse Membranen in Kombination mit Adsorbentien bei den folgenden Verfahrenskombinationen:
 - a. Pulveraktivkohle in Kombination mit dem Membranbelebungsverfahren (PAK-MBR)
 - b. Pulveraktivkohle und Mikro-/Ultrafiltration nach konventioneller Belegung und Nachklärung (PAK-MF)
 - c. Verbesserung des Spurenstoffrückhalts durch spezifische Adsorbentien
4. Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten unter anwendungsnahen Prozessbedingungen
5. Analyse der Prozessbedingungen für die Minimierung von Membranfouling und Energiebedarf für den Einsatz von Membranverfahren

Das Projekt MIKROMEM zielt auf eine umfassende Analyse der Verbesserungsmöglichkeiten der Abscheidung von Pharmazeutika und Industriechemikalien durch den Einsatz verschiedener Membranprozesse in kommunalen Kläranlagen ab. Dabei werden sowohl Optionen für die Aufwertung der Membranbioreaktortechnologie als auch Verfahren zur Ablauffiltration mit porösen Membranen in Kombination mit Adsorbentien sowie universelle Trennverfahren mit dichten Membranen untersucht. Für unterschiedliche Rahmenbedingungen können so eine Reihe effektiver Handlungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Das Projekt setzt sich aus zwei Projektphasen zusammen, wobei der vorliegende Abschlussbericht die Ergebnisse der ersten Phase des Projektes umfasst. Die oben genannten Teilziele 4 und 5 sowie manche Aspekte der übrigen Teilziele werden in diesem Bericht nicht dargestellt, da sie in der zweiten Projektphase bearbeitet werden. Eine Übersicht über die in sieben Arbeitspaketen durchgeführten Versuche ist Kapitel 3 zu entnehmen.

Im Rahmen der Versuchsdurchführung kam es unter anderem wegen Frost- und Blitzschäden an den Versuchsanlagen zu Verzögerungen im ursprünglichen Zeitplan. Davon unabhängige Abweichungen des Versuchsprogramms von der ursprünglich im Angebot genannten Beschreibung der Vorgehensweise und des Arbeitsprogramms sind in Tabelle 1-1 dargestellt.

Tabelle 1-1: Abweichungen des Versuchsprogramms vom Angebot

Arbeitspaket	Versuch	Ort		Bemerkung
		vorgesehen	durchgeführt	
1b	MBR-NF	KA Glessen	GKW Kaarst-Nordkanal	
3a	PAK-MBR	KA Glessen	GKW Kaarst-Nordkanal	
3b	PAK-MF	KA Xanten-Vynen	KA Moers-Gerdt	einstraßige statt dreistraßiger Pilotanlage

2 Stand des Wissens

2.1 Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

Unter den Membrantrennverfahren sind die dichten Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen in der Lage, die untersuchten organischen Spurenstoffe zurückzuhalten. Der Rückhalt ist sowohl von Membraneigenschaften als auch von Substanz- und Feedeigenschaften abhängig. Allgemein werden Substanzen mit großen Molmassen sowie negativ geladene Moleküle besser zurückgehalten.

Die dichten Membranprozesse Nanofiltration und Umkehrosmose (NF und UO) verwenden sogenannte Komposit-Membranen mit einer dünnen aktiven Trennschicht und einer porösen Stützschiicht. Die aktive Schicht der Membran aus Polyamid oder Celluloseacetat kann auch Substanzen wie organische Spurenstoffe zurückhalten. Dabei bestimmen sowohl die Membraneigenschaften wie die Dichte und elektrische Ladung der aktiven Schicht, als auch die Stoffeigenschaften, wie Molekülgröße, Polarität und Ladung des Moleküls, den Spurenstoffrückhalt (BELLONA et al., 2004; VERLIEFDE, 2008).

Dichte Membranverfahren werden im kommunalen Abwasserbereich hauptsächlich für die Aufbereitung von Kläranlagenablauf zur Wasserwiedernutzung eingesetzt. Insbesondere in wasserarmen Regionen wie dem US-amerikanischen Südwesten, Australien und Singapur wird Umkehrosmose zur Wasserrückgewinnung eingesetzt, um pathogene Keime und Spurenstoffe weitestgehend zu eliminieren und den Salzgehalt zu senken. Hierbei kommen i.d.R. mehrstufige Membranprozesse (z.B. UF gefolgt von UO) zur Aufbereitung von Kläranlagenablauf zum Einsatz. Wie auch die Untersuchungen im Rahmen des von der AVT koordinierten EU-Vorhabens RECLAIM WATER zeigten, werden durch Umkehrosmose die Spurenstoffe bis unter die Nachweisgrenze eliminiert (WINTGENS et al., 2008). Sehr kleine Moleküle, wie das Nitrosamin NDMA, werden jedoch selbst durch Umkehrosmose nur zu etwa 50 % zurückgehalten (KRAUSS et al., 2008). In Fällen, bei denen noch kritische Restspuren gemessen werden, wird ein Oxidationsschritt nachgeschaltet. Die sehr gute Leistungsfähigkeit der Verfahrenskette liefert ein Produktwasser, das qualitativ besser ist als typisches Trinkwasser. In Singapur wird das Recyclingwasser daher in der Halbleiterindustrie eingesetzt. In anderen Ländern erfolgt meist eine Mischung mit natürlichen Oberflächen- oder Grundwässern und die anschließende Nutzung für die Trinkwasseraufbereitung. Die größten Anlagen befinden sich derzeit in Brisbane, Australien (Western Corridor) und dem Orange County Water District, Südkalifornien. Man betrachtet die Verfahrenskette poröse Membran zur Vorbehandlung gefolgt von dichter Membran zur Nachbehandlung als Stand der Technik (ASANO et al., 2007). Die Ausbeute dieser Anlagen bewegt sich im Bereich von 75 bis maximal 90 %. Das bedeutet, etwa 10 bis 25 % des Kläranlagenablaufs fallen als

Konzentrat an, das meist ins Meer abgeleitet oder getrennt aufbereitet wird. Für die Aufbereitung von Kläranlagenablauf kommt alternativ auch die direkte Nanofiltration in Frage. Gegenüber der Umkehrosmose fallen hier weniger konzentrierte Konzentrate an, wodurch eher die Möglichkeit einer Integration der Konzentratbehandlung in bestehende Kläranlagen gegeben ist. Je nach molekularer Trenngrenze (MWCO = molecular weight cut off) werden auch bei der NF sehr hohe Spurenstoffrückhalte erreicht, die jedoch substanzspezifisch und ladungsabhängig stärker variieren können als bei der UO (VERLIEFDE, 2008). Bislang wurde die sogenannte direkte NF nur im Labor- und Pilotmaßstab getestet (ERNST, 2000; SCHRADER, 2006). Großtechnisch wurde das Verfahren noch nicht umgesetzt. Für die Langzeitstabilität der NF-Membranen ist die Qualität des KA-Ablaufs im Sinne des Rest-DOC wesentlich. Bei zu hohen Konzentrationen kommt es zu deutlich höherem Fouling als bei UF-Membranen (KAZNER et al., 2008a). Das Fouling kann durch eine Vorbehandlung, z.B. Aktivkohle-Filtration, deutlich reduziert werden (ROORDA et al., 2005). In eigenen Versuchen des AVT (KAZNER et al., 2007; KAZNER et al., 2008b) konnte eine gute Langzeitstabilität von Kapillarmembranen gezeigt werden, die jedoch bislang nur als Forschungsmodule von Pentair X-Flow angeboten werden und deren MWCO für einen weitestgehenden Rückhalt der Spurenstoffe nicht ausreicht (KAZNER et al., 2007; KAZNER et al., 2008c). In eigenen Versuchen wurde dieses Modul daher mit Aktivkohleadsorption kombiniert. Als optionale Vorbehandlung vor dichten Membranen eignet sich auch die MBR-Technik, da auch hierbei die Fouling verursachenden Substanzen gut zurückgehalten werden. In der Kombination MBR/UO konnten auch sehr hohe Rückhalte für Spurenstoffe erzielt werden (SNYDER et al., 2007) vergleichbar zu UF/UO (s.o.). Zu dieser Prozesskombination liegen bislang nur einige Versuchsergebnisse der EAWAG vor, die die hohen Spurenstoffeliminationen bestätigen (JOSS et al., 2011). Neben der Foulingkontrolle stellt auch bei der Nanofiltration die Entsorgung der Konzentrate die Hauptherausforderung dar. Zudem ist der Energieverbrauch dichter Membranverfahren aufgrund der höheren Filtrationsdrücke höher als bei den porösen Membranen (MELIN UND RAUTENBACH, 2007). Die Einbindung eines derartigen Verfahrens verlangt daher einen höheren Aufwand als die bislang im Abwasserbereich verwendeten Verfahren, MF und UF.

2.1.1 Einschätzung der Wirtschaftlichkeit der Verfahren MBR-NF und Direkte Nanofiltration

Bei der Einschätzung der Wirtschaftlichkeit von Abwasserreinigungsverfahren muss berücksichtigt werden, dass die Kosten des jeweiligen Verfahrens stark von den lokalen Gegebenheiten des konkreten Anwendungsfalls abhängen. Wie stark die Kosten für die Abwasserbehandlung variieren können, zeigen die Abwassergebühren in NRW. Der BUND DER STEUERZAHLER (2010) hat für das Jahr 2010 für alle Kommunen in NRW die

Schmutzwassergebühren ermittelt. Demnach beträgt die Spannweite 1,07 bis 5,81 €/m³, wobei der Landesdurchschnitt 2,78 €/m³ beträgt.

Das MBR-NF-Verfahren ist zunächst vor allem für existierende MBR-Anlagen von Interesse. Inwiefern sich bestehende konventionelle Kläranlagen in MBR-Anlagen umrüsten lassen, hängt stark von den jeweiligen Randbedingungen ab. Beispiele für die erfolgreiche Umrüstung einer konventionellen Kläranlage zu einer MBR-Anlage in NRW sind die Kläranlagen Glessen des Erftverbands und Seelscheid des Aggerverbands.

Bei Betrachtung der Kosten für MBR-Anlagen liegt zunächst der Vergleich mit der konventionellen Kläranlagentechnik nahe. Wie Erfahrungen des Erftverbands zeigen, (BREPOLS et al., 2009) sind die Investitionskosten für eine MBR-Kläranlage in derselben Größenordnung wie die für eine konventionelle Kläranlage. Trotz der zusätzlichen Membrankosten ergeben sich aufgrund der kompakteren Bauweise und der entfallenden Nachklärbecken erhebliche Einsparungen, durch die MBR-Anlagen sogar häufig günstiger zu errichten sind als konventionelle Kläranlagen. Um eine Vergleichbarkeit der KA-Ablaufqualitäten zu gewährleisten, müssen zu den Kosten einer konventionellen Kläranlage die Kosten für eine weitergehende Reinigung - beispielsweise Sandfilter und Desinfektion - addiert werden. Während Personal- und Schlammbehandlungskosten für beide Anlagenarten vergleichbar sind, ergeben sich für MBR-Anlagen höhere Energiekosten. Entscheidender Kostenfaktor sind außerdem die Membranersatzkosten. Daher ist eine möglichst lange Membranlebensdauer anzustreben. Nach PINNEKAMP UND FRIEDRICH (2006) sind zusätzliche Kosten bei Membrankläranlagen durch höhere Betriebskosten zu erklären. Diese liegen demnach mit 0,18 €/m³ Abwasser um etwa 0,13 €/m³ höher als bei konventionellen Kläranlagen. In dieser Berechnung wurde jedoch die weitergehende Abwasserreinigung nicht berücksichtigt. Wie VERRECHT et al. (2010) aufgezeigt haben, hängen die Betriebskosten in starkem Maße von der Auslegung der Kläranlage hinsichtlich der benötigten Membranfläche ab. Bei nicht optimaler Auslastung steigen die spezifischen Betriebskosten schnell stark an. Besonders wichtig für geringe Betriebskosten bei Betrieb unterhalb des Bemessungsvolumenstroms ist hierbei eine auf den Bedarf angepasste, flexible Membranbelüftung.

Ein wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren MBR-NF und direkte NF von Kläranlagenablauf ist vor allem die Konzentratbehandlung. Bei der NF fallen Konzentratströme an, die in geeigneter Weise behandelt werden müssen. Da üblicherweise etwa 20 % des Zulaufvolumenstroms als Konzentrat anfallen, sollte die Behandlung aus wirtschaftlichen Gründen auf der Kläranlage selbst oder in unmittelbarer Nachbarschaft geschehen. Die von SQUIRE (2000) vorgestellten Entsorgungswege für RO-Konzentrate "direkte bzw. indirekte Einleitung in Oberflächengewässer" und "Nutzung zur Bewässerung" kommen für die

Anwendung auf Kläranlagen nicht in Frage, da die Inhaltsstoffe nicht in die Umwelt gelangen sollen.

Thermische Verfahren oder Verdunstungsbecken sind wegen der hohen Kosten bzw. des ungeeigneten Klimas ebenfalls nicht anwendbar. Hinsichtlich der Elimination von organischen Spurenstoffen ist es außerdem notwendig eine Stoffsenke zu schaffen oder die Spurenstoffe zu zerstören. Zerstörung der Spurenstoffe ist mit technischen Oxidationsverfahren (UV, O₃, H₂O₂, AOP) und mit biologischen Verfahren teilweise möglich. Eine Stoffsenke stellen dagegen in erster Linie adsorptive Verfahren, beispielsweise mittels Aktivkohle, dar.

Der ebenfalls von SQUIRE (2000) genannte Entsorgungsweg "Ableitung zur Kläranlage" ist in Form einer Rückführung des NF-Konzentrats in die biologische Stufe der KA oder des MBR zwar möglich, führt aber zur Aufkonzentrierung der durch die NF zurückgehaltenen Substanzen in der Biologie. Durch die erhöhten Konzentrationen von Salzen und höhermolekularen gelösten Substanzen ist verstärktes Fouling - insbesondere Scaling - im NF-Betrieb zu erwarten. Außerdem sind Auswirkungen auf die Biozönose möglich.

JOSS et al. (2011) konnten in MBR-NF-Versuchen durch Konditionierung des MBR-Ablaufs mittels CO₂ und Chloramin sowie einer Ozonierung des zurückgeführten Konzentrats eine Permeatausbeute > 90 % erreichen. Eine 100 %ige Permeatausbeute, bei der der Überschussschlamm den einzigen Abfallvolumenstrom darstellt, war jedoch nicht möglich. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das Verfahren aufgrund der Halbierung des Konzentratvolumenstroms von typischerweise 20 % auf < 10 % ohne Erhöhung der Salzfracht durch Schwefel- oder Salzsäure oder andere Antiscalants in Regionen konkurrenzfähig sein kann, in denen eine Konzentratentsorgung in das Meer nicht möglich ist. Um Rückschlüsse auf die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit ziehen zu können, müssten jedoch einige Punkte, wie die pH-Wert-Einstellung, der Einfluss der Cross-Flow-Geschwindigkeit, die chemische Reinigungsstrategie und das Verhältnis von Permeat- zu Rückführvolumenstrom untersucht werden.

Auch DOLAR et al. (2012) zeigten in Pilotversuchen, dass mit einem MBR-NF-Hybridverfahren fast alle organischen Spurenstoffe in hohem Maße zurückgehalten werden (> 99 %). Die Autoren weisen aber auch darauf hin, dass die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens von einer Vielzahl von Parametern abhängt, die Energieverbrauch, Fouling und Konzentratbehandlung beeinflussen, wobei eine Permeatausbeute von 70–75 % angenommen wird. Hierbei werden dieselben Punkte wie bei JOSS et al. (2011) genannt (pH-Wert-Einstellung, der Einfluss der Cross-Flow-Geschwindigkeit, die chemische Reinigungsstrategie und das Verhältnis von Permeat- zu Rückführvolumenstrom).

Die Literaturangaben zu Kosten von Nanofiltrationsanlagen beziehen sich in der Regel auf Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung. Die in den folgenden Untersuchungen genannten Kosten sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

CYNA et al. (2002) haben die Betriebskosten der Trinkwasseraufbereitungsanlage in Méry-sur-Oise (Frankreich, 140.000 m³/d) betrachtet. Die Anlage bereitet zusammen mit einem biologischen Aufbereitungsstrang Oberflächenwasser aus dem Fluss Oise für 800.000 Einwohner im Norden von Paris auf. Grund für die Verwendung einer Nanofiltrationsanlage war die notwendige Entfernung von organischen Inhaltsstoffen wie auch Pestiziden. Die Erfahrungen aus zwei Jahren Betrieb ergaben Zusatzkosten gegenüber der konventionellen Wasseraufbereitung von 0,045 €/m³ (jeweils 0.015 €/m³ für Strom, Chemikalien und Wartung).

SOBHANI et al. (2012) verglichen die Kosten zweier Verfahren für die Aufbereitung von durch Meerwasser beeinflusstem Grundwasser zu Trinkwasser. Demnach sind Nanofiltration und Ozonierung mit biologisch aktiver Aktivkohlefiltration von den Betriebskosten her vergleichbar. Nanofiltration hat in den betrachteten Fällen bei Kapital- und Betriebskosten jedoch einen Vorteil. Bei Ozonierung kommen Kosten für die Bromatentfernung hinzu, die die Nanofiltration zum wirtschaftlicheren Verfahren machen.

BELLONA et al. (2012) weisen darauf hin, dass beim Vergleich der Kosten für RO und NF das Fouling berücksichtigt werden muss. Dabei kann nicht von Werten ausgegangen werden, die anhand von Laborversuchen ermittelt wurden, bei denen keine realen Wässer genutzt wurden oder Dead-End-Filtrationsversuche in Labortestzellen durchgeführt wurden. In den von BELLONA et al. (2012) durchgeführten Pilotversuchen zur Aufbereitung von Kläranlagenablauf zur Wasserwiedernutzung wurde Wasser verwendet, das bereits mikrofiltriert war. Bei Permeatausbeuten von 85 bis 88 % wurden für die RO Membran ESPA2 deutlich höhere Permeabilitätseinbußen durch Fouling beobachtet als für die NF-Membran NF270. Der geringere Rückhalt einwertiger Salze bei der NF270 wurde als Vorteil angesehen, da sich die Konzentratbehandlung/-entsorgung durch niedrigere Salzkonzentrationen vereinfacht. Eine Kostenabschätzung mit zwei verschiedenen Betriebsweisen ergab deutlich niedrigere Kosten für einen Betrieb mit niedrigerem Permeatfluss von 17 statt 25 l/(m²·h). Durch diese Betriebsweise erhöhen sich zwar einerseits die Membranersatzkosten, andererseits kann eine pH-Wert-Einstellung zur Vermeidung von Scaling entfallen und der Betriebsdruck ist geringer.

DUIN et al. (2000) haben in Pilotversuchen die direkte Nanofiltration mit der Ultrafiltration von Kläranlagenablauf verglichen. Zum Einsatz kamen Kapillarmembranmodule, die weniger anfällig für Membranfouling durch suspendierte Partikel und Biomasse sind als Spiralwickelmodule. Die Kosten für die direkte Nanofiltration bei 85 bis 98 % Permeatausbeute wurden

dabei auf 0,30 bis 0,50 €/m³ geschätzt, wobei die Konzentratentsorgung nicht berücksichtigt wurde.

VAN DER BRUGGEN et al. (2001) untersuchten die Nanofiltration von Grundwasser im Labormaßstab mit besonderem Augenmerk auf die Entfernung von Pestiziden, Nitrat und Härtebildnern. Eine Modellanlage mit einer Kapazität von 48.000 m³ Permeat/d (60.000 m³ Feed/d) käme demnach auf Betriebskosten von 0,126 €/m³. Für eine deutlich kleinere Anlage mit 4.800 m³ Permeat/d ergäben sich Betriebskosten von 0,26 €/m³. Investitionskosten wurden bei den Betriebskosten in Form von Abschreibungen berücksichtigt. Die Konzentratentsorgung erfolgt im verwendeten Modell über die Kläranlage.

KAZNER (2011) hat Hybridverfahren zur Behandlung von Kläranlagenablauf mit Aktivkohle und Nanofiltration untersucht. Er weist darauf hin, dass die Kosten stark von den jeweiligen Randbedingungen abhängen, wobei die Konzentratentsorgung eine besondere Rolle spielt. Für eine Anlage mit 70 % Permeatausbeute werden Gesamtkosten von 0,43 bis 0,73 €/m³ genannt, wobei Aktivkohlekosten von 0,06 €/m³ inbegriffen sind.

GORENFLO et al. (2003) haben für ihre Kostenberechnung einer Nanofiltrationsanlage für die Aufbereitung von 5.500.500 m³ Trinkwasser pro Jahr aus 7.300.000 m³ Grundwasser angenommen, dass das Konzentrat über die Kläranlage entsorgt wird. Die ermittelten Gesamtkosten (Betriebskosten inklusive Abschreibungen) betragen 0,23 €/m³. Die Autoren zitieren BERGMAN et al. (1996) mit Betriebskosten von 0,27 US\$/m³ bzw. 0,22 €/m³ für eine Anlage mit einer Kapazität von 20.000 m³/d.

BERGMAN (1995) ermittelte die Kosten für Trinkwassergewinnung durch Nanofiltration von Grundwasser anhand von existierenden Anlagen. Die hier genannten Konzentratentsorgungsmethoden entsprechen den oben genannten von SQUIRE (2000) und kommen für die Nanofiltration von Kläranlagenablauf nicht in Frage. Die Betriebskosten betragen je nach Anlagengröße zwischen 0,12 US\$/m³ Permeat (45.425 m³ Permeat/d) und 0,52 US\$/m³ Permeat (3.785 m³ Permeat/d).

COSTA UND DE PINHO (2006) haben Laborversuche zur Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser durchgeführt und eine Kostenabschätzung für eine Nanofiltrationsanlage mit einer Kapazität von 100.000 m³/d vorgenommen. Die Kostenabschätzung erfolgte analog zu der von GORENFLO et al. (2003), wobei die von BERGMAN (1995) ermittelten Kosten für die Konzentratentsorgung verwendet wurden, welche nicht auf den Anwendungsfall Kläranlagenablaufbehandlung anwendbar sind.

YANGALI-QUINTANILLA et al. (2010) empfehlen NF anstelle von RO für den Rückhalt von Spurenstoffen bei der Aufbereitung von Wässern für die Wiedernutzung, da die Rückhalte vergleichbar hoch sind während mit niedrigeren Drücken und höheren Flüssen gearbeitet werden kann.

BRAEKEN UND VAN DER BRUGGEN (2009) haben die Nutzung von NF zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser untersucht. Die Experimente im Labormaßstab wurden mit synthetischem Wasser durchgeführt. Eine Kostenabschätzung kam zu dem Ergebnis, dass der Trinkwasserpreis bei mindestens 1,10 Euro/m³ liegen muss, um wirtschaftlich sinnvoll zu sein.

Tabelle 2-1: Nanofiltrationskosten nach Literaturangaben (Rahmenbedingungen siehe voriger Text)

Quelle	Kapitalkosten	Betriebskosten	Gesamtkosten
SOBHANI et al. (2012)	k.A.	0,308– 0,395 US\$/m ³	k.A.
BELLONA et al. (2012)	k.A.	0,23–0,34 ¹ US\$/m ³	k.A.
DUIN et al. (2000)	k.A.	k.A.	0,3–0,5 €/m ³
VAN DER BRUGGEN et al. (2001)	k.A.	0,126–0,26 €/m ³	k.A.
KAZNER (2011)	0,23–0,48 €/m ³	0,14–0,19 €/m ³	0,37–0,67 €/m ³
GORENFLO et al. (2003)	0,126 €/m ³	0,102 €/m ³	0,23 €/m ³
COSTA UND DE PINHO (2006)	0,084 €/m ³	0,128 €/m ³	0,214 €/m ³
BERGMAN (1995)	k.A.	0,12–0,52 US\$/m ³	0,25 US\$/m ³ 0,23 €/m ³
WIESNER et al. (1994)	k.A.	k.A.	0,30–0,40 US\$/m ³
SETHI UND WIESNER (2000)	k.A.	k.A.	0,24–0,38 US\$/m ³
YANGALI-QUINTANILLA (2010)	0,24 US\$/m ³	0,28 US\$/m ³	0,52 US\$/m ³

¹ inkl. Membranersatzkosten, k.A.: keine Angabe

Die in der Literatur genannte Kostenspanne für die Wasseraufbereitung durch Nanofiltration reicht somit von etwa 0,2 bis 0,67 €/m³ behandeltes Wasser. Bei diesen Kosten sind zeitlich variierende Volumenströme jedoch nicht berücksichtigt. Um in der Lage zu sein auch Spitzenströme mit NF behandeln zu können, müssten zusätzliche Membranflächen installiert werden, wodurch sich die Auslastung der Membrananlagen im Trockenwetterfall erheblich reduziert. Alternativ ist eine Teilstrombehandlung des Trockenwetterabflusses denkbar, die

es ermöglicht, die Filtrationsanlagen durchgängig im optimalen und somit kostengünstigsten Betriebsbereich zu nutzen.

Inwiefern die Verfahren direkte Nanofiltration und MBR-NF wirtschaftlich für die Entfernung von organischen Spurenstoffen aus Abwasser genutzt werden können, hängt von den Anforderungen an die Qualität des Kläranlagenablaufs ab. Wenn eine weitestgehende Entfernung von organischen Spurenstoffen gewünscht ist und die Problematik der Konzentratbehandlung gelöst ist, wird im Einzelfall ein Vergleich mit alternativen Behandlungsverfahren zeigen, ob es ein wirtschaftlicheres Verfahren als die Nanofiltration gibt.

2.2 Elimination von Spurenstoffen in MBR-Anlagen

2.2.1 Veranlassung

Das Membranbelebungsverfahren (MBR-Verfahren) unterscheidet sich vom konventionellen Belebungsverfahren im Wesentlichen in der Phasenseparation des belebten Schlammes vom gereinigten Abwasser. Beim konventionellen Belebungsverfahren findet die Phasenseparation nach einer bestimmten Durchflusszeit durch das Belebungsbecken in einer räumlich getrennten Nachklärung statt. Beim MBR-Verfahren entfällt die Nachklärung, da die Abtrennung des belebten Schlammes durch die Membranen erfolgt. Durch die Membranfiltration mit Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen kann ein weitgehend feststoff- und keimfreier Ablauf erzielt werden. Zudem kann die Biomasse bei MBR-Systemen sehr viel stärker konzentriert werden (≈ 12 g/l) als bei dem konventionellen Belebungsverfahren (< 5 g/l).

Eine nennenswerte Elimination vieler Spurenstoffe aufgrund der Trenngrenzen der in der kommunalen Abwasserreinigung eingesetzten Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen ist zwar nicht möglich, doch bieten Membranverfahren die Option, durch die Variabilität der Betriebsparameter (z.B. hoher/niedriger Trockensubstanzgehalt oder sehr hohes Schlammalter) verbesserte Bedingungen für den biologischen Spurenstoffabbau einstellen zu können als dies in konventionellen Belebungsanlagen möglich ist.

Die Untersuchungen am MBR in Xanten-Vynen sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit eine gezielte Variation der Betriebsparameter TS-Gehalt, hydraulische Aufenthaltszeit (HRT) und damit auch der Schlammbelastung (B_{TS}) sowie des Schlammalters (t_{TS}) zu einem verbesserten Abbau organischer Spurenstoffe führen kann.

2.2.2 Entfernungsmechanismen für organische Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung

Bei der biologischen Abwasserreinigung können organische Spurenstoffe durch die Mechanismen der Verflüchtigung, Sorption sowie des biochemischen Abbaus/der Transformation oder auch durch eine Kombination der Prozesse aus dem Abwasser entfernt werden.

Die Verflüchtigung findet dabei im Wesentlichen in der Nitrifikationszone statt (MIEHE, 2010). Eine Abschätzung des Verflüchtigungsgrades für einen Spurenstoff kann bspw. durch den Henry-Koeffizienten K_H sowie den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} erfolgen. Für Substanzen mit geringem Molekulargewicht, geringem Dampfdruck sowie einer geringen Wasserlöslichkeit ist die Verflüchtigung von Relevanz; für die meisten organischen Spurenstoffe wird dem Prozess aufgrund einer hohen Wasserlöslichkeit sowie eines geringen Dampfdruckes der Substanzen eine untergeordnete Bedeutung zugesprochen (CLARA, 2004; SCHRADER, 2007; WECKER ET AL., 2010). Im Folgenden wird daher näher auf die Mechanismen der Sorption sowie des biochemischen Abbaus/der Transformation eingegangen.

Sorption

Unter Sorption wird ein Transferprozess verstanden, bei dem sich eine Verbindung aus der wässrigen Phase durch chemische oder physikalische Bindung an oder in eine feste Phase (z.B. belebten Schlamm, Aktivkohle, Partikel) bindet (FENT, 2003). Dabei spielen sowohl die spezifischen Stoffeigenschaften der Substanzen als auch die Adsorbenseigenschaften eine wichtige Rolle. Zur Abschätzung der Sorptionsfähigkeit einer Substanz wird häufig der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} bzw. sein dekadischer Logarithmus ($\log K_{OW}$) beschrieben. Je größer der $\log K_{OW}$ -Wert ist, desto lipophiler ist die Substanz; je kleiner der $\log K_{OW}$ -Wert ist, desto wasserlöslicher ist die Substanz (BEIER, 2010; SCHRADER, 2007). Nach IVASHECHKIN (2006) kann eine Substanz mit einem $\log K_{OW}$ -Wert > 3 als hydrophob angesehen werden und somit dem Mechanismus der Sorption an den belebten Schlamm für diese Substanz eine größere Bedeutung zugesprochen werden.

In Tabelle 2-2 sind $\log K_{OW}$ -Werte für die in den Untersuchungen analysierten Spurenstoffe dargestellt.

Tabelle 2-2: log K_{OW}-Werte von Spurenstoffen

Spurenstoff	log K _{OW} -Wert [-]	Quelle
Carbamazepin	2,45	CLEUVERS (2003)
Diclofenac	4,51	FERRARI et al. (2003)
Metoprolol	1,78–1,88	SCHNEIDER (2005)
Sulfamethoxazol	0,86	JJEMBA (2006)
Benzotriazol	3,0	SANDERSON UND THOMSEN (2009)
Amidotrizoesäure	1,61	SCHNEIDER (2005)
Bisphenol A	3,4	SCHNEIDER (2005)
TCPP	2,89	MUNLV (2003)
EDTA	-3,86	TOXNET (2011)

Eine etwas genauere Abschätzung der Verteilung einer Substanz zwischen der festen und der wässrigen Phase kann mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben werden. Bei überwiegend hydrophoben Wechselwirkungen kann der K_d -Wert aus dem K_{OW} -Wert abgeschätzt werden, wohingegen er bei elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb von Sorptionsversuchen ermittelt wird (IVASHECHKIN, 2006; SCHRADER, 2007). In Tabelle 2-3 werden K_d -Werte für die untersuchten Spurenstoffe dargestellt.

Tabelle 2-3: K_d-Werte von Spurenstoffen

Spurenstoff	K _d -Wert [$l \cdot g_{TS}^{-1}$]	Quelle
Carbamazepin	0,0012	TERNES ET AL. (2004)
Diclofenac	0,016	TERNES ET AL. (2004)
Metoprolol	0,065	WICK ET AL. (2009)
Sulfamethoxazol	0,3	HÖRSING ET AL. (2011)
Bisphenol A	0,336	ZHAO ET AL. (2008)
PFOS	1,6	YU ET AL. (2009)
PFOA	3,7	YU ET AL. (2009)

JOSS ET AL. (2006) untersuchten die Abhängigkeit zwischen dem substanzspezifischen Sorptionskoeffizienten K_d und dem sorbierten Anteil an den belebten Schlamm. Bild 2-1 gibt den Zusammenhang für verschiedene Überschussschlammproduktionsraten grafisch wieder. Es ist zu erkennen, dass mit einem substanzspezifischen Sorptionskoeffizienten $K_d < 0,5 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{TS}}^{-1}$ Sorptionsraten unterhalb von 20 % einhergehen. Beispiele für derartige Substanzen sind Diclofenac, Carbamazepin und Bisphenol A. Für diese Substanzen spielt die Sorption an belebten Schlamm nur eine untergeordnete Rolle.

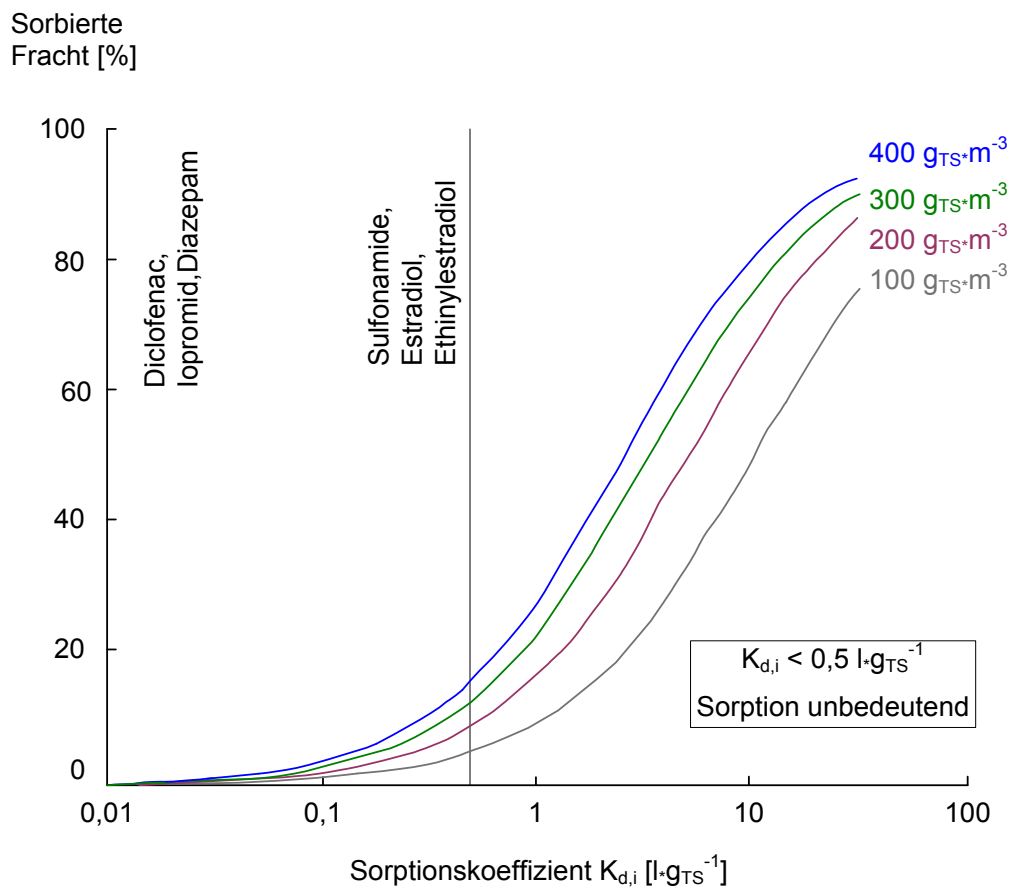


Bild 2-1: Abhängigkeit des sorbierten Anteils ausgewählter Substanzen vom Sorptionskoeffizienten K_d (aus BEIER, 2010 nach JOSS et al., 2006)

Biochemischer Abbau/Transformation

Die strukturelle Veränderung chemischer Substanzen durch Ab- oder Umbau lässt sich in abiotische und biotische Transformationsprozesse unterteilen (FENT, 2003). Der abiotische Ab- bzw. Umbau chemischer Substanzen zu einfacheren Molekülen erfolgt durch physikalische (Photolyse u.a.) und chemische (Hydrolyse, Oxidation u.a.) Prozesse. Biotische Transformationsprozesse basieren auf enzymatisch gesteuerten Reaktionen, die einen Ab- bzw. Umbau der Substanzen bewirken. Durch mikrobielle Umwandlungsprozesse verläuft dieser

Metabolismus im Idealfall bis hin zur vollständigen Mineralisierung der abbaubaren Stoffe. In der Abwasserreinigung gelten die biotischen Prozesse als sehr viel bedeutender als die abiotischen Prozesse (BEIER, 2010; FENT, 2007; WICK et al., 2009).

Kann eine Substanz durch biotische und/oder abiotische Prozesse nur schwer oder nicht abgebaut werden, wird diese als persistent bezeichnet. Persistenz beschreibt somit die Langlebigkeit einer Chemikalie in der aquatischen Umwelt (FENT, 2007). Der Grad der Persistenz steht in engem Zusammenhang mit der Zahl der stark elektronegativen Substituenten (z. B. Chlor, Fluor und andere Halogene) einer Verbindung (REINEKE UND SCHLÖMANN, 1997).

Der biologische Abbau bzw. die Transformation organischer Spurenstoffe ist die Folge der mikrobiellen Aktivität in der biologischen Reinigungsstufe, durch die der zu entfernende Spurenstoff metabolisiert wird (MIEHE, 2010). Beim biologischen Abbau organischer Stoffe wird zwischen dem Mischsubstratabbau und dem Kometabolismus unterschieden. Beim Mischsubstratabbau dient die abgebaute Substanz den beteiligten Mikroorganismen als Kohlenstoff- und Energiequelle. Beim Kometabolismus werden Substanzen durch ein Enzym abgebaut, das von den Mikroorganismen zu anderen Zwecken produziert wurde. Dabei erfolgt weder eine Nutzung als Energie- oder Kohlenstoffquelle noch als Elektronenakzeptor. (BEIER, 2010; WOLTERS, 2006)

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen organischer Spurenstoffe in kommunalem Abwasser dienen diese den Mikroorganismen des belebten Schlammes nicht als primäres Substrat. Vielmehr werden leicht verfügbare und leicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen von den Mikroorganismen als Substrat bevorzugt. Somit erfolgt die biologische Degradation von organischen Spurenstoffen im Abwasser als Reaktion pseudo-erster Ordnung. Im Gegensatz zu Reaktionen erster Ordnung, bei denen die Transformationsrate der Substanzen proportional zur im Abwasser vorliegenden Konzentration ist, besteht bei Reaktionen pseudo-erster Ordnung eine Abhängigkeit zu einer weiteren veränderlichen Größe, wie z.B. dem Trockensubstanzgehalt des belebten Schlammes. (BEIER, 2010; TERNES ET AL., 2004)

Nach JOSS et al. (2006) lassen sich Spurenstoffe bzw. Pharmaka hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit durch ihre entsprechenden Abbaukonstanten k_{biol} in drei Gruppen klassifizieren:

$k_{\text{biol}} < 0,1 \text{ l}/(\text{g}_{\text{TS}} \cdot \text{d})$	schwer abbaubare Substanzen mit geringen Abbauraten (< 20 %)
$0,1 < k_{\text{biol}} < 10 \text{ l}/(\text{g}_{\text{TS}} \cdot \text{d})$	moderat abbaubare Substanzen mit durchschnittlichen Abbauraten (20–90 %)
$k_{\text{biol}} > 10 \text{ l}/(\text{g}_{\text{TS}} \cdot \text{d})$	leicht abbaubare Substanzen mit hohen Abbauraten (> 90 %)

Nach JOSS et al. (2006) ist der biologische Abbau von Spurenstoffen in kommunalem Abwasser kein wirkungsvoller Eliminationsmechanismus. Anhand ihrer Untersuchungen und Literaturrecherchen zeigte sich, dass lediglich vier von 35 Substanzen als biologisch gut abbaubar eingestuft werden konnten, während 17 Substanzen Abbauraten unterhalb 50 % ihrer Ausgangskonzentration aufwiesen. In Tabelle 2-4 sind K_{biol} -Werte der untersuchten Spurenstoffe exemplarisch aufgeführt. Alle Substanzen (sofern Daten verfügbar) sind gemäß der in der Literatur angegebenen k_{biol} -Werte als schwer oder lediglich moderat abbaubar einzustufen.

Tabelle 2-4: k_{biol} -Werte von Spurenstoffen

Spurenstoff	k_{biol} [$\text{l} \cdot \text{g}_{\text{TS}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]	Quelle
Carbamazepin	< 0,06	SUAREZ et al. (2010)
Diclofenac	$\leq 0,1$	JOSS et al. (2006)
Metoprolol	0,35–0,4	Wick et al. (2009)
Sulfamethoxazol	0,3	SUAREZ et al. (2010)
Amidotrizoesäure	$\leq 0,1$	JOSS et al. (2006)

2.2.3 Einfluss ausgewählter Betriebsparameter beim biologischen Abbau in MBR

Als die für den biologischen Abbau von Spurenstoffen in MBR wichtigsten Prozessgrößen gelten neben der Temperatur und der Aktivität nitrifizierender Bakterien das Schlammalter t_{TS} , der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken TS_{BB} , die Schlammbelastung B_{TS} sowie die hydraulische Aufenthaltszeit HRT.

Schlammalter

Das betriebliche Schlammalter ergibt sich für MBR als Quotient aus dem Volumen des Belebungsbeckens zur täglich abgezogenen Überschussschlammmenge und ist gemäß dem Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131 (2000) der maßgebliche Bemessungsparameter für Belebungsanlagen. Je nach angestrebtem Reinigungsziel liegt das Bemessungsschlammalter zwischen vier und 25 Tagen. Ein potenzieller Vorteil von Membrananlagen liegt in der leichteren Entkopplung von hydraulischer Aufenthaltszeit und Schlammalter. Somit lassen sich MBR theoretisch mit einem hohen Schlammalter bei gleichzeitig niedriger HRT betreiben.

Bild 2-2 stellt den Zusammenhang zwischen dem Schlammalter und dem biochemischen Abbau bzw. der Transformation schematisch dar.

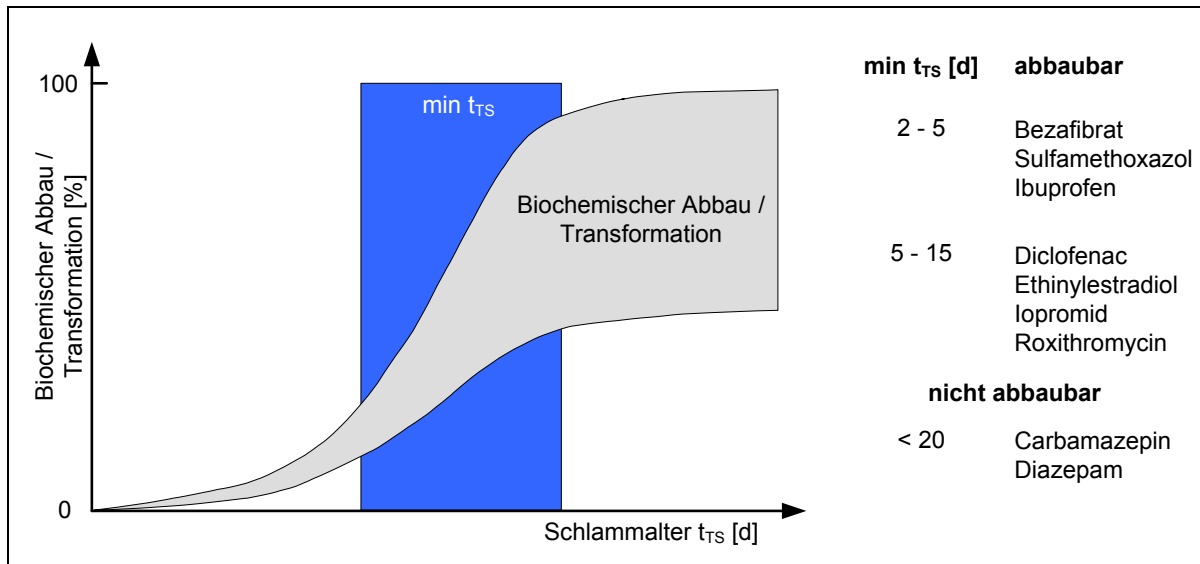


Bild 2-2: Biochemischer Abbau bzw. Transformation von Spurenstoffen in Abhängigkeit vom Schlammalter (nach SIEGRIST, 2003)

Als Minimalwert, unterhalb dessen kein biologischer Spurenstoffabbau stattfindet, geben JOSS et al. (2005) ein Schlammalter von zwei Tagen an. Ab einem Schlammalter von 10–15 Tagen findet bereits ein verbesserter biologischer Abbau leicht abbaubarer Spurenstoffe statt (CLARA et al., 2005; VERLICCHI et al., 2010). Nach CLARA et al. (2005) spielt der Typus der Abwasserreinigungsanlage dabei keine Rolle. Die durchgeführten Studien fanden sowohl an konventionellen Belebtschlammanlagen (CAS) als auch an Membranbioreaktoren statt und führten diesbezüglich nicht zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen.

Generell kann die Aussage getroffen werden, dass ein erhöhtes Schlammalter den Abbau von Spurenstoffen positiv beeinflusst (ABEGGLEN et al., 2009; BERNHARD et al., 2006; DE WEVER et al., 2007; RADJENović et al., 2009; SAHAR et al., 2011; SUAREZ et al., 2010; WEISS UND REEMTSMA, 2008). Insbesondere der Umsatz langsam abbaubarer Substanzen verbessert sich. Dieser Effekt beruht auf einer höheren Biodiversität bei hohen Schlammaltern, da im Gegensatz zu geringeren Schlammaltern auch langsam wachsende Mikroorganismen die Möglichkeit haben, aktiv in die biologischen Abbauprozesse einzugreifen (ABEGGLEN et al., 2009).

Zum biologischen Abbau von schwer abbaubaren Spurenstoffen bei hohen Schlammaltern existieren in der Literatur unterschiedliche Ansichten. RADJENović et al. (2009) führten sowohl an CAS (Schlammalter 10 d) als auch an MBR (Schlammalter > 60 d) Untersuchungen zum biologischen Abbau von Spurenstoffen durch. Dabei konnten durch den MBR deutlich bessere Eliminationen schwer abbaubarer Substanzen (z.B. Diclofenac) erzielt werden als durch die CAS. Im Gegensatz dazu stehen die Aussagen von REIF et al. (2008), IVASHECHKIN et al. (2006) oder BERNHARD et al. (2006). REIF et al. (2008) konnten für Schlammalter zwischen 44 und 72 Tagen keinen Abbau von Carbamazepin und Diclofenac feststellen.

BERNHARD et al. (2006) bestätigen diese Aussage. Sie stellten fest, dass Carbamazepin und EDTA bei Schlammaltern >300 d nicht abgebaut werden. Für die Substanz Diclofenac konnte kein Zusammenhang zwischen Schlammalter und Abbauraten abgeleitet werden. Der mangelhafte Abbau von EDTA auch bei hohen Schlammaltern wird von DE WEVER et al. (2007) bestätigt.

Trockensubstanzgehalt

Während in der konventionellen biologischen Abwasserbehandlung Trockensubstanzgehalte TS_{BB} zwischen 3 und 5 g/l üblich sind, liegen die TS-Gehalte im MBR üblicherweise im Bereich zwischen 10 g/l und maximal 16 g/l. In der Literatur finden sich nur vereinzelt Aussagen zum Einfluss des Trockensubstanzgehalts auf den biologischen Abbau von Spurenstoffen. WEISS UND REEMTSMA (2008) konnten für unterschiedliche TS-Gehalte keine Auswirkungen auf die biologischen Abbauraten feststellen. Dabei wurden Untersuchungen bei TS-Gehalten zwischen 13 und 35 g/l durchgeführt. SAHAR et al. (2011) ermittelten für Membranbioreaktoren (TS-Gehalt 10 g/l) höhere Eliminationen als für konventionelle Belebtschlammanlagen (TS-Gehalt 2–3 g/l). Allerdings kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die verbesserten Ablaufwerte alleine durch den höheren TS-Gehalt bewirkt wurden, da ein Einfluss des in MBR üblichen höheren Schlammalters gegenüber dem konventionellen Belebtschlamm-System nicht ausgeschlossen werden kann.

Schlammbelastung

Die Schlammbelastung B_{TS} beschreibt die den Mikroorganismen täglich zugeführte organische Fracht. Eine Erhöhung der Schlammbelastung geht aufgrund der zusätzlichen Substratfracht mit einer Erhöhung der Überschussschlammproduktion und damit einer Verringerung des Schlammalters einher.

GÖBEL et al. (2007) vermuten, dass für einen erhöhten Abbau von Antibiotika primär eine geringere Schlammbelastung ursächlich ist als das Schlammalter selbst. MIEHE (2010) und WEISS (2007) konnten innerhalb ihrer Untersuchungen in Abhängigkeit der Schlammbelastung keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Spurenstoffelimination feststellen.

Hydraulische Aufenthaltszeit

Die hydraulische Aufenthaltszeit HRT stellt das Verhältnis des Beckenvolumens zum Zulaufvolumenstrom dar und charakterisiert demnach die durchschnittliche Kontaktzeit des Wassers mit dem belebten Schlamm. Aufgrund des vollständigen Rückhalts der Biomasse durch Membrananlagen ist die HRT theoretisch vom Schlammalter entkoppelbar. Durch eine kürzere HRT steigt jedoch zeitgleich die Schlammbelastung und folglich die Überschussschlammproduktion.

Zum Einfluss der hydraulischen Aufenthaltszeit auf den biologischen Abbau von Spurenstoffen existieren in der Literatur differenzierte Ansichten. In verschiedenen Veröffentlichungen lautet die Aussage, dass kein Zusammenhang zwischen der HRT und dem biologischen Abbau von Spurenstoffen besteht (BERNHARD et al., 2006; JOSS et al., 2005; MIEHE, 2010; REIF et al., 2008). Sowohl BERNHARD et al. (2006) als auch JOSS et al. (2005) konnten im Vergleich zwischen konventionellen Belebtschlammssystemen mit hydraulischen Aufenthaltszeiten bis zu 13 Stunden und Membranbioreaktoren mit Aufenthaltszeiten von nur sieben Stunden keine Unterschiede hinsichtlich des Spurenstoffabbaus feststellen. Im Gegensatz dazu stellten WEISS UND REEMTSMA (2008) einen geringfügig verbesserten Spurenstoffabbau bei hydraulischen Aufenthaltszeiten von 14 Stunden gegenüber sieben Stunden fest. Die Unterschiede sind jedoch nicht derart signifikant, als dass sie ein eindeutiges Anzeichen für eine Verbesserung des Spurenstoffabbaus bei einer höheren HRT wären. Allerdings kann durch die Ergebnisse belegt werden, dass gute Abbauraten schon mit niedrigen Aufenthaltszeiten von sieben Stunden erreicht werden können.

ABEGGLEN et al. (2009) konnten für langsam abbaubare Substanzen verbesserte Abbauraten durch längere hydraulische Aufenthaltszeiten ermitteln. Ein Abbau schwer abbaubarer Substanzen, wie z.B. Carbamazepin, konnte jedoch auch durch höhere HRT nicht festgestellt werden.

2.2.4 Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik

Bioaugmentation beschreibt den Einsatz spezieller Komponenten, Stämme oder Konsortien von Mikroorganismen, um die Reinigungsleistung in einem bestimmten Einsatzbereich zu steigern (MROZIK UND PIOTROWSKA-SEGET, 2010).

Die Einsatzmöglichkeiten der Bioaugmentation reichen von Prozessen im Lebensmittelbereich bis hin zum Gewässerschutz oder der Bodenreinigung. Durch die Zugabe spezieller Mikroorganismen in die biologische Abwasserbehandlung soll der biologische Abbau bestimmter Stoffe verbessert werden. Begrenzende Faktoren beim Einsatz von Bioaugmentation sind das Auswaschen der zugesetzten Organismen aus dem System und die Konkurrenz mit autochthonen Mikroorganismen um Nährstoffe.

Die Machbarkeit von Bioaugmentation in einem Membranbioreaktor (MBR) wurde bereits nachgewiesen und hat gezeigt, dass durch den vollständigen Rückhalt der Mikroorganismen durch die Membran die Aufenthaltsdauer der speziellen Mikroorganismen im Belebtschlamm erhöht und dadurch die Effizienz der Bioaugmentation gesteigert werden kann (CIRJA et al., 2006).

2.3 Kombination Adsorption und poröse Membranen

2.3.1 Pulveraktivkohleadsorption

Zu den Prozessen mit porösen Membranen gehören die Mikro- und Ultrafiltration (MF/UF); die UF mit einer mittleren Porengrößen unterhalb von ca. 50 nm sowie die MF mit Porengrößen oberhalb dieser Schwelle. Der Stofftransport durch die Membran findet daher rein konvektiv statt. Wasserinhaltsstoffe mit größeren Abmessungen als die der Poren werden von der Membran vollständig zurückgehalten. Stoffe mit kleineren Abmessungen können, je nach ihrem Größenverhältnis zur Pore, in die Pore eindringen und diese mehr oder weniger verstopfen oder die Membran passieren. Aufgrund der geringen Größe organischer Spurenstoffe (ca. 0,5 bis 5 nm) sind die Poren der in der Trinkwasserproduktion und Abwasseraufbereitung eingesetzten MF und UF Membranen zu groß, um diese zurückzuhalten.

Zur Entfernung der Spurenstoffe können MF und UF demnach nur in Kombination mit weiteren Verfahren eingesetzt werden. Hierbei bietet sich die Dosierung von Pulveraktivkohle in den Zulauf zur Membran an, mit der die adsorbierbaren Anteile der Spurenstoffe aus dem Wasser entfernt werden. Die Abtrennung der Pulveraktivkohle, deren Partikel alle größer sein müssen als die größten Poren der Membran, erfolgt dann über die MF oder UF. Maßgeblich für die Entfernung der Spurenstoffe sind deren Sorbierbarkeit an der Pulveraktivkohle, die für die Sorption notwendige Kohlemenge sowie eine ausreichende Kontaktzeit der Kohle mit den Spurenstoffen. Ein weiterer wichtiger Punkt für den Betrieb der Membran ist das Design der Anlage und die Betriebsweise zur Einstellung der notwendigen Kontaktzeit sowie die Vermeidung der Beeinträchtigung der Permeabilität der Membran durch die Ablagerung der Pulveraktivkohle auf der Membranoberfläche.

Seit fast 80 Jahren wird Aktivkohle im Bereich der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Das ursprüngliche Aufbereitungsziel war neben der Entfernung von Chlor die Beseitigung von Geruchs-, Geschmacks- und Farbstoffen. Seit rund 30 Jahren wird Aktivkohle zunehmend zur Entfernung von organischen Stoffen eingesetzt, die in sehr geringen Konzentrationen in Oberflächenwässern und aufgrund einer langjährigen anthropogenen Belastung auch in Grundwässern vorkommen können. Bei diesen so genannten organischen Spurenstoffen handelt es sich bspw. um chlorierte Kohlenwasserstoffe, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Lösungsmittel, Duftstoffe, Arzneimittel oder endokrin wirksame Stoffe.

Aktivkohle wird in körniger Form in Schüttschichtfiltern (Aktivkohlefilter) eingesetzt oder pulverförmig dem aufzubereitenden Wasser zudosiert (Pulveraktivkohleverfahren). In einem Aktivkohlefilter läuft der Adsorptionsvorgang ab, während das aufzubereitende Wasser die Aktivkohleschüttung durchströmt. Beim konventionellen Pulveraktivkohleverfahren wird die Aktivkohle dem aufzubereitenden Wasser als Suspension an einer geeigneten Stelle der

Trinkwasseraufbereitungsanlage zudosiert. Nach ausreichender Kontaktzeit für den Adsorptionsvorgang wird die Pulveraktivkohle in einer sich anschließenden Sedimentation und/oder Schnellfiltration vom Wasser getrennt (SONTHEIMER et al., 1985).

In Bild 2-3 sind schematisch die Adsorptionsprozesse für einen Einzelstoff mit Pulveraktivkohle (PAK) in einem Rührkessel und mit Kornkohle in einem Aktivkohlefilter unter idealen Bedingungen dargestellt. Beim Pulveraktivkohleverfahren kann maximal die Beladung $q_{\max, \text{PAK}}$ erreicht werden, die, ausgehend von der Zulaufkonzentration c_{ein} zum Rührkessel, über eine so genannte Arbeitsgerade erreicht wird und mit der Konzentration $c_{\text{aus, PAK}} (t = \infty)$ im Gleichgewicht steht. Die Steigung der Arbeitsgeraden wird durch das Verhältnis zwischen dem Wasservolumen V und der Aktivkohlemasse m bestimmt.

Die unter idealen Bedingungen erreichbare Beladung in einem Aktivkohlefilter mit granulierter Aktivkohle (GAK) ist deutlich höher als beim Pulveraktivkohleverfahren. Diese grundsätzlich wesentlich bessere Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Aktivkohle ist auf den so genannten Filtereffekt zurückzuführen. Darunter ist zu verstehen, dass in einer Aktivkohleschüttung, die von Wasser mit einer zu entfernenden Substanz der Konzentration c_{ein} durchströmt wird, die Beladung $q_{\max, \text{GAK}}$ erreicht wird, die mit der Zulaufkonzentration c_{ein} zum Aktivkohlefilter im Gleichgewicht steht. Unter realen Bedingungen kann sich die maximale Beladung in einem Aktivkohlefilter durch Vorbeladungseffekte, die von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen verursacht werden, zum Teil drastisch verringern.

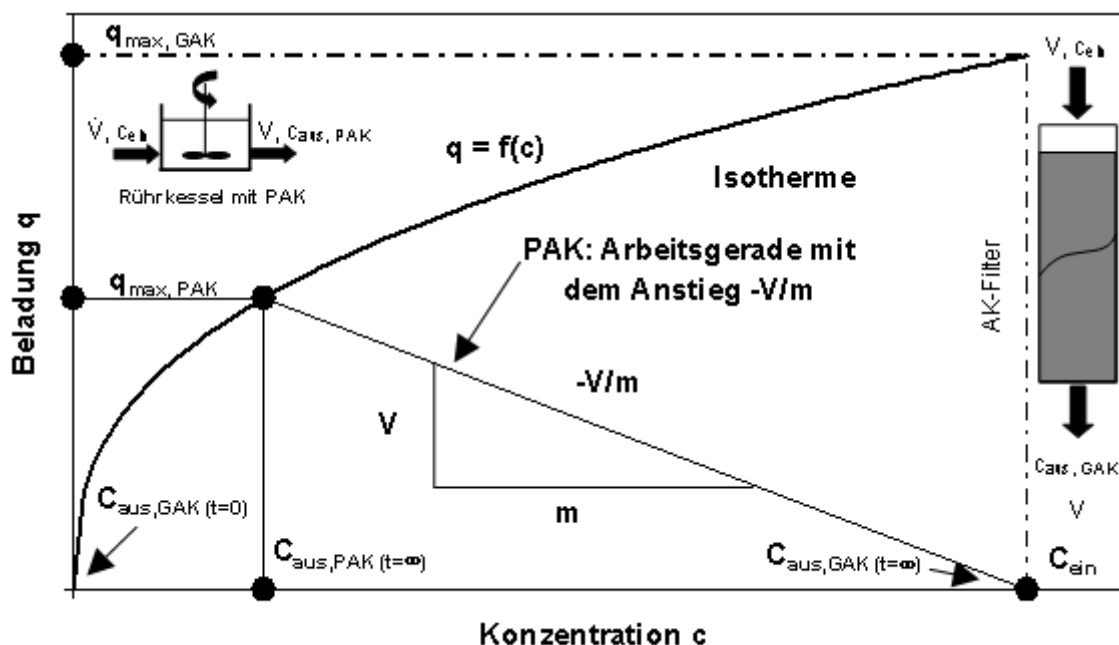


Bild 2-3: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses an Pulveraktivkohle im Rührkessel und an granulierte Aktivkohle im Aktivkohlefilter unter idealen Bedingungen

Die Abtrennung der Pulveraktivkohle vom aufbereiteten Wasser war und ist Gegenstand vieler Untersuchungen, um ggf. die Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle weitergehend nutzen zu können. Es gibt bspw. umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung des Pulveraktivkohleeinsatzes in Kombination mit konventionellen Sandschnellfiltern (KÖHLER, 1997). Eine weitere Verfahrensvariante ist die so genannte Pulveraktivkohle-Einlagerungsfiltration in Pulveraktivkohleadsorbern. Darunter sind Verfahren zu verstehen, bei denen Pulveraktivkohle entweder an eine Stützschiicht angeschwemmt wird oder in eine spezielle, als Trägermaterial dienende Schüttschiicht eingelagert wird. Diese Verfahren können den Vorteil haben, dass die Adsorptionskapazität der an- bzw. eingelagerten Aktivkohle wie in einem Aktivkohlefilter aufgrund des Filtereffektes besser ausgenutzt wird.

Ein bekanntes Verfahren, das auch großtechnisch erfolgreich eingesetzt wurde, ist die von HABERER UND NORMANN (1977 und 1991) entwickelte Pulveraktivkohle-Einlagerungsfiltration, bei der die Pulveraktivkohle in eine Schüttung aus Styroporkugeln eingelagert wird (STUKENBERG UND HESBY, 1991). Eine weitere verfahrenstechnische Variante des Pulveraktivkohleadsorbers ist die Einlagerung von Pulveraktivkohle in eine Schüttung aus so genannten permeablen synthetischen Kollektoren als Trägermaterial für die Pulveraktivkohle (HOBBY, 1995). Es handelt sich dabei um zylinderförmige, hochporöse Körper aus einem offenporigen Polyurethanschaum, die zur Trübstoffentfernung bei der Tiefenfiltration entwickelt wurden (GIMBEL UND MULDER, 1989). Die Verwendung permeabler synthetischer Kollektoren als Schüttschiicht zur Einlagerung von Pulveraktivkohle hat gegenüber den Styroporkugeln den Vorteil, dass die Pulveraktivkohle im Innern der Kollektoren fein verteilt vorliegt, was sich sehr günstig auf die Adsorptionskinetik auswirkt. Außerdem kann die Menge der eingelagerten Pulveraktivkohle in sehr weiten Bereichen variiert werden, da aufgrund der hohen Porosität der Schüttung keine großen Druckverluste auftreten. Diese Art von Pulveraktivkohleadsorber hat sich unter Laborbedingungen sehr gut zur Entfernung von organischen Spurenstoffen bewährt (HOBBY, 1995; HOBBY et al., 1996). In neueren Untersuchungen wurde der Pulveraktivkohleadsorber mit permeablen synthetischen Kollektoren erfolgreich zur Trübstoffentfernung und gleichzeitig zur Entfernung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen eingesetzt (BISWAS et al., 2003).

Der Einsatz von Membranverfahren - speziell Ultra- und Mikrofiltration - in Kombination mit Pulveraktivkohle ist sowohl im Bereich der Trinkwasseraufbereitung als auch im Bereich der Schwimmbadwasseraufbereitung ein relativ neues Verfahren. Die Pulveraktivkohle dient dabei - wie bereits erwähnt - als Adsorptionsmedium zur Entfernung gelöster organischer Stoffe und wird an einer UF- oder MF-Membran vom Wasser abgetrennt. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung handelt es sich dabei um die Entfernung der bereits oben genannten Stoffgruppen. Im Bereich der Schwimmbadwasseraufbereitung wird die Prozesskombination Pulveraktivkohle/Ultrafiltration primär zur Trübstoffentfernung (Partikel, Keime) und zur Entfernung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) und DNP-Prekursoren

eingesetzt. Das Prinzip der verschiedenen Membranfiltrationsverfahren ist schematisch in Bild 2-4 dargestellt und das Prinzip der Kombination Pulveraktivkohle/UF ist schematisch in Bild 2-5 dargestellt.

Die Mikrofiltration und Ultrafiltration dienen primär der Entfernung von ungelösten Stoffen, wobei Ultrafiltrationsmembranen mit Porendurchmessern von etwa 10–50 nm sehr kleine partikuläre Stoffe bis hin zu Viren abtrennen können. Um zusätzlich zu der sehr weitgehenden Entfernung ungelöster Stoffe auch eine Entfernung gelöster organischer Stoffe zu erreichen, bietet sich die Dosierung von Pulveraktivkohle vor die UF-/MF-Stufe an. Der Adsorptionsvorgang selbst kann dabei vor, während oder nach der Abtrennung an der Membranoberfläche erfolgen. Dabei kann die Art der Dosierung, die Stelle der Dosierung und die Eigenschaften der eingesetzten Pulveraktivkohle das Ergebnis der Prozesskombination erheblich beeinflussen.

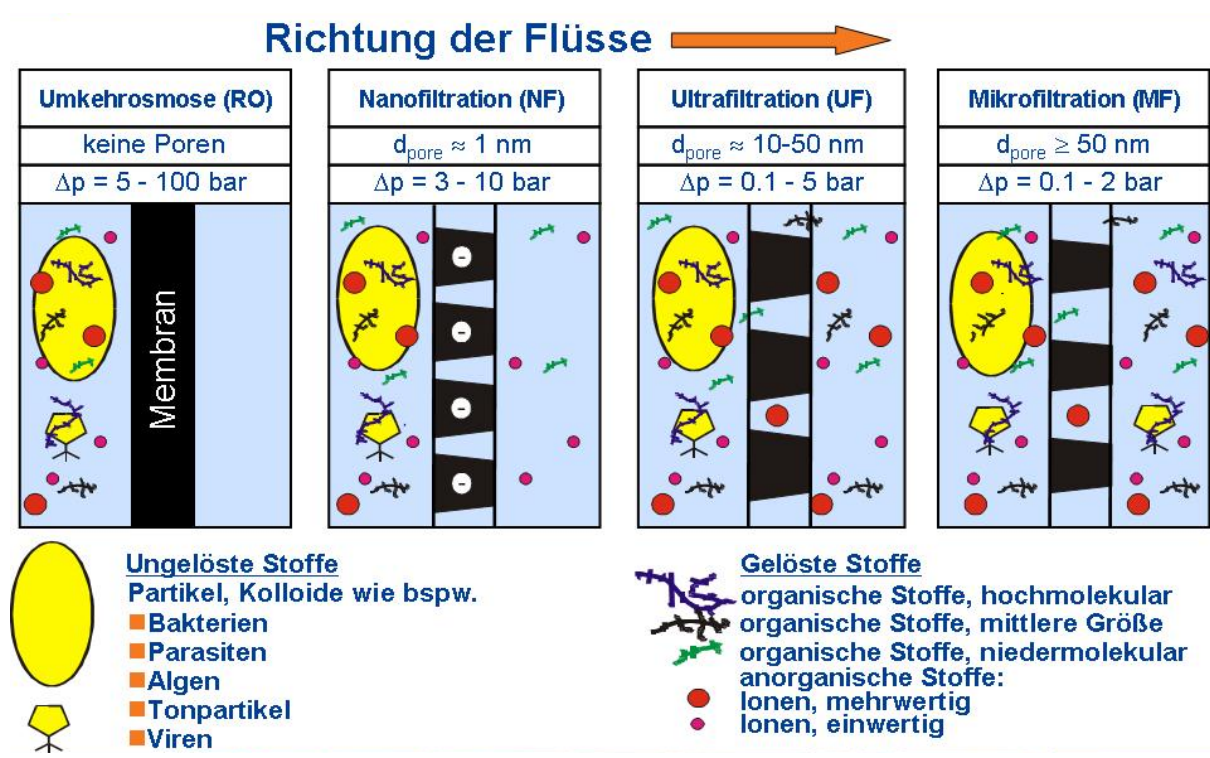


Bild 2-4: Prinzip der Membranverfahren Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultra- und Mikrofiltration

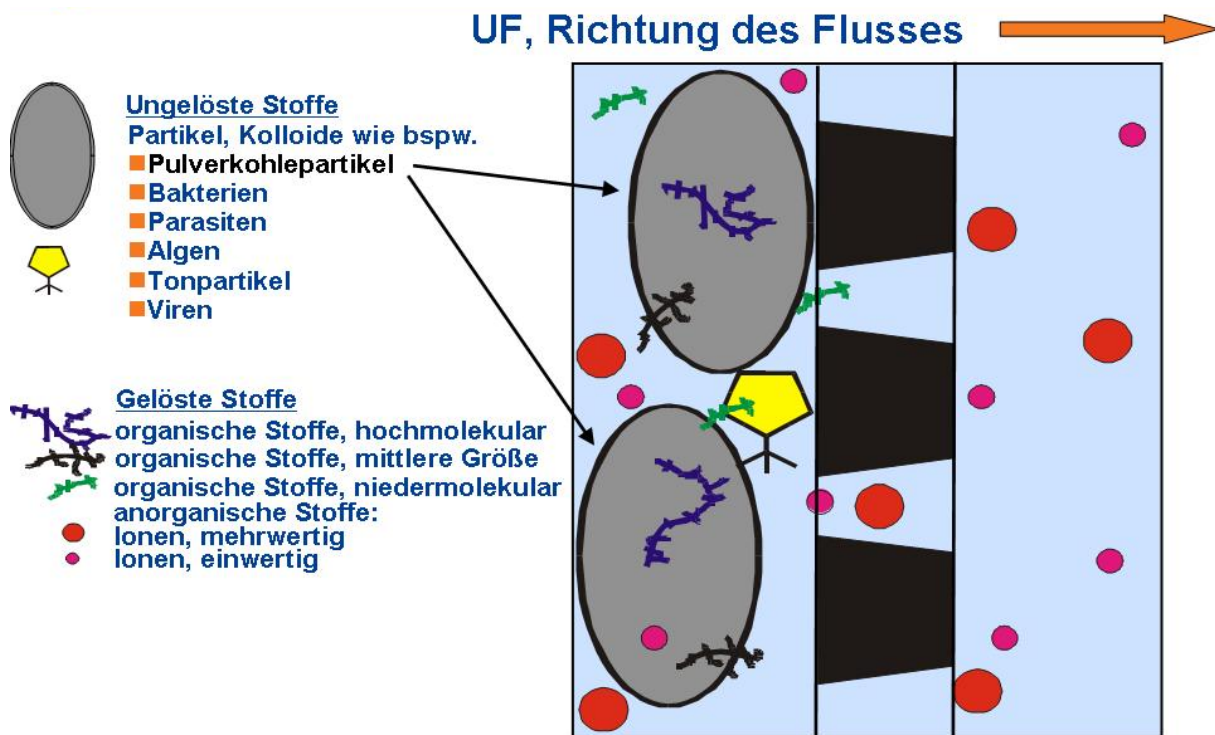


Bild 2-5: Prinzip der Prozesskombination von Pulveraktivkohle mit einer Ultrafiltration

Zu den ersten Veröffentlichungen, die sich mit der Kombination Pulveraktivkohle/UF, MF befassen, gehören die von ADHAM et al. (1991b und 1991a), HENEGHAN UND CLARK (1991) und PIRBAZARI et al. (1992). In den Veröffentlichungen von ADHAM et al. (1991b und 1991a) geht es um die Entfernung von TOC und Trichlorphenol als Testsubstanz, die einem Grundwasser zudosiert wurde. Hierzu wurde eine im Cross-Flow betriebene Ultrafiltrationsanlage im Labormaßstab eingesetzt (Membranfläche 0,064 m²). Bei den Versuchen wurde das Konzentrat im Kreislauf über einen Rührkessel geführt, in den auch das aufzubereitende Rohwasser mit bereits zudosierter Pulveraktivkohle eingeleitet wurde. Schwerpunkte der Untersuchungen waren der Einfluss der Verweilzeit der Pulveraktivkohle im System und der Einfluss des Partikeldurchmessers der Pulveraktivkohle auf den Adsorptionsprozess. Unter der Verweilzeit ist hier die Zeit vom Eintreten in den Rührkessel bis zum Erreichen der Membranoberfläche zu verstehen. Die Untersuchungen zeigen, dass kleine Partikeldurchmesser und hohe Verweilzeiten den Adsorptionsvorgang positiv beeinflussen.

HENEGHAN UND CLARK (1991) untersuchten die Prozesskombination PAK/UF (Cross-Flow) im Hinblick auf die Entfernung von Prekursoren für die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten aus einem Oberflächenwasser. Mit einer Dosierung von 100 mg/l PAK wurde das THM-Bildungspotenzial um rund 80 % reduziert. Pirbazari et al. (1992) führten erfolgreiche Untersuchungen im Labormaßstab mit der Prozesskombination PAK/MF (Cross-Flow) durch.

Hier wurde eine Keramikmembran mit einer Porenweite von 0,2 µm eingesetzt. Schwerpunkt der Untersuchungen war die DOC Entfernung und die Entfernung von Trichlorethen als Testsubstanz. Eine Kostenabschätzung ergab, dass die Prozesskombination PAK-MF günstiger als die Verwendung eines Aktivkohlefilters sein kann.

Allen bisher genannten Untersuchungen ist gemeinsam, dass es sich bei den verwendeten Membranen um Kapillarmembranen handelte, die in entsprechenden Modulen im Cross-Flow betrieben wurden, wobei die Konzentratseite im Kreislauf über einen Rührkessel geführt wurde, in den das Rohwasser mit bereits zudosierter Pulveraktivkohle eingeleitet wurde. Demnach ist das System Rührkessel – UF – Kreislauf als Adsorptionsreaktor anzusehen, in dem der Adsorptionsprozess abläuft. Das Verfahrensprinzip ist schematisch in Bild 2-6 dargestellt.

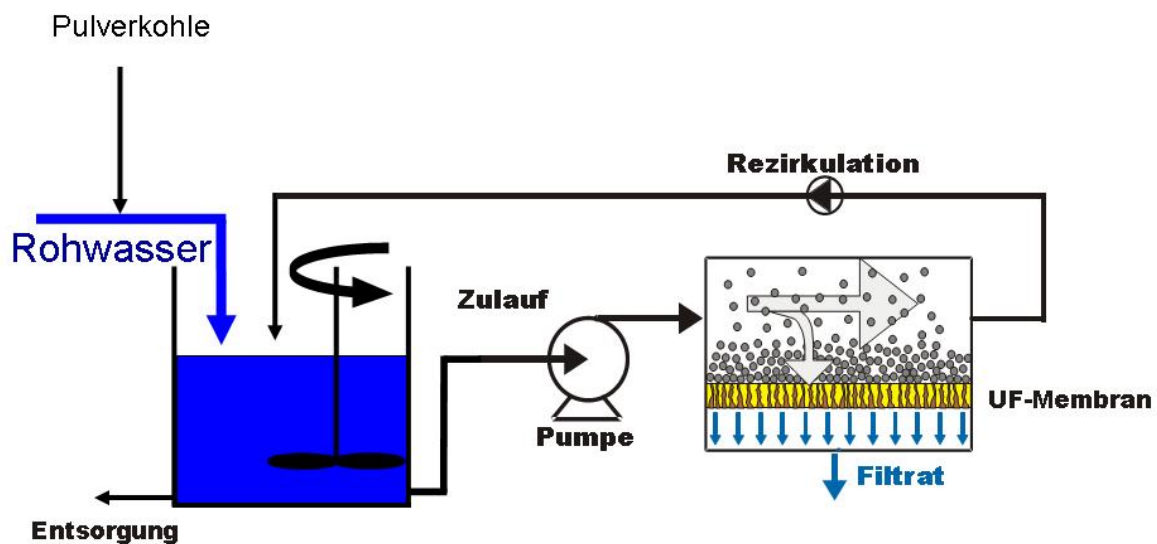


Bild 2-6: Verfahrensprinzip der ersten Prozesskombination von Pulveraktivkohle mit einer Ultrafiltration (ADHAM et al., 1991b und 1991a; HENEGHAN UND CLARK, 1991; PIRBAZARI et al., 1992)

Die großtechnische Umsetzung der Prozesskombination PAK-UF erfolgte Mitte der 90er Jahre mit dem so genannten CRISTAL[®]-Prozess (Combined Reactors Integrating a Separation by Membranes and Treatment by Adsorption in Liquid) (ANONYMUS, 1995), eine Entwicklung des CIRSEE (Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement), zur damaligen Zeit zur Lyonnaise des Eaux gehörend, heute zur SUEZ. Dieser Prozess ist schematisch in Bild 2-7 dargestellt. In einen Vorlagebehälter wird Pulveraktivkohle dem Rohwasser zudosiert. Die Pulveraktivkohle wird dann im Cross-Flow-Betrieb auf der Konzentratseite in einem geschlossenen Kreislauf (ohne Rückführung in den Vorlagebehälter) geführt, der als Adsorptionsreaktor angesehen werden kann.

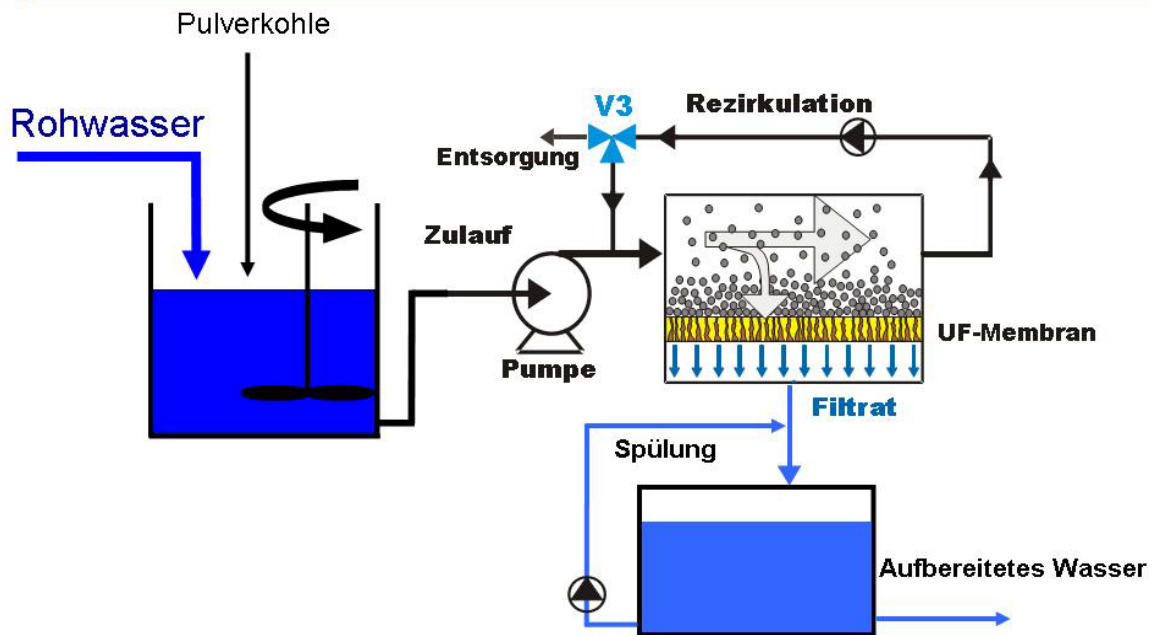


Bild 2-7: Verfahrensprinzip des CRISTAL[®]-Prozess (DEGRÉMONT, 2007)

Erste Anlagen nach diesem Verfahrensprinzip wurden Mitte der 90er Jahre in Saint Cassien an der Cote d'Azur und in Vigneux-Sur-Seine (hier 55.000 m³/d) in Betrieb genommen. Anlass war die Verunreinigung des Rohwassers mit Geruchs- und Geschmacksstoffen, chlororganischen Verbindungen und Atrazin (1,8 µg/l). Es wurden Kapillarmembranen mit einem Flux von 160 l/m²/h eingesetzt. Ein Filtrationszyklus betrug 60 min, die Menge an zudosierter Pulveraktivkohle betrug 10 g/m³ (ANONYMUS, 1995). Bzgl. der Anlage in Vigneux-Sur-Seine ist zu erwähnen, dass die Membrananlage einem konventionellen Aufbereitungsprozess nachgeschaltet ist und in diesem Fall als erweiterter CRISTAL[®]-Prozess bezeichnet wird (DEGRÉMONT, 2007). Folgende Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung werden derzeit nach dem CRISTAL[®]-Prozess betrieben (DEGRÉMONT, 2007):

- Koper (Slowenien), Kapazität 34.500 m³/d
- L'Apie (Cannes, Frankreich), Kapazität 28.000 m³/d
- Lausanne (Schweiz), Kapazität 43.200 m³/d (Bau 1996), Erweiterung auf 70.000 m³/d in 2002

Folgende Anlagen werden derzeit nach dem erweiterten CRISTAL[®]-Prozess (s. o.) betrieben (DEGRÉMONT, 2007):

- Angers (Frankreich), Kapazität 165.000 m³/d
- Vigneux-Sur-Seine, Kapazität 55.000 m³/d
- Rivière Capot Plant (Martinique), Kapazität 42.000 m³/d
- Avranches (Frankreich), Kapazität 10.000 m³/d

An anderer Stelle wird von 17 großtechnischen, nach dem CRISTAL[®]-Prozess arbeitenden Anlagen berichtet, deren Kapazitäten zwischen 200 m³/d und 120.000 m³/d betragen. Mindestens sieben Anlagen davon werden primär zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen eingesetzt (BRUCHET UND LAÏNÉ, 2005). Allen Anlagen ist gemeinsam, dass Pulveraktivkohle dem Prozess kontinuierlich zudosiert wird und dass die Pulveraktivkohle während des Filtrationsbetriebes im Cross-Flow-Betrieb auf der Konzentratseite in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird.

CAMPOS et al. (1998) untersuchten verschiedene Dosierarten der Pulveraktivkohle an einer nach dem CRISTAL[®]-Prozess arbeitenden Versuchsanlage im Labormaßstab, wobei das Pestizid Atrazin mit einer Konzentration von 2 µg/l als Testsubstanz eingesetzt wurde. Es wurde die kontinuierliche Dosierung während des Filtrationszyklus untersucht und mit einer einmaligen Dosierung derselben Pulveraktivkohlemenge zu Beginn eines Filtrationszyklus verglichen. Als ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist festzuhalten, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei der einmaligen Dosierung zu Beginn eines Filtrationszyklus über 50 % mehr Atrazin als bei der kontinuierlichen Pulveraktivkohledosierung entfernt wurde. Das ist grundsätzlich auch zu erwarten, da im Fall der einmaligen Dosierung zu Beginn eines Filtrationszyklus die gesamte Pulveraktivkohlemenge über den gesamten Filtrationszyklus mit dem aufzubereitenden Wasser in Kontakt gebracht wird. Dadurch ist die mittlere Kontaktzeit der Pulveraktivkohlepartikel länger als bei der kontinuierlichen Dosierung.

Unterschiedliche Dosierarten der Pulveraktivkohle wurden unter anderem auch bei MATSUI et al. (2000) untersucht. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde im halbttechnischen Maßstab (Volumenstrom zur Anlage 400–700 l/h) die Entfernung von Simazin als organischer Störstoff im Spurenbereich (5–20 µg/l) mit der Prozesskombination PAK/UF untersucht. Neben unterschiedlichen Dosierarten der Pulveraktivkohle wurde hier der Betrieb der Membran im Cross-Flow mit dem Betrieb im Dead-End verglichen. Als ein wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, dass bei einer kontinuierlichen Pulveraktivkohledosierung das Ausmaß der Simazinentfernung beim Anlagebetrieb im Cross-Flow- und im Dead-End-Betrieb praktisch gleich ist. Das wird damit begründet, dass im vorliegenden Fall die Pulveraktivkohlepartikel durch den Cross-Flow-Betrieb nicht in Suspension gehalten werden. Bei Überströmgeschwindigkeiten im Cross-Flow-Betrieb bis zu 1,1 m/s sind bei einem Filtrationszyklus von 60 Minuten bereits nach 15 Minuten nur noch 30 % der Pulveraktivkohlepartikel in Suspension. Als weiteres Ergebnis ist festzuhalten, dass im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen von CAMPOS et al. (1998) die einmalige Pulveraktivkohledosierung zu Beginn eines Filtrationszyklus gegenüber der kontinuierlichen Dosierung der Pulveraktivkohle während des Filtrationszyklus nur geringe Vorteile hat (60 % Elimination bzw. 65 % Elimination für Simazin).

Untersuchungen zum Einfluss des Partikeldurchmessers der Pulveraktivkohle im PAK/UF, MF-Prozess auf die Entfernung organischer Stoffe wurden u. a. von ADHAM et al. (1991b und 1991a) sowie von CAMPOS et al. (2000a) und CAMPOS et al. (2000b) durchgeführt. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser wurde eine weitergehende Entfernung der organischen Stoffe festgestellt. Das ist grundsätzlich dann zu erwarten, wenn relativ kleine Kontaktzeiten zwischen Pulveraktivkohle und Wasser vorliegen, da dann die Adsorptionskinetik das Ausmaß der adsorptiven Entfernung stark beeinflusst. Pulveraktivkohlen mit relativ kleinem Partikeldurchmesser haben eine relativ große spezifische äußere Oberfläche. Dadurch bedingt kann der äußere Stoffübergang aus der freien Lösung an die äußere Oberfläche des Pulveraktivkohlepartikels stark ansteigen, d. h. die adsorptive Entfernung läuft sehr schnell ab.

Der Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Adsorptionsprozess bei der Kombination PAK-MF wurde auch eingehend von MATSUI et al. (2005) untersucht. In diesem Fall wurden zwei handelsübliche Pulveraktivkohlen mit einem Partikeldurchmesser (volumenbezogener Medianwert) von 33 µm (Pulveraktivkohle 1, Holzbasis, PAK-T; Futamura Chemical Industries) und 18 µm (Pulveraktivkohle 2, Holzbasis, Japan EnviroChemicals) mit einer speziellen Mühle zu mikrofeiner Pulveraktivkohle vermahlen. Durch den Mahlvorgang verringerte sich der Medianwert des Partikeldurchmessers von Pulveraktivkohle 1 auf 0,8 µm (PAK 1/0,8) und der von Pulveraktivkohle 2 auf 0,6 µm. Batch Experimente mit PAK 1/0,8 und der handelsüblichen Pulveraktivkohle 1 zur Untersuchung der Adsorptionskapazität und zur Untersuchung der Adsorptionskinetik zeigen, dass sich die Adsorptionsgeschwindigkeit von Pulveraktivkohle 1 (0,8 µm Durchmesser) im Vergleich zum handelsüblichen Produkt (33 µm Durchmesser) deutlich erhöht. Dabei ist auch eine geringfügige Erhöhung der Adsorptionskapazität von PAK 1/0,8 zu beobachten. Die Untersuchungsergebnisse sind in Bild 2-8 dargestellt. Für PAK 1/0,8 und die handelsübliche Pulveraktivkohle 1 sind der Verlauf der TOC-Konzentration und des SAK (260 nm) für einen Batch Versuch dargestellt, bei dem 5,8 mg/l Pulveraktivkohle zu einer aus einem Oberflächenwasser entnommenen Probe zudosiert wurden. Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung der PAK 1/0,8 die TOC-Konzentration und der SAK (260 nm) praktisch unmittelbar nach Versuchsbeginn deutlich reduziert werden, während bei der handelsüblichen Pulveraktivkohle 1 die Adsorptionskinetik deutlich langsamer verläuft. Weiterhin ist zu erkennen, dass die TOC-Gleichgewichtskonzentration und der SAK (260 nm) nach drei Wochen Kontaktzeit bei der mikrofeinen Pulveraktivkohle 1/0,8 etwas geringer als bei der handelsüblichen Pulveraktivkohle 1 ist.

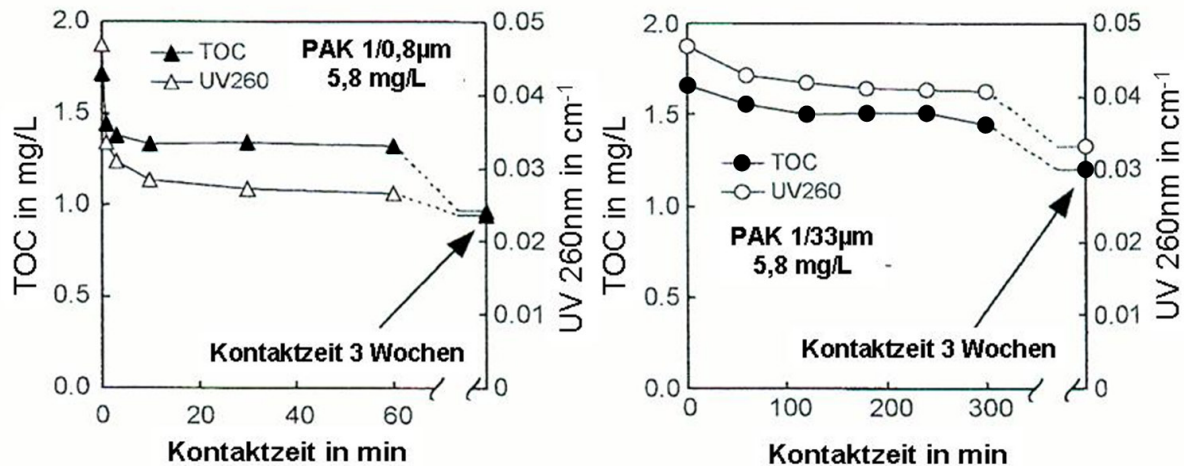


Bild 2-8: Versuche zur Adsorptionskinetik mit mikrofeiner Pulveraktivkohle (linkes Bild und handelsüblicher Pulveraktivkohle (rechtes Bild) (MATSUI et al., 2005)

Die Prozesskombination PAK/MF im Dead-End wurde im Labormaßstab untersucht; hierbei kam ein monolithisches Keramikmodul mit einer Porenweite von 0,1 µm zum Einsatz (NGK Insulators, Ltd. Nagoya, Japan). Schwerpunkt der Untersuchungen war der Einfluss der Kontaktzeit der Pulveraktivkohle auf das Aufbereitungsergebnis. Es konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung der Pulveraktivkohle PAK 1/0,8 eine Kontaktzeit von nur einer Minute ausreicht, um ein vorgegebenes Aufbereitungsziel bzgl. TOC- bzw. SAK-Entfernung zu erreichen. Um das gleiche Aufbereitungsziel zu erreichen, wurde nur ein Viertel der Menge von der mikrofeinen PAK 1/0,8 im Vergleich zur handelsüblichen Pulveraktivkohle 1 mit einem Partikeldurchmesser von 33 µm benötigt. Bei den Untersuchungen wurde weiterhin festgestellt, dass die Verwendung mikrofeiner Pulveraktivkohle kein Membranfouling und keinen Anstieg der transmembranen Druckdifferenz verursacht.

Der Einsatz mikrofeiner Pulveraktivkohle in Kombination mit einer Mikrofiltration wurde im kleintechnischen Maßstab auch erfolgreich zur Entfernung von Geosmin (algenbürtige Substanz, verursacht Geruchs- und Geschmacksprobleme in Oberflächenwässern) untersucht (MATSUI et al., 2007; MATSUI et al., 2006). Für die Untersuchungen wurde eine monolithische Keramikmembran verwendet (METAWATER, Japan); die Porengröße beträgt 0,1 µm, die Membranfläche 0,4 m². Es konnte gezeigt werden, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit mikrofeiner Pulveraktivkohle mehr als 96 % des im Rohwasser vorhandenen Geosmin entfernt wurden; mit einer entsprechenden handelsüblichen Pulveraktivkohle wurden 65 % des Geosmin entfernt (2 mg/l Pulveraktivkohle, 4 min Kontaktzeit). Für eine 96 %ige Entfernung des Geosmin mit der handelsüblichen Pulveraktivkohle wurden 20 mg/l Pulveraktivkohle benötigt. Es wurde auch beobachtet, dass die Zudosierung mikrofeiner Pulveraktivkohle einen geringeren Anstieg der transmembranen Druckdifferenz bewirkt als ohne Pulveraktivkohledosierung. Von einer Verringerung des Membranfoulings durch die

Dosierung von Pulveraktivkohle wird auch in anderen Publikationen berichtet. Dieser Effekt wird damit begründet, dass durch die Dosierung von Pulveraktivkohle organische Substanzen adsorptiv aus dem Wasser entfernt werden, die für den Foulingprozess verantwortlich sind (DONG et al., 2005; SARAVIA et al., 2006).

2.3.2 Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren

Molekular geprägte Polymere (Molecularly Imprinted Polymers - MIPs) werden unter Anwesenheit eines Zielmoleküls und eines Vernetzungsmittels (Cross-Linkers) aus Monomeren polymerisiert. Die funktionalen Monomere lagern sich während der Polymerisation in einer durch spezifische Interaktionen bestimmten geometrischen Struktur um das Zielmolekül an. Nach dem Auswaschen bleibt diese geometrische Struktur bestehen, welche bei erneutem Kontakt mit dem Zielmolekül als bevorzugte Adsorptionsstelle dienen kann und für eine selektive Bindung des Zielmoleküls sorgt. Die Herstellung und die Funktionsweise von MIPs ist schematisch in Bild 2-9 dargestellt.

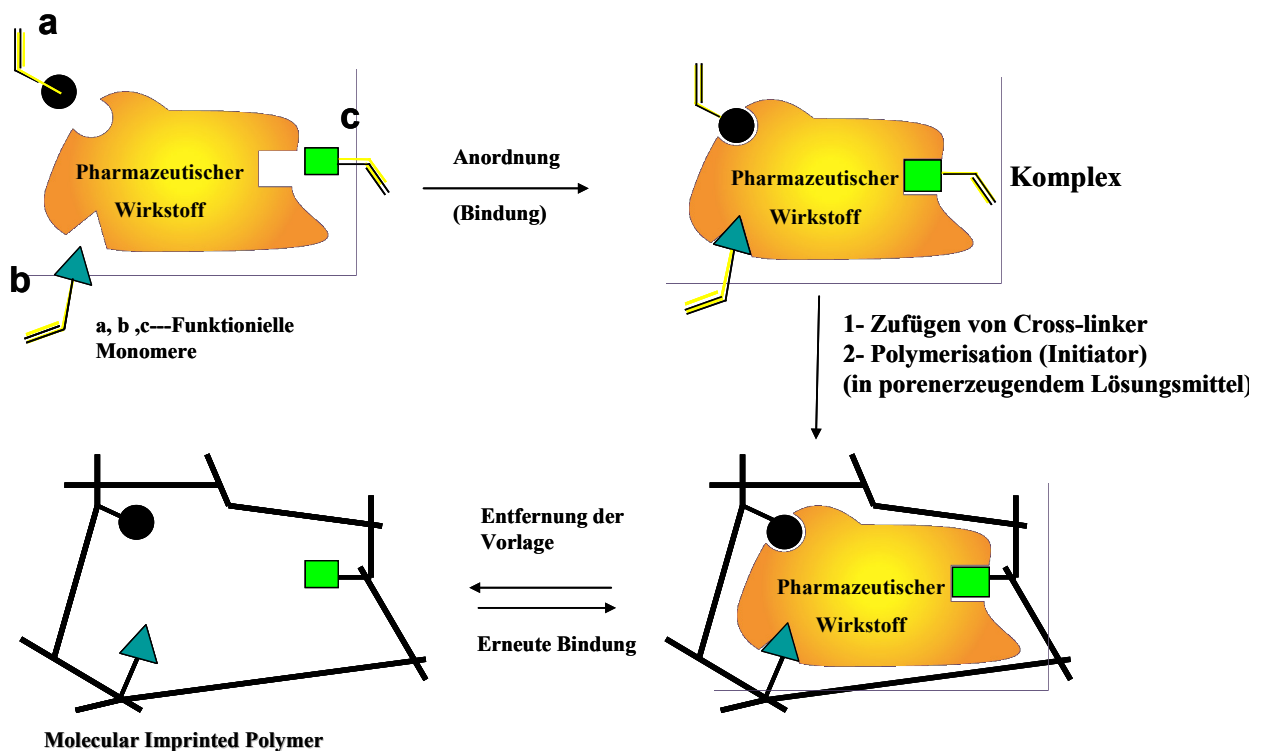


Bild 2-9: Schematische Darstellung der Herstellung und der Funktionsweise von molekular geprägten Polymeren (MIPs) - abgeändert nach (HOLLAND, 2008)

Die erhöhte Adsorptionskapazität von MIPs wurde bereits für verschiedene Substanzen gezeigt und kommerzielle Produkte sind für den Analytikbereich, beispielsweise zur Probenaufbereitung, erhältlich. Hauptanwendungsgebiete für MIPs sind die Solid-Phase-Extraction (SPE), Flüssig-Chromatographie oder die Verwendung in Sensoren und der Katalyse (HOLLAND, 2008).

Adsorptionseffizienz und Selektivität der MIPs werden von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Die bei der Herstellung verwendeten Materialien spielen ebenso eine Rolle wie die Matrix, aus der die Zielsubstanz abgetrennt werden soll (HOLLAND, 2008).

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes befassen sich mit dem Potential von MIPs zur selektiven Adsorption von organischen Spurenstoffen aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen. Um einen Austrag der (beladenen) Partikel ins Gewässer zu vermeiden, ist eine sichere Abtrennung der MIPs nötig. Bei einer Partikelgröße zwischen 1 und 40 μm kann dies über eine Membrantrennstufe erfolgen.

3 Material und Methoden

Die Untersuchungen im Rahmen des Projekts MIKROMEM gliedern sich in sieben Arbeitspakete, die den drei Themengebieten „dichte Membranen“, „gesteigerter biologischer Abbau in MBR“ und „Kombination poröser Membranen mit Adsorbentien“ zugeordnet werden können. Der Versuchsmaßstab reicht von Laborversuchen bis zu großtechnischen Versuchen. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die Arbeitspakete mit Angabe der bearbeitenden Projektpartner sowie des Versuchsorts.

Tabelle 3-1: Überblick über die Versuche

Arbeitspaket	Versuch	Maßstab	Ort	Projektpartner
1a	Direkte NF	Pilot	KA Aachen-Soers	AVT
1b	MBR-NF	Pilot	GKW Kaarst-Nordkanal	AVT, EV
2a	Prozessoptimierung MBR	Großtechnik	KA Xanten-Vynen	ISA, LINEG
2b	Bioaugmentation	Labor	Basel	FHNW
3a	PAK-MBR	Pilot	GKW Kaarst-Nordkanal	AVT, EV
		Halbtechnik	KA Seelscheid	AV, AVT
3b	PAK-MF	Pilot	KA Moers-Gerdt	IWW, LINEG
3c	Molekular geprägte Polymere	Labor	Basel	FHNW

3.1 Spurenstoffanalysen

Der Analytik der organischen Spurenstoffe kommt im Rahmen dieses Projektes zweifellos eine besondere Bedeutung zu. Die auf den Versuchsanlagen genommenen Proben müssen in der Regel zunächst angereichert werden, um von den vorliegenden Spurenstoffkonzentrationen in der Größenordnung von ng/l bis zu wenigen µg/l zu Konzentrationen zu gelangen, die analytisch zu erfassen sind. Die Messung erfolgt nach einer Auftrennung durch Gas- oder Flüssigchromatographie mittels Massenspektrometrie. Die Analysen wurden durch die Laboratorien der Projektpartner AVT, FHNW, ISA und IWW durchgeführt. Einzelheiten zu den Analysemethoden sind dem Anhang in Kapitel 8 zu entnehmen.

Im Vorfeld der Versuche erfolgte die Auswahl der Leitparameter für organische Spurenstoffe, wobei eine Abstimmung zwischen den im Rahmen des Themenschwerpunkts „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ involvierten Projekten erfolgte, innerhalb derer ebenfalls Spurenstoffanalysen durchzuführen waren. Die Auswahl orientierte sich auch an den Substanzen, die in der Diskussion über eine Revision der eidgenössischen Gewässerschutzverordnung als Indikatormaterialien im Gespräch waren (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol). Die übrigen Substanzen wurden gewählt, da sie entweder als persistent anzusehen sind oder aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eine Wirkung auf die aquatische Umwelt zu befürchten ist.

In Tabelle 3-2 sind die untersuchten Spurenstoffe aufgelistet. Zusätzlich gab es auf Wunsch des Auftraggebers gelegentliche Messungen von Ritalinsäure (RA).

Tabelle 3-2: Liste der untersuchten Leitparameter für organische Spurenstoffe

Stoffgruppe	Leitparameter	Abkürzung
Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ
Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	DCF
Betablocker	Metoprolol	MET
Antibiotika	Sulfamethoxazol	SMX
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	BTA
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	DIATR
EDCs	Bisphenol A	BPA
PFT	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	TCP
Phosphororganische Verbindungen	Perfluorooctansulfonsäure Perfluorooctansäure	PFOS PFOA
Komplexbildner	Ethylendiamintetraessigsäure	EDTA

3.2 Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

Die Versuche zur Nanofiltration als Verfahren der Behandlung von Kläranlagenabläufen gliedern sich in zwei Versuchsstränge. Einerseits wird die direkte Nanofiltration des Ablaufs einer konventionellen Kläranlage untersucht. Andererseits wird das Permeat eines MBR im Pilotmaßstab nanofiltriert. Da dichte Membranen bekanntermaßen in der Lage sind, einen Großteil der organischen Spurenstoffe zurückzuhalten, wird das Hauptaugenmerk dieses

Arbeitspakets in der zweiten Projektphase neben den Spurenstoffrückhalten darauf liegen, Erkenntnisse über die Rahmenbedingungen für einen stabilen Betrieb und die Einbindung des Verfahrens in vorhandene Kläranlagen zu gewinnen.

3.2.1 Direkte Nanofiltration

Auf der kommunalen Kläranlage Aachen-Soers des Wasserverbands Eifel-Rur (WVER, Ausbaugröße 458.300 EW) wurde ein Teilstrom des KA-Ablaufs nach dem Sandfilter mit einer direkten Nanofiltration behandelt. In der Versuchsanlage kam eine NF90 Nanofiltrationsmembran der Firma DOW-Filmtech zum Einsatz. Die aktive Membranschicht besteht bei dieser Membran aus Polyamid und besitzt in der verwendeten Ausführung als NF90-400-Membranelement eine Membranfläche von 37 m². Wie Bild 3-1 zu entnehmen ist, fand abgesehen von einer Vorfiltration mit einem 100 µm-Kunststoffmaschenfilter keine Vorbehandlung des Kläranlagenablaufs statt. Die beiden der Versuchsanlage vorgeschalteten Behälter dienten der Zulaufsteuerung und als Vorlage für die Zulaufprobenahme.

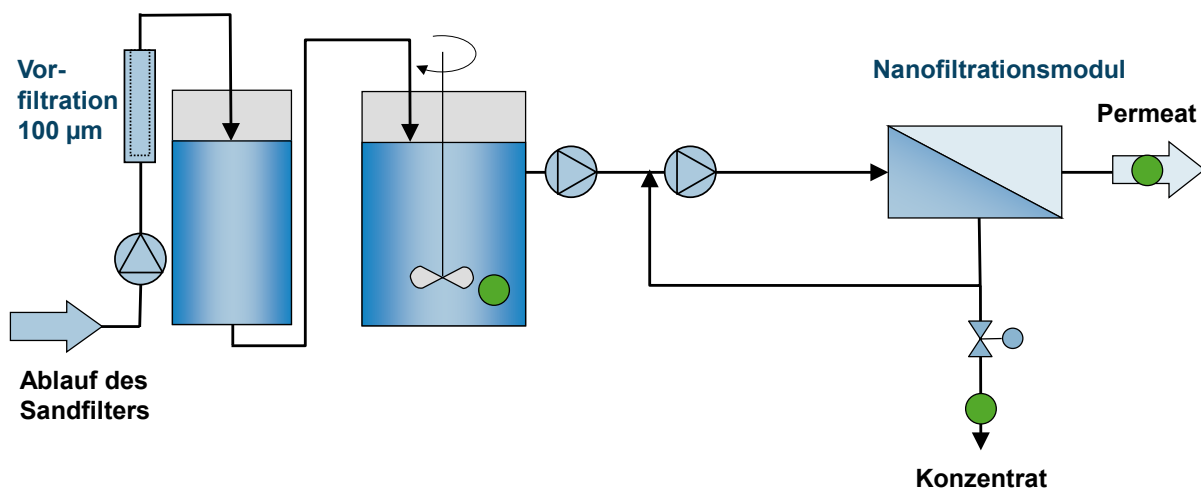


Bild 3-1: Verfahrensschema der Versuchsanlage zur direkten Nanofiltration mit Probenahmestellen (●)

Die Nanofiltration wurde mit einem Cross-Flow-Volumenstrom von 12 m³/h betrieben (Maximalwert laut Hersteller 15,9 m³/h). Die Betriebsparameter NF-Zulaufvolumenstrom, Permeatvolumenstrom, Cross-Flow-Volumenstrom konnten frei gewählt werden und wurden zusammen mit Temperatur und Transmembrandruck automatisch erfasst und aufgezeichnet. Die Parameter des Versuchsbetriebs sind in Tabelle 3-3 aufgelistet.

Tabelle 3-3: Parameter der Versuche zur direkten Nanofiltration

Versuchsphase	Flux [l/(m ² ·h)]	Ausbeute [%]	Probenahmen mit Spurenstoffanalysen
A1	12	80–88	1 (Vollanalyse)
A2	6–7	45	2
A3	5	45–55	0
A4	5	83	3

Die Versuchsanlage wurde während der Versuchsphasen kontinuierlich betrieben und wöchentlich beprobt. Die automatischen Probenehmer (Fa. Maxx, Typ SPIII) nahmen zeitproportionale Proben, die aufgrund der gleichbleibenden Volumenströme gleichzeitig als mengenproportionale Proben anzusehen sind. Von NF-Zulauf, Permeat und Konzentrat wurden 24-Stunden-Mischproben genommen und auf die in Tabelle 3-4 genannten Parameter analysiert.

Tabelle 3-4: Analyseparameter für Probenahmen der direkten Nanofiltration

Organik	Nährstoffe	Salze
SAK ₄₃₆	NH ₄ ⁺ -N	Cl ⁻
SAK ₂₅₄	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
DOC	Pges	Leitfähigkeit
CSB		

Zusätzlich erfolgte neben einer pH-Messung eine Probenahme (Zulauf, Permeat, Konzentrat) zur Vollanalyse auf die in Tabelle 3-2 genannten Spurenstoffe. Von insgesamt fünf Proben (Zulauf, Permeat, Konzentrat) wurden die Konzentrationen von Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol gemessen.

Neben der Erfassung der Substanzrückhalte sollte der Versuchsaufbau Erkenntnisse über die Betriebssicherheit dieses Verfahrens geben. Insbesondere die Foulingeneigenschaften des nicht weiter vorbehandelten Kläranlagenablaufs waren hier von Interesse, sowie Möglichkeiten zur Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit der Membran durch Membranreinigung.

3.2.2 MBR-NF

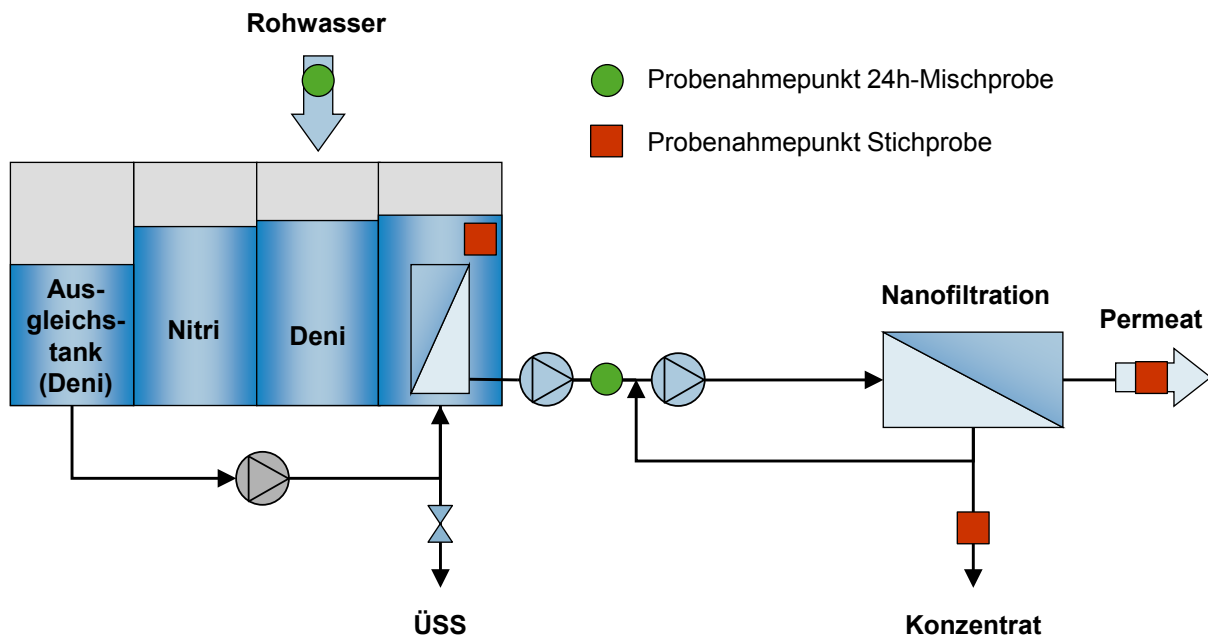


Bild 3-2: Probenahmestellen und Verfahrensschema der MBR-NF-Versuchsanlage

3.3 Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen

3.3.1 Prozessoptimierung MBR

MBR Xanten-Vynen

Die Untersuchungen zur Prozessoptimierung von MBR hinsichtlich der Elimination der ausgewählten Spurenstoffe werden an der Kläranlage Xanten-Vynen (Größenklasse 2) der LINEG durchgeführt. Das Einzugsgebiet der Kläranlage entwässert ausschließlich über Mischwassersysteme. Das Abwasser ist ausschließlich kommunal geprägt. Zudem erfolgt auf der KA Xanten-Vynen keine Behandlung von Krankenhausabwässern.

Die konventionelle Anlage mit einer Ausbaugröße von 3.000 E verfügt über einen Umlaufgraben mit vorgeschalteter Rechenanlage und einem Sandfang sowie ein Nachklärbecken. Im Zuge einer notwendigen Erweiterung wurde die Kläranlage im Jahr 2005 um einen Membranbioreaktor unter Einsatz von Plattenmodulen der Firma A3 mit einer Kapazität von ca. 2.000 EW erweitert. Durchschnittlich werden aktuell etwa 40 % des Gesamtzulaufs zur KA Xanten-Vynen im MBR behandelt.

Der MBR ist zweistraßig ausgeführt und besteht aus zwei unabhängig zu betreibenden Doppelstockcontainereinheiten mit einem Belebungsbeckenvolumen von jeweils 100 m³. Der MBR wird mit vorgeschalteter Denitrifikation betrieben. In der Nitrifikationsstufe beider Stra-

ßen sind derzeit jeweils zwölf Membranfiltrationsmodule, zusammengefasst in sechs Doppelstockeinheiten, installiert. Im Einzelnen verfügt Straße 1 mit acht Mikrofiltrationsmodulen des Typs Maxflow M65/M70 (Membranmaterial PVDF, Porenweite 0,2 µm), zwei Ultrafiltrationsmodulen des Typs Maxflow U70 (Membranmaterial PES, Trenngrenze 150 kDa) sowie zwei weiteren Ultrafiltrationsmodulen (Sondermodule) über eine Membranfläche von insgesamt 851 m². Straße 2 verfügt mit sechs Mikrofiltrationsmodulen (Maxflow M65/M70) sowie sechs Ultrafiltrationsmodulen (Maxflow U70) über eine Membranfläche von insgesamt 815 m². Die mittelblasige Druckbelüftung dient neben einer Membranabreinigung (Cross-Flow-Betrieb) der Sicherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung der Nitrifikanten, wodurch keine zusätzliche feinblasige Belüftung erforderlich ist.

In Bild 3-3 ist ein vereinfachtes Fließbild der KA Xanten-Vynen dargestellt.

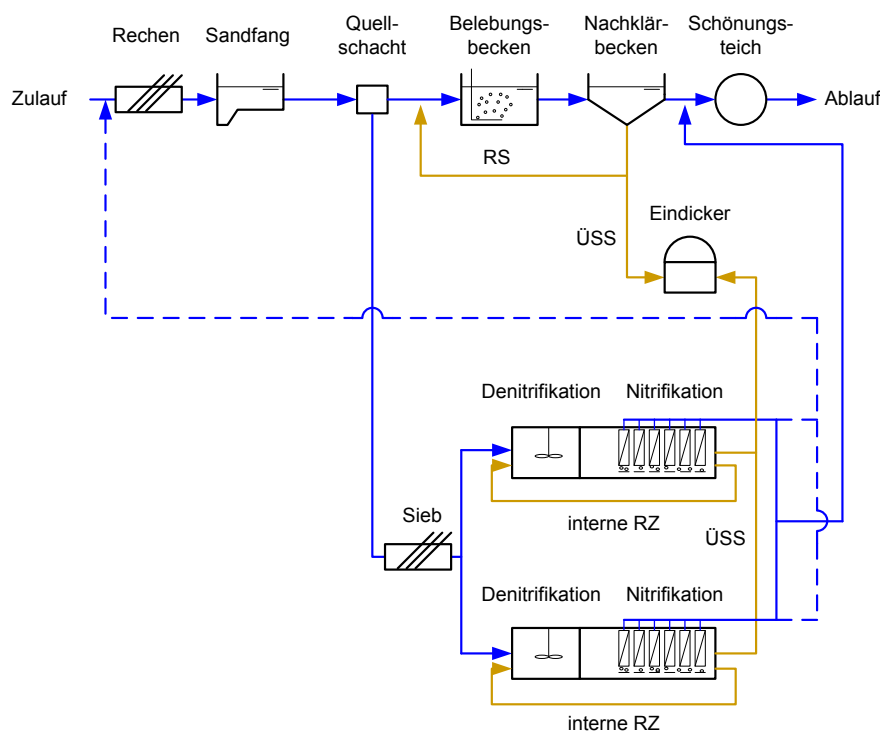


Bild 3-3: Fließbild der KA Xanten-Vynen

Durch den parallelen Betrieb der beiden MBR-Straßen besteht die Möglichkeit, die Reinigungsleistung bzw. Elimination bezüglich der Spurenstoffe für unterschiedliche Prozessbedingungen vergleichend gegenüberzustellen und zu beurteilen.

Probenahme und Messtechnik

Auf der Kläranlage Xanten-Vynen ist eine aufwendige Messtechnik zur Stickstoffbilanzierung in Betrieb, wodurch die NH₄-Konzentrationen im Zu- und Ablauf und die NO_x-Konzentrationen im Ablauf beider Straßen im 10-Minuten-Takt kontinuierlich über den Versuchszeitraum online aufgezeichnet werden und die Nitrifikationsleistung des MBRs während der untersuch-

ten Betriebszustände ermittelt werden kann. Des Weiteren sind drei automatische Probennehmer in Betrieb, die mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben liefern.

Im Einzelnen bezieht ein $\text{NH}_4\text{-N}$ -Onliner vom Typ AmtaxSC (Hach-Lange) eine filtrierte Probe über eine Filtersonde (Hach-Lange Filtrax) aus dem Vorlagenpumpensumpf des MBR. Zusätzlich bezieht ein automatischer Probennehmer mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben des ungesiebten Rohabwassers.

Die Abläufe der beiden MBR-Straßen werden separat überwacht: Über den jeweiligen Probehahn wird das Filtrat über Schlauchleitungen in den entsprechenden Überlaufbehälter (Volumen ca. 5 l) im Messcontainer geleitet. Aus diesen Behältern erfolgt die Beschickung der Ablauf-Messkolonnen mit je einem $\text{NH}_4\text{-N}$ -Onliner (Hach-Lange AmtaxSC) und einer $\text{NO}_x\text{-N}$ -Sonde (Hach-Lange NitrataxClear). Zudem dienen sie als Vorlagebehälter für die automatischen Probennehmer im Ablauf. Die Probenahme erfolgt ausschließlich bei Trockenwetter. Zur Bewertung der Elimination durch Adsorption an den belebten Schlamm werden Stichproben des belebten Schlammes analysiert.

Bild 3-4 veranschaulicht die Probenahmestellen und die Anordnung der Messtechnik.

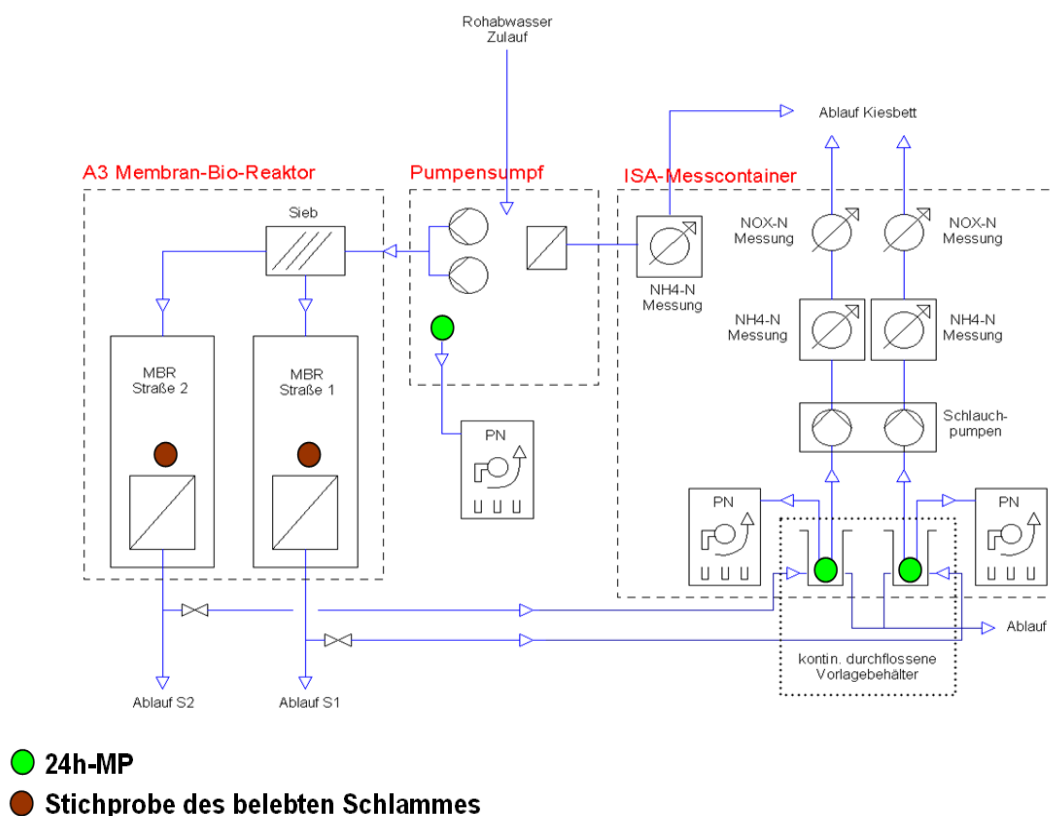


Bild 3-4: Probenahmestellen und Fließdiagramm der Messtechnik

Während des Untersuchungszeitraumes werden die relevanten Betriebsparameter des MBRs, wie beispielsweise Durchfluss, Betriebsdrücke, pH-Wert, TS-Gehalt und O₂-Konzentrationen in den Nitrifikationszonen vom integrierten Betriebsrechner für beide Straßen aufgezeichnet und im Nachhinein ausgewertet. Im Bedarfsfall erfolgt durch den Betreiber der Anlage eine chemische Membranreinigung zur Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit der Membranen.

Versuchsprogramm

Im Rahmen der Versuche zum verbesserten biologischen Abbau von Spurenstoffen in Membranbioreaktoren wird der Betrieb der beiden Membranstraßen über einen längeren Zeitraum gezielt variiert, um eine belastbare Auswertung über die Eliminationsleistung zu erhalten. Die variablen Betriebsparameter während des Versuchszeitraums sind die Feststoffkonzentration im Belebungsbecken TS_{BB} und die hydraulische Aufenthaltszeit HRT. Tabelle 3-5 zeigt die Betriebszustände der drei Versuchsphasen.

Tabelle 3-5: Betriebszustände während der Versuchsphasen 1 bis 3

	Versuchsphase 1		Versuchsphase 2		Versuchsphase 3	
	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
TS _{BB} [g/l]	16	8	16	8	12	12
HRT [h]	HRT 1 = HRT 2		HRT 1 < HRT 2		HRT 1 < HRT 2	
B _{TS} [kg BSB ₅ /(kg TS·d)]	B _{TS,S1} < B _{TS,S2}		B _{TS,S1} = B _{TS,S2}		B _{TS,S1} > B _{TS,S2}	

Zwischen den einzelnen Versuchsphasen erfolgt eine Vergleichmäßigung des belebten Schlammes beider Straßen durch wechselseitiges Umpumpen, um eine vergleichbare mikrobiologische Schlammzusammensetzung in beiden Straßen zu gewährleisten. Zudem wird für einen Zeitraum von mindestens einem Schlammlalter die Beprobung ausgesetzt, um eine Adaption der Biozönose zu ermöglichen. In den zweiwöchigen Beprobungsphasen werden wöchentlich drei Proben genommen, davon eine im Zulauf der Anlage und je eine im Ablauf jeder Straße. Außerdem werden aus beiden Membranstraßen Schlammproben entnommen, um die Adsorption der Spurenstoffe an den belebten Schlamm analysieren und auswerten zu können.

Um die Auswertungen zum Stickstoff- und Spurenstoffabbau durch Verdünnungseffekte nicht zu beeinflussen, werden die Proben nur an Trockenwettertagen genommen. Als Trockenwettertag wird ein Tag definiert, an dem selbst und am vorangegangenen Tag Niederschlagshöhen kleiner 1 mm gemessen werden. Dadurch wird eine Beeinflussung durch nachlaufende Regenabflüsse weitgehend ausgeschlossen.

Versuchsdurchführung

Da vor Versuchsbeginn Undichtigkeiten an beiden Straßen des MBRs auftraten, mussten diese zeitweise wechselweise außer Betrieb genommen werden. Die Reparaturmaßnahmen wurden witterungsbedingt erheblich verzögert, da diese bei Temperaturen um den Gefrierpunkt nicht durchgeführt werden konnten. Zudem führten Undichtigkeiten an mehreren Membranmodulen zu weiteren Verzögerungen.

In Versuchsphase 1 wurde die Schlammbelastung von Straße 2 durch Reduzierung des Feststoffgehaltes auf $TS_{BB,S2} = 8 \text{ g/l}$ bei identischer hydraulischer Aufenthaltszeit wie in Straße 1 angehoben. Straße 1 wurde in dieser Versuchsphase bei einem TS-Gehalt von $TS_{BB,S1} = 16 \text{ g/l}$ betrieben. Nach einer hinreichenden Einfahrzeit der Biozönose erfolgten mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben des Zulaufs zum MBR Xanten-Vynen sowie der Abläufe beider Membranstraßen. Die Schlammbelastung in Straße 1 ($TS_{BB,S1} = 16 \text{ g/l}$) betrug während des Versuchszeitraums $B_{TS,S1} = 0,022 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$, das rechnerische Schlammalter 45 Tage. In Straße 2 ($TS_{BB,S2} = 8 \text{ g/l}$) ergab sich die Schlammbelastung zu $B_{TS,S2} = 0,045 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ und ein rechnerisches Schlammalter von 34 Tagen.

Nach Abschluss der Versuchsphase 1 führten steuerungstechnische Probleme zu einem nahezu vollständigen Schlammverlust in beiden Straßen. Aufgrund dieses schweren Zwischenfalls mussten beide Straßen mit belebtem Schlamm angeimpft werden. Für Versuchsphase 2 sind TS-Gehalte von $TS_{BB,S1} = 16 \text{ g/l}$ in Straße 1 bzw. $TS_{BB,S2} = 8 \text{ g/l}$ in Straße 2 vorgesehen. Die Straßen werden anschließend unter unterschiedlichen hydraulischen Bedingungen betrieben, wobei Straße 1 66 % und Straße 2 33 % des Zulaufvolumenstroms zugeführt werden. Dadurch können die Straßen bei unterschiedlichen HRT aber gleicher Schlammbelastung betrieben werden.

In Versuchsphase 3 werden die hydraulischen Bedingungen aufrechterhalten, aber bei einem TS-Gehalt von $TS_{BB,S1} = TS_{BB,S2} = 12 \text{ g/l}$ betrieben. Somit weist Straße 1 eine höhere Schlammbelastung bei gleichzeitig geringerer hydraulischer Aufenthaltszeit (HRT) als Straße 2 auf.

3.3.2 Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik

Die Untersuchungen zur Bioaugmentation zielen darauf ab, ihr Potential zum verbesserten Abbau von Bisphenol A (BPA) innerhalb eines MBRs zu untersuchen. Bisphenol A ist als Substanz mit endokriner Wirkung bekannt, die im Ablauf kommunaler Kläranlagen in relevanten Konzentrationen gefunden wird. Zum gezielten Abbau von Bisphenol A wird der *Sphingomonas sp.* Stamm TTNP3 (im weiteren TTNP3 genannt) eingesetzt. TTNP3 ist ein aus Belebtschlamm isolierter Bakterienstamm, der als Reinkultur zur Verfügung steht (TANGHE et al., 1999). Dieser Organismus wurde bereits in vorherigen Studien erfolgreich zur

Bioaugmentation eingesetzt (CIRJA et al., 2006), wobei eine verbesserte Abbaubarkeit von Nonylphenol-Verbindungen gezeigt werden konnte.

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Versuchsaufstellungen genutzt, um den Effekt der Bioaugmentation mit TTNP3 auf den Abbau von Bisphenol A in Belebtschlammtestsystemen zu ermitteln: Es wurden Batch-Versuche mit einmaliger Dosierung von TTNP3 in Belebtschlamm sowie kontinuierliche Versuche in einem MBR im Labormaßstab mit wiederholter Dosierung durchgeführt. In allen Versuchen wurde radioaktiv markiertes ^{14}C -Bisphenol A eingesetzt, wodurch sehr niedrige Konzentrationen quantitativ erfasst werden können und eine vollständige Massenbilanzierung über alle Kompartimente (Belebtschlamm, Flüssigphase, Permeat, Gasphase) möglich wird.

Batch-Versuche

Das Testsystem bestand aus drei durch Schlauchverbindungen zu einer Kaskade verbundenen Glasgefäßen. Der Versuchsaufbau ist in Bild 3-5 schematisch dargestellt.

In dem kontinuierlich durchmischten Inkubationsgefäß befand sich die Testsuspension mit der radioaktiv markierten Zielsubstanz Bisphenol A. Die eingesetzte Bisphenol A-Konzentration betrug $87\ \mu\text{g/l}$ (Mischung aus Bisphenol A, [Ring ^{14}C (U)] mit einer spezifischen Aktivität von $3.922\ \text{MBq/mmol}$ und ^{12}C -Bisphenol A im Verhältnis 1/10). Die Aktivität pro Ansatz lag bei ca. $180.000\ \text{dpm} \pm 2500$.

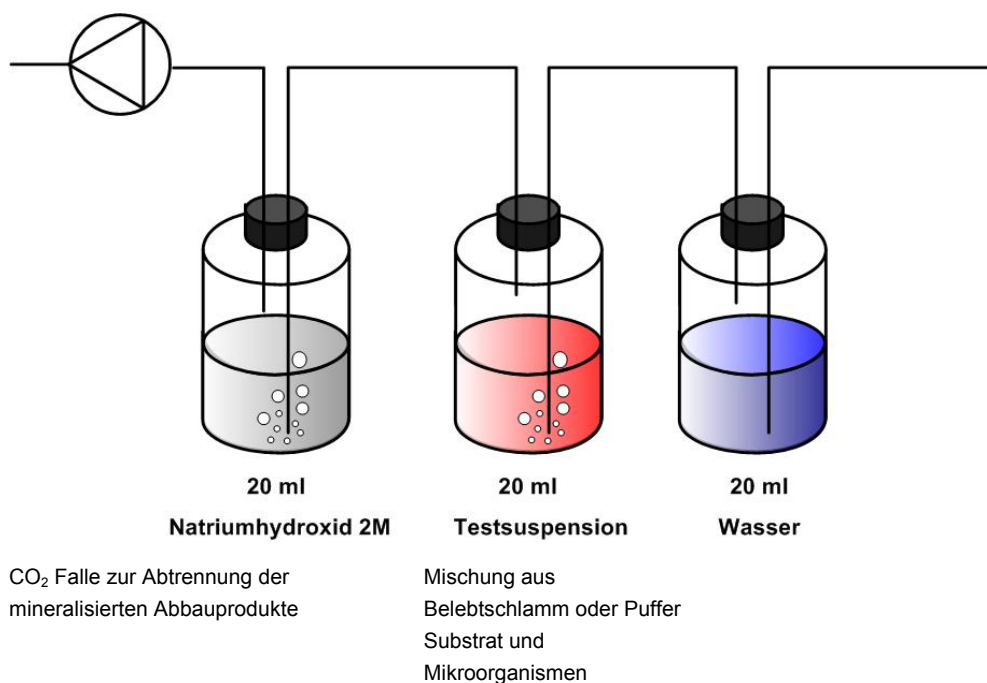


Bild 3-5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Batch-Versuche

Um ein Austrocknen des Ansatzes zu vermeiden, war die Gasphase im Inkubationsgefäß aufgrund eines vorgeschalteten, mit Wasser gefüllten Gefäßes, stets wassergesättigt. Das in der Gasphase des Inkubationsgefäßes durch Mineralisierung der ^{14}C -markierten Zielsubstanz entstandene $^{14}\text{CO}_2$ wurde in einer Natriumhydroxidlösung (2M) in einer nachgeschalteten CO_2 Falle aufgefangen, wo es zu $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ reagiert. In den entnommenen Proben wurde das $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ unter Verwendung von BaCl_2 als BaCO_3 ausgefällt und abzentrifugiert. Das Pellet wurde einmalig mit ddH_2O gewaschen und anschließend komplett im Flüssigkeitsszintillationszähler (Liquid Scintillation Counter - LSC) gemessen.

Neben den Bioaugmentationstests wurden zwei Kontrollen angesetzt, um gezielt die Effekte der Bioaugmentation zu erfassen. Neben dem mit TTNP3 versetzten Belebtschlamm wurde ein Phosphatpuffer mit TTNP3 versetzt, um den Abbau von Bisphenol A durch TTNP3 ohne den Einfluss von Belebtschlamm zu untersuchen. Des Weiteren wurde Belebtschlamm ohne die Zugabe von TTNP3 hinsichtlich des Abbaus von Bisphenol A untersucht. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

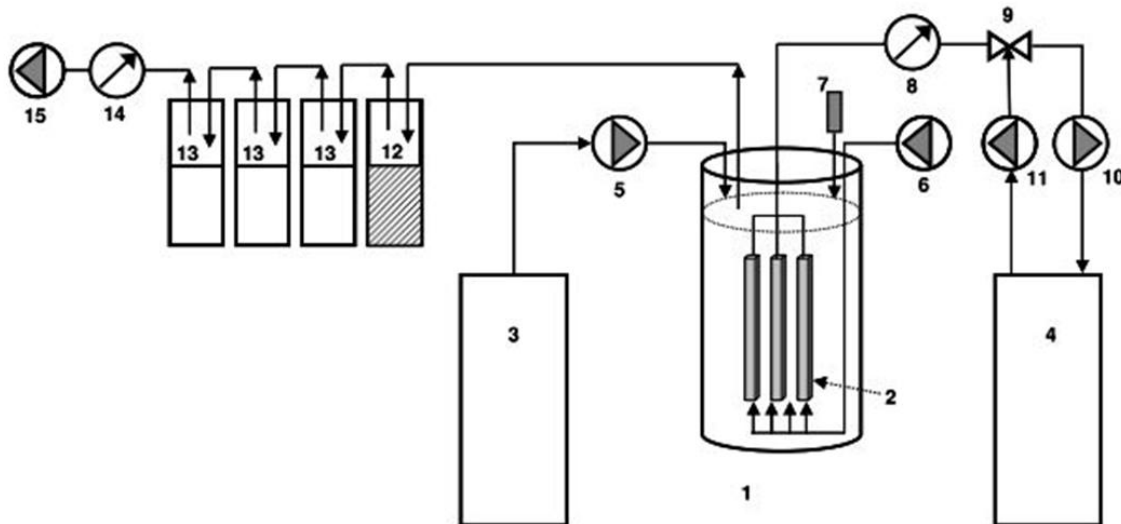
Tabelle 3-6: Versuchsbedingungen der Batch-Tests zur Bioaugmentation

	Testansatz	Kontrolle 1	Kontrolle 2
Testsuspension	20 ml Belebtschlamm (TS Gehalt: 3 mg/l) 87 $\mu\text{g/l}$ ^{14}C markiertes Bisphenol A	20 ml Belebtschlamm (TS Gehalt: 3 mg/l) 87 $\mu\text{g/l}$ ^{14}C markiertes Bisphenol A	20 ml Phosphatpuffer 87 $\mu\text{g/l}$ ^{14}C markiertes Bisphenol A
Bioaugmentation (Inokulum)	Einmalig 0,01 % TTNP3 (w/w)	Keine Bioaugmentation	Einmalig 0,01 % TTNP3 (gleiche Menge wie im Testansatz)
Bemerkung		Bisphenol A Abbau durch autochthone Mikroorganismen	Abbauleistung TTNP3 mit ausschließlich Bisphenol A als Substrat in minera- lischem Milieu
Versuchsdauer	3 Tage		

Der eingesetzte Belebtschlamm stammte von der kommunalen Kläranlage ARA Birs in Birsfelden (Kanton Basel-Landschaft, Schweiz). Das Schlammalter betrug ca. 10 Tage. Die drei Suspensionen wurden über einen Zeitraum von drei Tagen regelmäßig beprobt.

Kontinuierliche Versuche im MBR

Kontinuierliche Versuche zur Bioaugmentation wurden in einem 1,2 l-Labor-MBR durchgeführt, dessen Prozessschema in Bild 3-6 dargestellt ist. Angaben zu Ausstattung und Betrieb des MBRs sind in Tabelle 3-7 zusammengefasst.



1 – Membranbioreaktor; 2 – Membranmodul für Flachmembranen; 3 – Zulaufbehälter;
 4- Permeatbehälter; 5 – Peristaltik Pumpe (zulaufseitig); 6 – Belüftungspumpe; 7 – Füllstandsmesser;
 8 – Drucksensor; 9 – Ventil; 10 – Peristaltikpumpe (permeatseitig); 11 – Peristaltikpumpe für die
 Rückspülung; 12 – Abgasfang (Monoethylenglykol); 13 – Abgasfang (Natriumhydroxid);
 14 – Drucksensor; 15 – Vakuumpumpe

Bild 3-6: Schematischer Versuchsaufbau der kontinuierlichen Untersuchungen in einem Membranbioreaktor

Um flüchtige radioaktive Moleküle in der Radioaktivitätsbilanz mit einbeziehen zu können, wurde die Abluft des MBRs in drei aneinandergereihten Gaswaschflaschen aufgefangen. Dazu wurden in einem ersten Schritt 500 ml Monoethylenglykol (MEG), und in den drei darauf folgenden Schritten jeweils 500 ml Natriumhydroxid (5 M) eingesetzt. Der Reaktor wurde unter kontinuierlicher Belüftung und Durchmischung betrieben.

Tabelle 3-7: Ausstattung und Betriebsparameter des kontinuierlich betriebenen Labor MBRs

Parameter	Wert und Einheit
Membranmaterial	PVDF (Microdyn Nadir)
Porendurchmesser	0,2 µm
Gesamtmembranfläche	40 cm ²
Filtrationszyklus	300 Sekunden (filtrieren) 60 Sekunden (rückspülen)
Permeatstrom	2,9 ml/min (filtrieren) 4 ml/min (rückspülen)
konstantes Volumen	1,1 l (durch Zulaufanpassung)
Feststoffgehalt (TSS)	11 g/l (im stabilen Betrieb)
Schlammalter	30 Tage

Die Versuche im MBR wurden mit synthetischem Abwasser nach DIN ISO 11733 durchgeführt. Die Abbauleistung im MBR wurde über einen Zeitraum von 33 Tagen regelmäßig überwacht. Nach einer Einlaufzeit, die dem doppelten Schlammalter entspricht (siehe Tabelle 3-7), wurden 82 µg ¹⁴C-Bisphenol A (äquivalent zu 1,4 MBq) zudosiert. Nach weiteren 30 min wurde der Reaktor mit 100 mg Trockengewicht TTNP3 als aufkonzentrierte Frischkultur, deren Vitalität und Bisphenol A-Abbaufähigkeit zuvor getestet wurden, inokuliert. Diese Inokulation wurde nach 48, 72, 96 und 120 h wiederholt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben des suspendierten Feststoffes, des Permeats und der Absorptionslösungen genommen und mittels Flüssig-Szintillation analysiert.

Die Kontrollversuche zum Bisphenol A-Abbau ohne TTNP3 waren vor den Bioaugmentationsversuchen im gleichen Reaktor durchgeführt worden.

Probenvorbereitung und Aufkonzentrierung durch Festphasenextraktion

Proben des Permeats wurden in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Fraktionssammlers (SuperFrac - Biotech) genommen. Die Probennahmen wurden in Zeitabständen im Bereich von 30–150 Minuten durchgeführt, um eine für die Analytik ausreichende Menge an Radioaktivität je Probe aufzufangen. Für die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analyse wurden Permeatproben mit Hilfe von Festphasen - Kartuschen (C18, 500 mg, Macherey and Nagel) extrahiert. Details zur Festphasenextraktion können dem Anhang entnommen werden. Abhängig vom Grad des Bisphenol A-Abbaus konnten 53 %–

99 % der Radioaktivität durch SPE zurückgehalten werden. Die Verluste hingen wahrscheinlich von der Menge an polaren Metaboliten, z.B. organischen Säuren, ab. Diese wurden vermutlich von der Matrix der C18-Säule nicht zurückgehalten.

Biomassenextraktion

Die Gesamtradioaktivität wurde sowohl in den Feststoff-Proben, als auch in den verbleibenden Pellets gemessen. Die Proben wurden täglich nach einem Extraktionsschema behandelt: Extraktion mittels ddH₂O (1 x 10 ml), anschließend Zentrifugation (4500 x g; 20 min) gefolgt von zwei Extraktionen mit Acetonitril/Wasser (10 ml; 50/50; v/v) und zwei Extraktionen mit Ethyl Acetat (10 ml). Schließlich wurden die verbleibenden Extraktionsrückstände (Pellets) in einem 307 PerkinElmer Sample Oxidizer verbrannt. Während der Verbrennung wurden ¹⁴C-Verbindungen zu ¹⁴CO₂ oxidiert, welches im Kohlenstoffdioxid-Absorptionsmittel (Carbo-Sorb® E) aufgefangen und mit dem Szintillationscocktail (Permafluor E+) vermischt wurde. Es wurde ein Verhältnis von Absorptionsmittel/Szintillationscocktail von 5 ml/15 ml angewendet.

3.4 Kombination Adsorption und poröse Membranen

Da poröse Membranen nicht in der Lage sind, organische Spurenstoffe aufgrund einer Siebwirkung direkt zurückzuhalten, wird der Spurenstoffrückhalt durch Membranverfahren in Kombination mit einer Adsorption an Adsorbentien (Pulveraktivkohle, molekular geprägte Partikel) untersucht. Bei Zugabe von Adsorbentien in den Feedstrom der Membran (Belebtschlamm bei PAK-MBR, KA-Ablauf bei PAK-MF) werden die mit den Spurenstoffen beladenen Adsorbentien von der Membran sicher zurückgehalten und gelangen nicht ins Gewässer. Wenn das Membranverfahren einem Adsorptionsverfahren vorgeschaltet ist (GAK-Filter), erhöht sich die Standzeit und Betriebssicherheit des Festbettfilters durch das feststofffreie Rohwasser.

3.4.1 PAK-MBR

Die Kombination aus Pulveraktivkohleadsorption und MBR wurde an zwei Anlagen unterschiedlicher Größe untersucht. Im Pilot-Maßstab fanden Untersuchungen an einem MBR mit 0,6 m³ Reaktorvolumen auf dem GKW Kaarst-Nordkanal statt. Im halbtechnischen Maßstab wurde das Verfahren auf der Kläranlage Seelscheid an einem MBR mit 49 m³ Reaktorvolumen untersucht.

Als Adsorptionsmittel kam Pulveraktivkohle der Firma Donau Carbon vom Typ Carbopal AP zum Einsatz (siehe Tabelle 3-8). Da diese auf dem Rohstoff Braunkohle basiert, besitzt sie einen größeren Anteil an Makroporen, als bspw. Aktivkohlen auf Basis von Steinkohle. Dies hat sich für die Adsorption aus Abwässern in Laborversuchen der AVT als vorteilhaft erwiesen (ARGE, 2011; BORNEMANN et al., 2012). Darüber hinaus werden aufgrund der

geringeren Materialhärte weniger abrasive Eigenschaften erwartet, was Membranschädigungen vermeiden soll.

Tabelle 3-8: Typische Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohle Donau Carbon Carbopal AP (Herstellerangaben)

Innere Oberfläche	Iodzahl	Kornverteilung	Ausgangsmaterial
1.300 m ² /g	1.200 mg/g	70 % < 40 µm	Braunkohle

Die PAK-Zugabe erfolgte in Form einer Suspension, die per Membranpumpe in den MBR dosiert wurde. Die PAK-Suspension wurde in den Membrantank dosiert, um durch die dortige Belüftung eine intensive Vermischung mit dem Belebtschlamm zu gewährleisten. Das Ansetzen der PAK-Suspension erfolgte mit Leitungswasser sowie einer vorangefeuchteten PAK mit einem Wassergehalt von 50 %. Bei vollkommen wasserfreier Aktivkohle wäre die Handhabung durch massive Staubentwicklung erschwert gewesen. Zusätzlich wurde durch die Voranfeuchtung die Benetzung der Aktivkohleporen mit Wasser erleichtert, was für die Adsorptionseigenschaften von Vorteil ist.

Bei der Versuchsdurchführung ist zu beachten, dass die PAK-Ausgangskonzentration im Belebtschlamm zu Versuchsbeginn bei 0 mg/l liegt. Mit Beginn der PAK-Dosierung nimmt die Konzentration so lange zu, bis sich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem die mit dem Zulauf eingetragene PAK-Fracht der mit dem Überschussschlamm abgezogenen PAK-Fracht entspricht. Die Gleichgewichtskonzentration ist proportional zur Zulaufkonzentration sowie vom Schlammalter abhängig. Formel 1 ergibt für die Versuchseinstellungen der in Tabelle 3-9 beschriebenen Versuchsphase K7 den in Bild 3-7 dargestellten Verlauf der PAK-Konzentration im Belebtschlamm. In diesem Fall wird die PAK-Gleichgewichtskonzentration im Belebtschlamm nach > 4 Monaten erreicht.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{V}_{ein}}{V_R} \cdot c_{ein} - \frac{\dot{V}_{aus}}{V_R} \cdot c \quad \text{Formel 1}$$

\dot{V}_{ein} = Zulaufvolumenstrom [l/h]

\dot{V}_{aus} = Überschussschlammabzug [l/h]

V_R = Reaktor- bzw. Belebtschlammvolumen [l]

c_{ein} = PAK-Konzentration im Zulauf [g/l]

c = PAK-Konzentration im Belebtschlamm [g/l] Startwert = 0 g/l

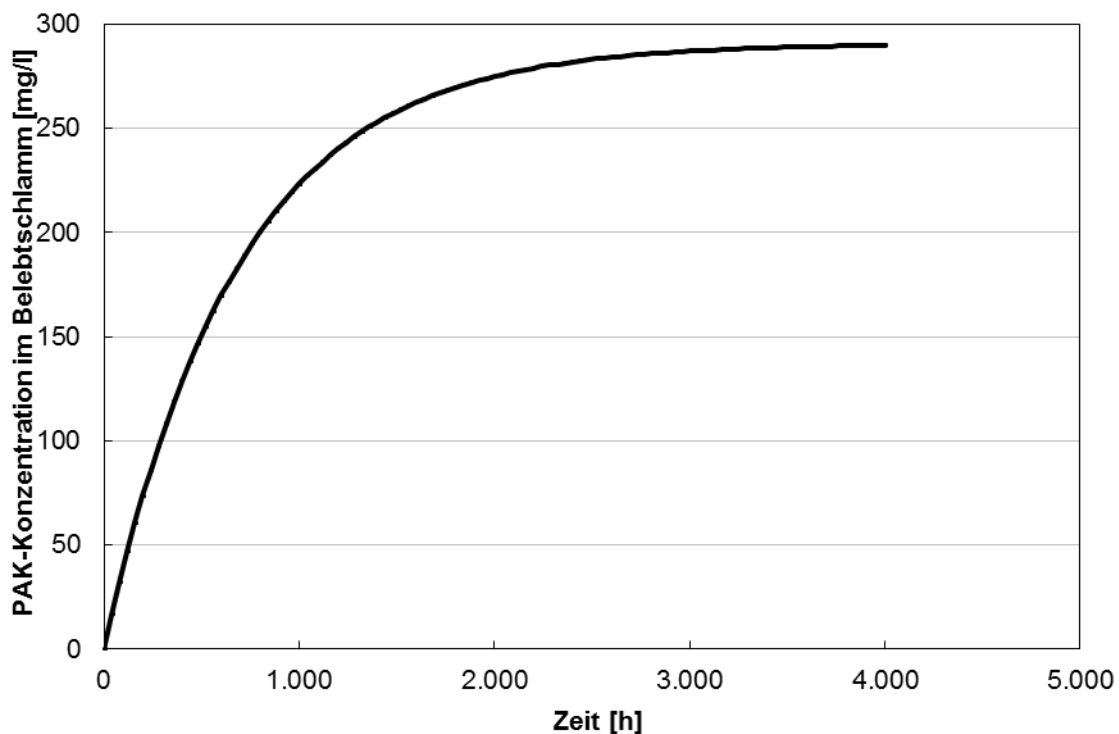


Bild 3-7: Verlauf der PAK-Konzentration im Belebtschlamm bei Einstellungen für Versuchsphase K7 in Kaarst

Kaarst-Nordkanal

Versuchsanlage

Standort der Versuchsanlage ist das GWK Kaarst-Nordkanal des Erftverbands, dessen Einzugsgebiet im Mischsystem entwässert wird. Mit einer Anschlussgröße von 80.000 EW handelt es sich um die größte kommunale Membranbelebungsanlage Deutschlands. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Bild 3-8 dargestellt. Der Versuchs-MBR wurde mit einem Teilstrom des Zulaufs zur Biologie des GWK Kaarst-Nordkanal betrieben. Die Entnahme des Teilstroms erfolgte nach der Zugabe von Fällungsmittel für die Phosphatelimination. Der MBR-Zulauf gelangte zunächst in den Denitrifikationstank, durchlief den belüfteten Nitrifikationstank und wurde aus dem folgenden Ausgleichstank in die Membrankammer gepumpt. Das gesamte Tankvolumen betrug ca. $0,6 \text{ m}^3$. Die Membrankammer verfügte über drei getrennt zu betreibende Membranbündel (Koch Membrane Systems, Membranmaterial PES, $0,05 \mu\text{m}$ Porengröße, je $1,7 \text{ m}^2$ Membranfläche). Es wurde jeweils nur ein Bündel betrieben während die anderen beiden Bündel pausierten. So konnte bei zu hohem Transmembrandruck das filtrierende Bündel außer Betrieb genommen und auf ein entspanntes Bündel umgeschaltet werden. Ziel dieser Betriebsweise war ein unterbrechungsfreier Betrieb ohne Membranreinigungen. Eine Ausnahme bildete Versuchsphase K5 (siehe Tabelle 3-9), in der der MBR mit zwei Membranbündeln betrieben wurde, was auch an der höheren

Schlammbelastung zu erkennen ist. Die Zulaufsteuerung erfolgte über eine Niveaumessung im Ausgleichstank. Die folgenden Betriebsparameter wurden kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet: Filtrations- und Rückspülflüsse, TS-Gehalt (Infrarot-Streulichtsonde), Temperatur, Füllstand im Ausgleichstank, Rezirkulationsvolumenstrom und Transmembrandruck. Das eingestellte Schlammalter betrug ca. 25 Tage.

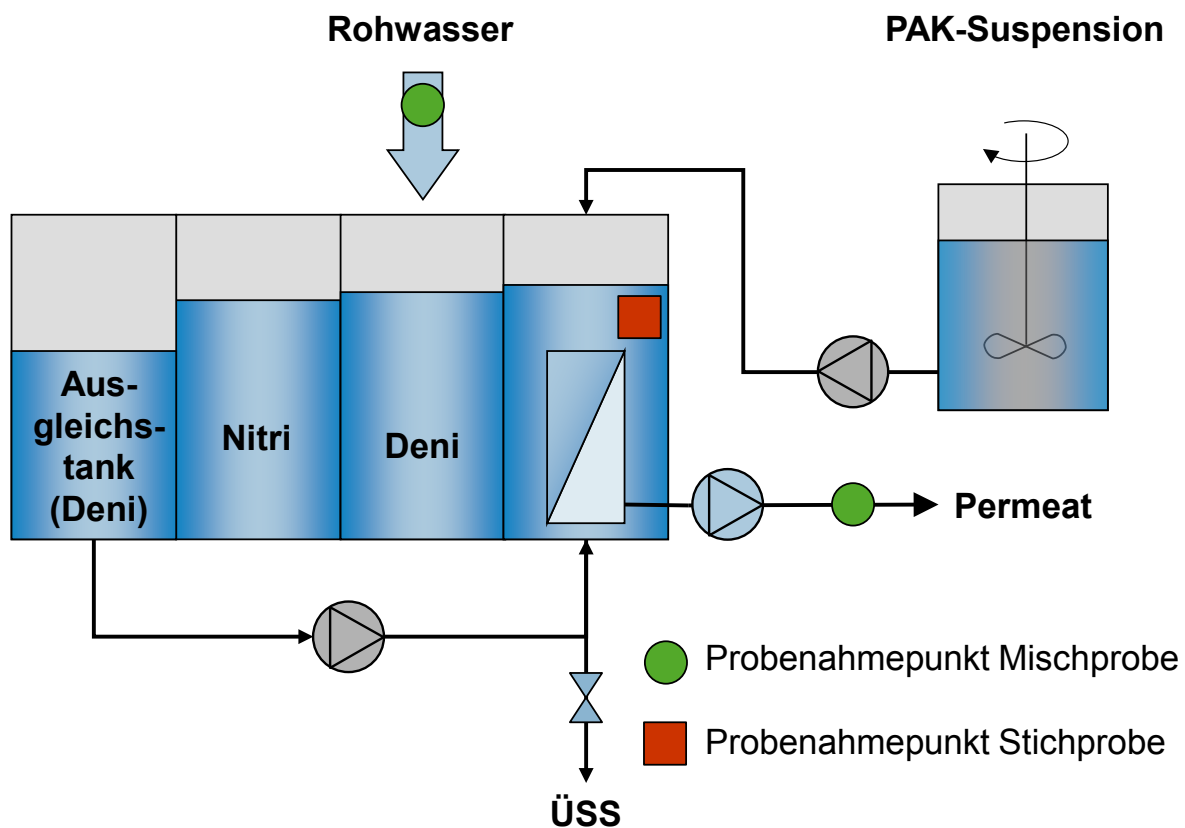


Bild 3-8: Fließbild der Versuchsanlage für PAK-MBR-Versuche in Kaarst-Nordkanal

Probenahmen

An den in Bild 3-8 dargestellten Probenahmeorten wurden wöchentlich 24-Stunden-Mischproben des Rohwassers und des Permeats sowie Stichproben des Belebtschlammes genommen. Zusätzlich erfolgten gelegentliche Probenahmen aus dem Ablauf des GWK Kaarst-Nordkanal. Bei den Probenahmen handelt es sich um zeitproportionale Proben, die aufgrund der konstanten Volumenströme mit mengenproportionalen Proben gleichgesetzt werden können. Um korrespondierende Zu- und Ablaufproben zu erhalten, wurde in Vorversuchen ermittelt, dass innerhalb einer Stunde eine vollständige Vermischung des Zulaufs mit dem MBR-Belebtschlamm erfolgt. Diese Zeitdifferenz wurde bei der Probenahme berücksichtigt. Bei den vergleichenden Probenahmen am GWK Kaarst-Nordkanal konnte die

Verweilzeit im MBR aus logistischen Gründen nicht berücksichtigt werden. Die Permeatprobenahme erfolgte hier parallel zur Zulaufprobenahme.

Versuchsprogramm

Eine Übersicht über die einzelnen Versuchsphasen ist in Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10 dargestellt.

Zu Versuchsbeginn wurde der MBR mit Belebtschlamm aus dem GWK Kaarst-Nordkanal befüllt und ohne PAK-Dosierung in Betrieb genommen (Versuchsphase K1). Der Betrieb ohne PAK-Dosierung diente dazu, Referenzwerte für die Rückhalte von Spurenstoffen unter den gegebenen Rahmenbedingungen zu erhalten und diese mit denjenigen des GWK zu vergleichen.

Zu Beginn der PAK-Dosierung wurde eine Konzentration von 50 mg PAK/l Rohwasser eingestellt (Versuchsphase K2). Diese PAK-Zulaufkonzentration wurde solange beibehalten bis die PAK-Konzentration im Belebtschlamm nahe der rechnerischen Gleichgewichtskonzentration war, die sich bei einer Dosierung von 25 mg PAK/l Rohwasser einstellt. Anschließend wurde die Dosierung in Phase K3 auf eine Konzentration von 25 mg PAK/l Rohwasser umgestellt und für fünf Wochen mit dieser Einstellung betrieben. In der folgenden Versuchsphase K4 wurde der MBR für drei Wochen ohne PAK-Dosierung betrieben, wobei die PAK-Konzentration im Belebtschlamm im Laufe der Zeit abnahm. In Phase K5 wurde der MBR mit frischem Belebtschlamm neu gestartet, wobei durch den Betrieb mit doppelter Permeatproduktion und somit doppeltem MBR-Zulaufvolumenstrom eine höhere Schlammbelastung zu verzeichnen war. Nach einem erneuten Neustart des MBR mit frischem Belebtschlamm aus dem GWK Kaarst-Nordkanal erfolgte eine PAK-Dosierung mit 10 mg/l Rohwasser für sieben Wochen. Hierbei wurde direkt zu Versuchsbeginn die PAK-Endkonzentration im Belebtschlamm von 290 mg/l eingestellt (siehe Bild 3-7).

Tabelle 3-9: Parameter der PAK-MBR-Versuche in Kaarst

Versuchsphase	Dauer [d]	PAK-Konz. im Zulauf [mg/l]	PAK-Konz. im Belebtschlamm ¹ [mg/l]	TS _{BB} ² [g/l]	B _{TS} ² [kgCSB/ (kgTS·d)]	Probenahmen mit Spurenstoffanalysen
K1	122	0	0	9,3	0,057	5
K2	12	50	0–550	7,3	0,065	2
K3	36	25	550–680	8,3	0,101	3
K4	20	0	680–310	8,1	0,121	2
K5	38	0	0	10,3	0,155	3
K6	2	0	0	9,5	0,072	1
K7	49	10	290	8,5	0,076	5

¹ PAK-Konzentrationen sind berechnet. Reale Konzentrationen können abweichen.

² Werte für TS_{BB} und B_{TS} sind Mittelwerte

Tabelle 3-10: Filtrationsparameter der PAK-MBR-Versuche in Kaarst

Versuchsphase	Filtrationsflux [l/(m ² ·h)]	Rückspülflux [l/(m ² ·h)]	Filtrationsdauer [s]	Rückspüldauer [s]	Nettopermeatflux [l/(m ² ·h)]	HRT [h]
K1, K2, K3, K4	20	30	400	30	16,5	21,2
K5	20	30	400	30	16,5	12,2
K6, K7	20	30	400	30	16,5	24,4

Seelscheid

Versuchsanlage

Für die Versuche auf der Kläranlage Seelscheid des Aggerverbands wurde ein Versuchs-MBR genutzt, der über ein Beckenvolumen von 49 m³ verfügt. Das Gesamtvolumen ist in das belüftete Membranbecken und ein vorgeschaltetes Denitrifikationsbecken unterteilt. Die beiden verwendeten Membranmodule MaxFlow U70 der Firma MMF besitzen eine Gesamtmembranfläche von 140 m². Die Membran besteht aus PES und weist eine Trenngrenze von

150 kDa auf. Die Inbetriebnahme erfolgte mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Seelscheid, welche ebenfalls als MBR betrieben wird. Es wurde ein Schlammalter von ca. 93 Tagen eingestellt, um vergleichbare Bedingungen wie auf der Kläranlage zu erreichen. Bei einem konstanten Filtrationsflux von $10,7 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ betrug die Filtrationsdauer 8 Minuten im Wechsel mit 2 Minuten Filtrationspause. Daraus ergab sich eine HRT von 40,8 Stunden. Die Schlammbelastung war mit weniger als $0,04 \text{ kg CSB}_{\text{hom}}/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$ gering.

Probenahmen

Während der Versuche erfolgten wöchentliche Probenahmen von 24-Stunden-Mischproben des MBR-Zulaufs sowie des MBR-Permeats. Es wurde angenommen, dass analog zu den Versuchen in Kaarst im MBR eine rasche Vermischung des Zulaufs mit dem Belebtschlamm stattfindet. Daher erfolgten die Zulauf- und Permeatprobenahmen um eine Stunde versetzt. Zusätzlich wurden Stichproben des Belebtschlammes genommen.

Versuchsprogramm

Bei den PAK-MBR-Versuchen in Seelscheid waren drei Versuchsphasen zu unterscheiden. Zunächst wurde der MBR in einer Referenzphase ohne PAK-Dosierung betrieben (Phase S1 in Tabelle 3-11). Bevor mit der PAK-Dosierung begonnen werden konnte, mussten die Membranmodule aufgrund eines Totschadens ersetzt werden. Nach Neustart des MBR folgte zunächst erneut eine Referenzphase (S2). Abschließend wurde in Versuchsphase S3 mit der PAK-Dosierung begonnen. Die PAK-Konzentration im Belebtschlamm wurde zu Versuchsbeginn bei 0 mg/l belassen. Die Gleichgewichtskonzentration von ca. 550 mg/l würde bei dem hohen Schlammalter von 93 Tagen erst nach über einem Jahr erreicht.

Tabelle 3-11: Parameter der PAK-MBR-Versuche in Seelscheid

Versuchsphase	Dauer [d]	PAK-Konz. im Zulauf [mg/l]	PAK-Konz. im Belebtschlamm [mg/l]	TS _{BB} [g/l]	Probenahmen mit Spurenstoffanalysen
S1	81	0	0	11,7	8
S2	29	0	0	12,6	3
S3	47	10	0–215	11,9	6

¹PAK-Konzentrationen sind berechnet. Reale Konzentrationen können abweichen.

²Werte für TS_{BB} und B_{TS} sind Mittelwerte

Analyseprogramm

Beide Versuchsanlagen wurden während der Versuche wöchentlich beprobt und auf die in Tabelle 3-12 aufgelisteten Parameter analysiert. Zusätzlich erfolgten insgesamt 3 Probenahmen für Vollanalysen auf die in Tabelle 3-2 genannten Spurenstoffe sowie insgesamt 38 Probenahmen zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentrationen von Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol.

Tabelle 3-12: Liste der Analyseparameter für Probenahmen der PAK-MBR-Versuche

Organik	Nährstoffe	Sonstiges
SAK ₄₃₆	NH ₄ ⁺ -N	TR
SAK ₂₅₄	NO ₂ ⁻ -N	TS (Belebtschlamm, Zulauf)
DOC	NO ₃ ⁻ -N	GV (Belebtschlamm)
CSB	TN	Leitfähigkeit
	P _{ges}	pH-Wert

3.4.2 PAK-MF

Pilotanlage

Die Versuche wurden an einer einstraßigen Versuchsanlage mit keramischer Mikrofiltration der Fa. Metawater, Japan in Kombination mit PAK- und Flockungsmitteldosierung durchgeführt.

In die Pilotanlage der Firma Metawater wurde eine keramische Membran der ersten Generation (Bild 3-9) eingesetzt, die in dieser Bauart nur noch in Versuchsanlagen verwendet werden. Für die Umsetzung einer großtechnischen Anlage werden dahingegen Module der 3. Generation verwendet. Aufgrund der Bauart der Membranen lassen sich jedoch die mit Membranen der 1. Generation ermittelten Daten auch auf die größeren Module übertragen. Dies wurde in einem anderen Pilotierungsprojekt, bei dem ein keramisches Modul der 1. Generation parallel zu einem der 3. Generation betrieben wurde, bestätigt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Leistungsfähigkeit des großtechnischen Moduls dem des kleineren Moduls mindestens gleichwertig ist.

Die Membran besteht bei allen Generationen aus Al₂O₃. Die aktive Membranschicht besitzt eine nominale Porengröße von 0,1 µm. Das Versuchsmodul wies bei einer Gesamtfläche von 0,4 m² eine Länge von 1 m auf. Der äußere Durchmesser betrug 30 mm, wobei das Modul 55 Feed-Kanäle enthielt. Der innere Durchmesser der Kanäle beträgt bei allen

Generationen 2,5 mm. Der Betrieb der Membranmodule erfolgte im Dead-End-In/Out-Modus (siehe dazu Bild 3-11), d. h. die Membran wird orthogonal von innen nach außen durchströmt, wobei sich ein zeitlich anwachsender Filterkuchen bildet (RAUTENBACH, 1997).

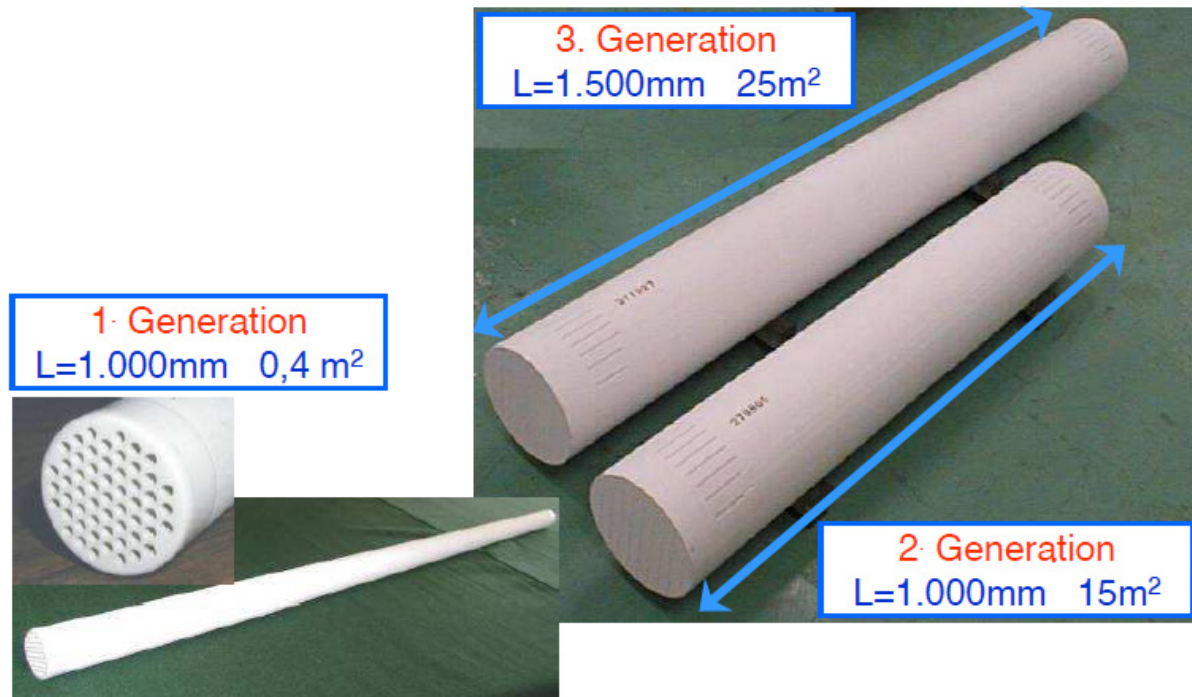


Bild 3-9: Keramikmodule verschiedener Generationen

Die Pilotanlage war in einem Überseecontainer installiert und wurde auf der Kläranlage Moers-Gerdt betrieben. Die Anlage war vollautomatisiert und ausgestattet mit umfangreicher Messtechnik, u. a. pH-Wert, Trübung, Temperatur, Drücke und Volumenströme, die online aufgezeichnet wurden. Mittels einer Tauchpumpe wurde das Rohwasser direkt aus dem Kläranlagenablauf entnommen und der Pilotanlage zugeführt. Das Rohwasser gelangte in einen 20 l fassenden Zulauftank (Bild 3-10). Hier wurden pH-Wert, Trübung und Temperatur gemessen. Eine Kreiselpumpe förderte das Rohwasser zur Membran. Direkt vor dem Saugstutzen der Kreiselpumpe wurden Flockungsmittel und Pulveraktivkohle (PAK Dosierstelle 1) als Suspension kontinuierlich zudosiert. Die Kreiselpumpe sorgte dabei für den notwendigen hohen Energieeintrag zur augenblicklichen Einmischung. Zwischen Kreiselpumpe und Membranmodul befand sich die Flockungsstrecke in Form einer 30 m Schlauchleitung (Schlauchdurchmesser 12 mm) und die Realisierung von bis zu 60 Sekunden Verweilzeit der Pulveraktivkohle. Die Erfahrung hat gezeigt, dass ein Geschwindigkeitsgradient von 100–300 s^{-1} (hier 260 s^{-1}) ausreicht, um die Bildung von Mikroflocken zu fördern, welche gut durch die Membran abfiltrierbar sind. Nach der Flockungsstrecke konnte vergleichend an einer zweiten Dosierstelle (PAK Dosierstelle 2) eine kürzere Verweilzeit von 10 Sekunden

untersucht werden. Dabei unterschied sich Dosierstelle 2 von Dosierstelle 1 auch dahingehend, dass keine Einmischung durch einen zusätzlichen Mischer vorhanden war.

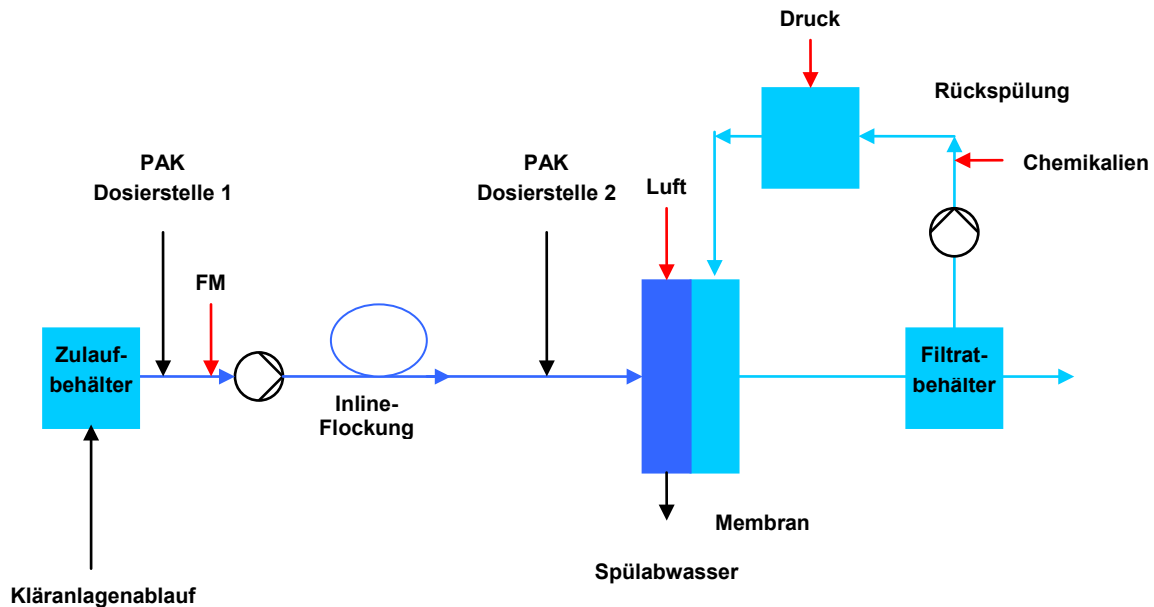


Bild 3-10: Verfahrensschema Pilotanlage

Aufgrund der hohen mechanischen Stabilität erlaubt die Membranfiltration mit Keramikmembranen die Durchführung effektiver Spülungen bei hohen Drücken (5 bar), sowohl mit Wasser als auch mit Luft. Dadurch werden sowohl Membranbeläge entfernt als auch das Verblocken der Membranporen vermindert (siehe Bild 3-11). Der zeitliche Abstand der Spülungen richtet sich nach der Rohwasserqualität und dem eingestellten Flux.

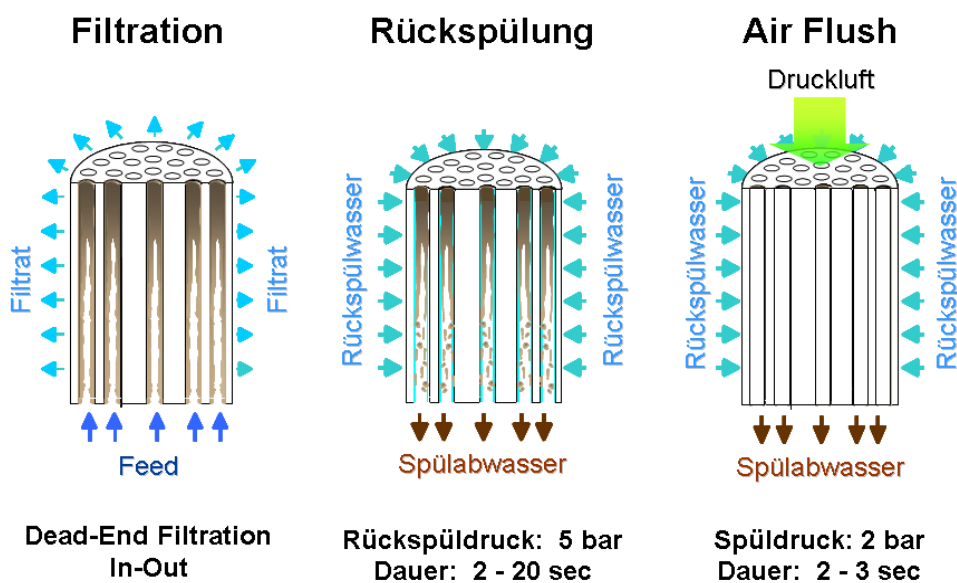


Bild 3-11: Durchführung der Rückspülung mit der keramischen Membran

Die ursprüngliche Permeabilität kann mit einer normalen Rückspülung in den meisten Fällen nicht gänzlich zu 100 % wieder hergestellt werden, da der Rückhalt insbesondere organischer Wasserinhaltsstoffe mechanisch irreversible Permeabilitätseinbußen verursacht. Aus diesem Grund wurde in bestimmten Abständen eine CEB (Chemically Enhanced Backwash) durchgeführt. Dabei wurde vor der Rückspülung in den Rückspülbehälter zusätzlich Schwefelsäure dosiert, bis sich ein pH-Wert von ca. 2 einstellte. Das angesäuerte Filtrat wurde dann bei der CEB in die Membran eingebracht. Hier folgte eine Einwirkzeit von 10 min. Nach der Einwirkzeit wurde die Reinigungslösung komplett ausgespült und ein neuer Filtrationszyklus konnte gestartet werden.

Rohwasser

Die Versuchsanlage wurde Anfang April 2011 auf der Kläranlage der LINEG in Moers-Gerdt in Betrieb genommen. Das Einzugsgebiet der Kläranlage Moers-Gerdt beinhaltet Stadtteile der Städte Moers und Duisburg sowie einige Gewerbegebiete. Die Reinigung des Abwassers erfolgt nach der mechanischen Reinigung mit einer Hochlastbelebung und Zwischenklärung gefolgt von einer Schwachlastbelebung, in der simultan nitrifiziert und denitrifiziert wird. Weiterhin wird hier auch eine Simultanfällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen zur Phosphateliminierung durchgeführt. Den Abschluss bildet die Nachklärung. Die Anlage ist laut Information des Anlagenbetreibers in der derzeitigen Ausbaustufe auf 250.000 EW ausgelegt, von denen zurzeit etwa 190.000 EW bezogen auf die N_{gesamt} -Tagesfracht angeschlossen sind. Der industrielle Anteil des Abwasseranfalls beträgt hierbei ca. 40 %.

Die Wasserqualität des Kläranlagenablaufs bzw. Pilotanlagenzulaufs ist in Bild 3-12 und Bild 3-13 dargestellt. Insgesamt verbesserte sich die Qualität des Kläranlagenablaufes in Bezug auf die Parameter SAK_{254} , TOC, DOC Trübung und CSB im Laufe der Versuchszeit. Der pH-Wert war in dieser Zeit hingegen sehr stabil.

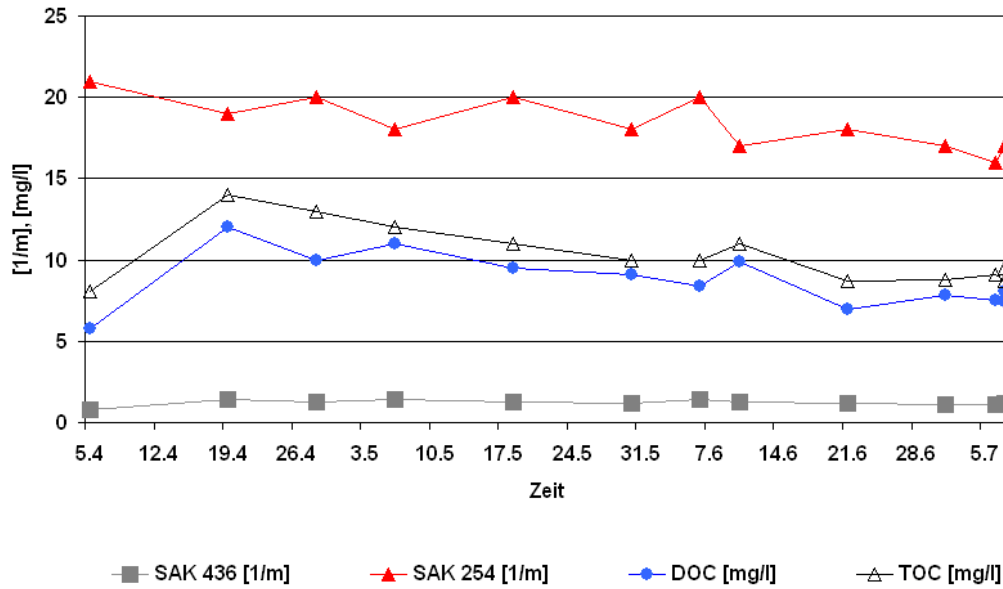


Bild 3-12: Wasserqualität Kläranlagenablauf bzw. Pilotanlagenzulauf (Teil 1)

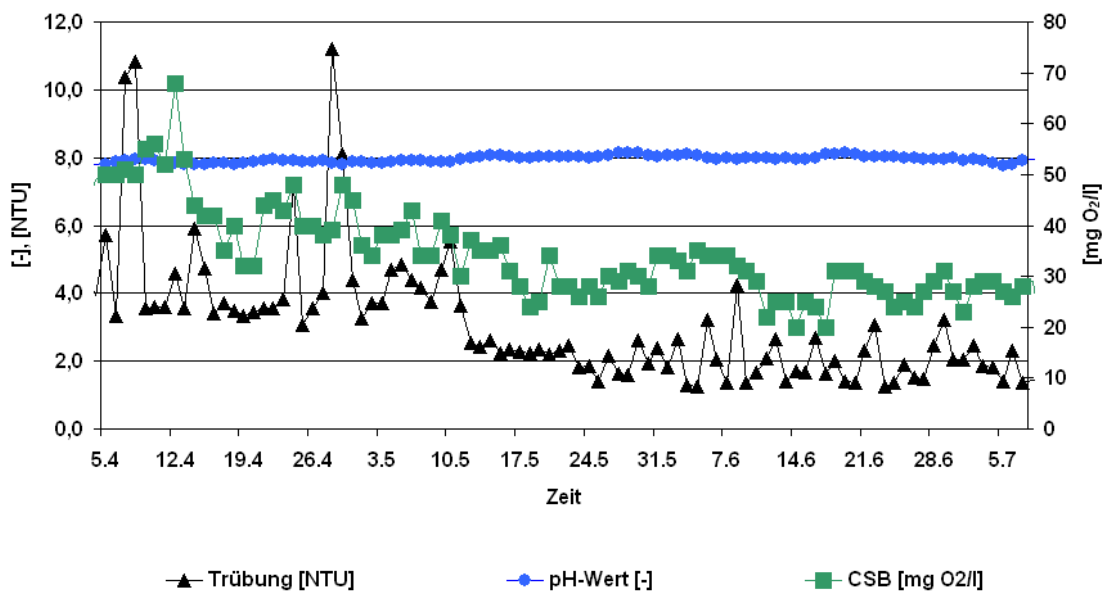


Bild 3-13: Wasserqualität Kläranlagenablauf bzw. Pilotanlagenzulauf (Teil 2)

Versuchsplan

In den ersten vier Wochen des insgesamt 14 Wochen andauernden Versuchsbetriebes wurden geeignete Betriebsbedingungen hinsichtlich Flux, Filtrationszeit, Flockungsmitteldosierung und chemischer Membranreinigung für die Versuchszeit ermittelt (siehe Tabelle 3-13). Der Schwerpunkt dieser Einstellungen lag nicht darin, den Betrieb hinsichtlich Energie- und Chemikalieneinsatz zu optimieren. Vielmehr sollten diese Einstellungen einen

stabilen Betrieb während der nachfolgenden Versuchszeit gewährleisten. In der anschließenden zehnwöchigen Versuchsphase sind diese Parameter dann nicht mehr verändert worden.

Tabelle 3-13: Stabile Bedingungen für die Versuchsdauer

Flux [l/m^2h]	Filtrationszeit [min]	CEB [Anzahl/Tag]	Flockungsmittel [mg Fe/l]	pH-Wert
100	30	6	6	Keine pH-Wert Einstellung

Der Versuchsplan der Hauptuntersuchungen ist in Tabelle 3-14 dargestellt.

Tabelle 3-14: Versuchsplan der PAK-MF-Versuche

Nr.	Zeitraum in Kalenderwochen	Flux [l/m^2h]	FeCl ₃ [mg Fe/l]	PAK	Dosierung	Kontaktzeit [s]	Filtrationszeit [min]
1	KW17	100	6	10 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	60	30
2	KW18	100	6	10 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	10	30
3	KW19	100	6	20 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	10	30
4	KW20	100	6	20 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	60	30
5	KW21	100	6	50 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	10	30
6	KW22	100	6	50 mg/l TYP 1	Kontinuierlich	60	30
7	KW23/24	100	6	50 mg/l TYP 2	Kontinuierlich	10	30
8	KW25	100	6	10 mg/l TYP 2	Kontinuierlich	10	30
9	KW26	100	6	20 mg/l TYP 1	Einmaldosis	60	30
10	KW26	100	6	50 mg/l TYP 1	Einmaldosis	60	30
11	KW27	100	6	50 mg/l TYP 2	Kontinuierlich	60	90

Die Versuche konzentrierten sich darauf, den Einfluss unterschiedlicher Pulveraktivkohlearten (Typ 1 und Typ 2; siehe Kapitel 0) und Pulveraktivkohlekonzentrationen sowie der Kontaktzeit auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe festzustellen. Die Dosierung erfolgte bis auf eine Ausnahme kontinuierlich. Jede Versuchseinstellung wurde für ca. 1 Woche beibehalten.

Pulveraktivkohle, Flockungsmittel und deren Dosierung

Es wurden zwei verschiedene Pulveraktivkohletypen verwendet. Dies waren eine besonders feingemahlene Pulveraktivkohle der Fa. Jacobi (ColorSorb 5000 P PAC-MG) mit einer Korngröße von $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ (Typ 1) sowie die Pulveraktivkohle SAE SUPER der Fa. Norit mit einer Korngröße von $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ (Typ 2), die speziell für die Abwasserreinigung entwickelt wurde und dort auch eingesetzt wird. Die jeweilige Pulveraktivkohlekonzentration wurde regelmäßig durch Probeentnahme aus der Dosierleitung mittels Ermittlung des Trockenrückstandes kontrolliert (Trocknung bei 105°C).

Die Pulveraktivkohle wurde als Suspension mit vollentsalztem Wasser in einem Rührbehälter bereitgestellt. Je nach gewünschter Pulveraktivkohledosiermenge wurde die Konzentration der Suspension so angepasst, dass der Dosier-Volumenstrom immer 400 ml/h betragen konnte. Somit wurden Einflüsse durch unterschiedliche Verdünnungen vermieden. Die Zugabe unterschiedlicher Pulveraktivkohlekonzentrationen sowie -typen wurde zum einen kontinuierlich mit 10 oder 60 Sekunden (Dosierstelle 1 und 2) Verweilzeit durchgeführt (Versuchsnummer 1 bis 8 und 11) und zum anderen als einmaliger Dosierstoß (Versuchsnummer 9 und 10; siehe Tabelle 3-14) zu Beginn eines Filtrationsintervalls.

Als Flockungsmittel kam Eisenchlorid zum Einsatz. Der pH-Wert wurde für den Flockungsprozess nicht eingestellt.

Analyseprogramm

Neben den Standardparametern DOC, TOC, Trübung, SAK_{436} und SAK_{254} wurden nach einem Screening des Kläranlagenablaufes ausgewählte Spurenstoffe in das Untersuchungsprogramm aufgenommen:

- Antiepileptika (Carbamazepin CBZ),
- Analgetika (Diclofenac DCF, Ibuprofen IBU, Naproxen NAP),
- Betablocker (Metoprolol MET, Atenolol ATEN),
- Antibiotika (Sulfamethoxazol SMX),
- Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure DIATR, Iopromid IOP),
- Industriechemikalien (Bisphenol A BPA),
- Komplexbildner (EDTA) und
- Ritalinsäure (RA), ein Metabolit des im Körper abgebauten Medikaments Ritalin[®], das z.B. bei Hyperaktivitätsstörung verabreicht wird.

Die weiteren Leitparameter der Gruppe der PFT und der Röntgenkontrastmittel (siehe Tabelle 3-2) wurden nicht in ausreichend hohen Konzentrationen im Zulauf gefunden, so

dass auf die Aufnahme dieser Substanzgruppen in das Analyseprogramm verzichtet wurde. Als weiterer Parameter wurde hingegen die Ritalinsäure aufgenommen. Jeweils zum Ende einer Versuchseinstellung (siehe Tabelle 3-14) wurden Mischproben eines Filtrationsintervalls aus Anlagenzulauf und Filtrat entnommen, um die entsprechenden Spurenstoffrückhalte sowie die Standardparameter zu bestimmen.

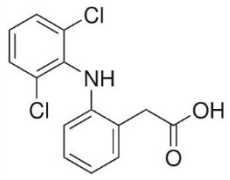
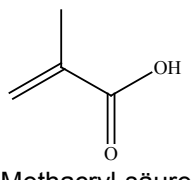
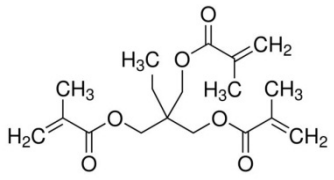
3.4.3 Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Untersuchungen mit molekular geprägten Polymeren (MIPs) durchgeführt. Die verwendeten MIPs wurden an der FHNW hergestellt, wobei in der Literatur beschriebene Herstellungsmethoden und Materialien aus Studien mit den gleichen oder anderen Zielsubstanzen angewendet wurden (vgl. SUN et al., 2008; VALTCHEV et al., 2009; XIAO und SHAHGALDIAN, 2009). Zielmoleküle zur Erzeugung der Prägungen waren Diclofenac und Sulfamethoxazol. Für die beiden MIP-Arten wurden zwei unterschiedliche Herstellungsprozesse verwendet.

Herstellung von MIPs für Diclofenac mittels Fällungspolymerisation

Für die Suspensionsversuche zur spezifischen Adsorption von Diclofenac wurden die MIPs und NIPs (nicht geprägte Polymere bzw. non-imprinted polymers) mit Hilfe der Fällungspolymerisation synthetisiert. Mit dieser Methode wurden an der FHNW in einem vorhergehenden Projekt MIPs für Levofloxacin (LVF) hergestellt, welches sich anschließend aus einer wässrigen Phase abtrennen ließ (XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009).

Tabelle 3-15: Verwendete Stoffe zur Herstellung von Diclofenac-MIPs

Stoff	Molekulargewicht [g/mol]	Stoff	Molekulargewicht [g/mol]
 Diclofenac (DCF)	296,15	 Methacryl-säure (MAA)	86,09
 Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM)	130,10		

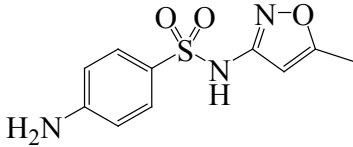
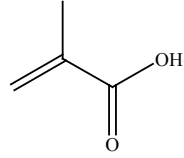
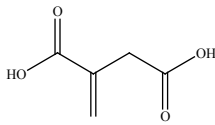
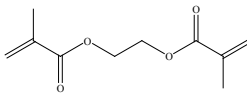
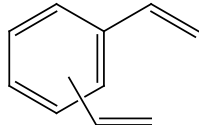
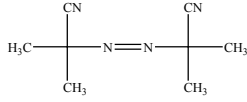
Bei der Herstellung der MIPs mit Fällungspolymerisation wurde das Monomer Methacrylsäure (MAA) mit Hilfe des Vernetzungsmittels Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM) unter Anwesenheit des Zielmoleküls Diclofenac polymerisiert (siehe auch Tabelle 3-15). Als Referenz wurden ebenfalls NIPs unter Abwesenheit eines Zielmoleküls im gleichen Herstellungsverfahren produziert. Die MIPs wurden mit Lösungsmittel (Methanol, Essigsäure und Acetonitril) mehrere Male ausgewaschen, bis die Zielsubstanz durch HPLC-Messungen im gebrauchten Lösungsmittel nicht mehr nachweisbar war. Das Produkt ist ein weißes, feines Pulver, welches nach der Herstellung unter Vakuumbedingungen gelagert wurde, um die Wasseraufnahme aus der Luft vor der Dosierung weitestgehend zu verhindern. Auf ähnliche Weise hergestellte Partikel hatten eine Partikelgröße von $< 1 \mu\text{m}$ (vgl. XIAO und SHAHGALDIAN, 2009). Die Partikelgröße der hier verwendeten Partikel wurde nicht bestimmt.

Herstellung MIPs für Sulfamethoxazol mittels Massepolymerisation

Die Methode wurde von anderen Forschergruppen erfolgreich angewendet und ist durch VALTCHEV et al. (2009) beschrieben.

Für die Herstellung der MIPs mit dem Zielmolekül Sulfamethoxazol wurden 253 mg (1 mmol) Sulfamethoxazol mit 172 mg (2 mmol) des funktionalen Monomers MAA und 130 mg (1 mmol) des funktionalen Monomers Itaconsäure (ITA) in einem Glasgefäß gemischt und 12 ml Dimethylformamid (DMF) hinzugegeben (siehe auch Tabelle 3-4). Im Folgenden wurden 3,964 g (20 mmol) des Vernetzungsmittels Ethylenglycol-Dimethacrylat (EGDMA), 2,604 g (20 mmol) des Vernetzungsmittels Divinylbenzol und 50 mg des Initiators Azobis(isobutyronitril) (AIBN) hinzugefügt. Die Lösung wurde im Ultraschallbad behandelt und für 15 Minuten mit Stickstoff begast. Die Probe wurde in Stickstoffatmosphäre verschlossen und bei 60°C für 24 Stunden gelagert. Als Referenz wurde ein NIP unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne die Anwesenheit des Zielmoleküls hergestellt.

Tabelle 3-16: Verwendete Stoffe bei der Herstellung der Sulfamethoxazol MIPs

Stoff	Molekulargewicht [g/mol]	Stoff	Molekulargewicht [g/mol]
 Sulfamethoxazol (SMX)	253,28	 Methacrylsäure (MAA)	86,09
 Itaconsäure (ITA)	130,10	 Ethylenglycol Dimethacrylat (EGDMA)	198,22
 Divinylbenzol (DVB)	130,19	 AIBN	164,21

Die MIP- und NIP-Monolithen wurden in einer Kugelmühle bei einer Schüttelfrequenz von 20 s^{-1} für 5 Minuten gemahlen. Anschließend wurde das Pulver mit Aceton durch eine Siebkolonne fraktioniert. Die Fraktion mit Korngrößen $< 40 \mu\text{m}$ wurde mit einer Lösung von Methanol/Essigsäure (9:1, v/v) vermischt und im Ultraschallbad 15 Minuten behandelt. Danach wurde die Suspension zentrifugiert und der Lösemittelüberstand entfernt. Dieser Schritt wurde sechs Mal wiederholt wonach bei einer Untersuchung des Überstandes auf Rückstände des Zielmoleküls mit HPLC-UV nichts mehr nachzuweisen war.

Suspensionstests

Mit den so hergestellten MIPs wurden Adsorptionstests für die Zielmoleküle Diclofenac und Sulfamethoxazol wie im Folgenden beschrieben durchgeführt. Die Adsorptionsversuche wurden sowohl für die MIPs als auch für die NIPs in Batch-Tests durchgeführt, wobei die Adsorption bei verschiedenen Konzentrationen an MIPs bzw. NIPs ermittelt wurde.

Suspensionstest mit Diclofenac-MIPs

Zunächst wurden von den MIPs und NIPs Stammsuspensionen von 1 g/l in ddH_2O und dem Kläranlagenablauf der ARA Birs bereit. In 4 ml Glasgefäße werden $25 \mu\text{l}$ einer ^{14}C -

Diclofenac Stammlösung vorgelegt. Dazu werden aus den Stammsuspensionen (Diclofenac-MIP und Diclofenac-NIP), nach adäquater Verdünnung, 2 ml hinzupipettiert und so Versuchsansätze der Konzentrationen (0,1; 1; 10; 100; 250; 500 mg/l Polymerpartikel) hergestellt. Alle Ansätze enthielten somit die Testsubstanz Diclofenac in einer Endkonzentration von 6 µg/l.

Die Versuche wurden für jede der Polymerpartikelkonzentrationen in zwei Parallelansätzen durchgeführt. Die Testsuspensionen wurden für eine Stunde kontinuierlich gemischt. Eine Probe (200 µl) der durchmischten Suspension wurde entnommen und im LSC vermessen. Die restliche Suspension wurde zentrifugiert (21'500 g für 10 Minuten) und 200 µl des Überstands ebenfalls mittels LSC (Tri-Carb 2800TR; PerkinElmer, Schweiz) auf den Gehalt an radioaktivem Diclofenac vermessen. Aus praktischen Gründen konnten keine Proben der kleinen Pellets genommen werden.

Das Vorgehen bei den Untersuchungen ist in Bild 3-14 dargestellt.

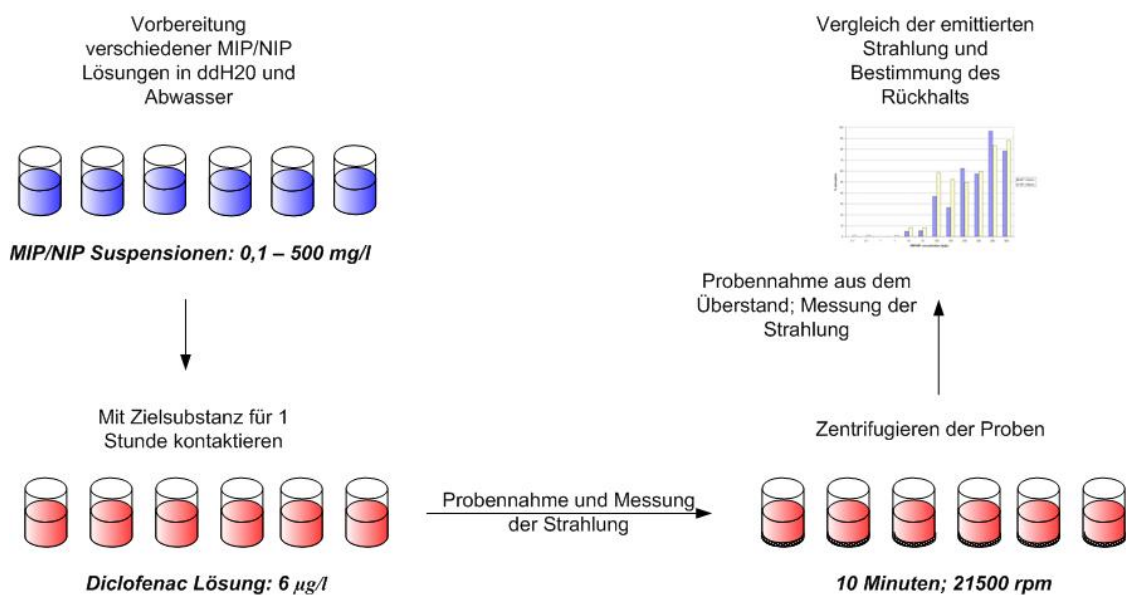


Bild 3-14: Schematische Darstellung der Suspensionstest

Die Adsorptionstests mit Diclofenac wurden bei unterschiedlichen pH-Werten (pH 7 und pH 4) durchgeführt, da für die Herstellung des MIP Diclofenac als freie Säure verwendet wurde, das für die Untersuchungen angewendete Diclofenac jedoch als Diclofenac-Salz dosiert wurde, welches in der Flüssigphase bei unterschiedlichen pH-Werten auch als freie Säure vorliegen kann.

Um einen Eindruck von dem Anteil an Diclofenac, der bei verschiedenen pH-Werten als Säure vorliegt, zu vermitteln, ist das Dissoziationsverhalten von Diclofenac in Wasser nach der Formel:

$$pH = pKa + \log\left(\frac{\% \text{ Dissoziiert}}{\% \text{ Säure}}\right)$$

in Bild 3-15 grafisch dargestellt:

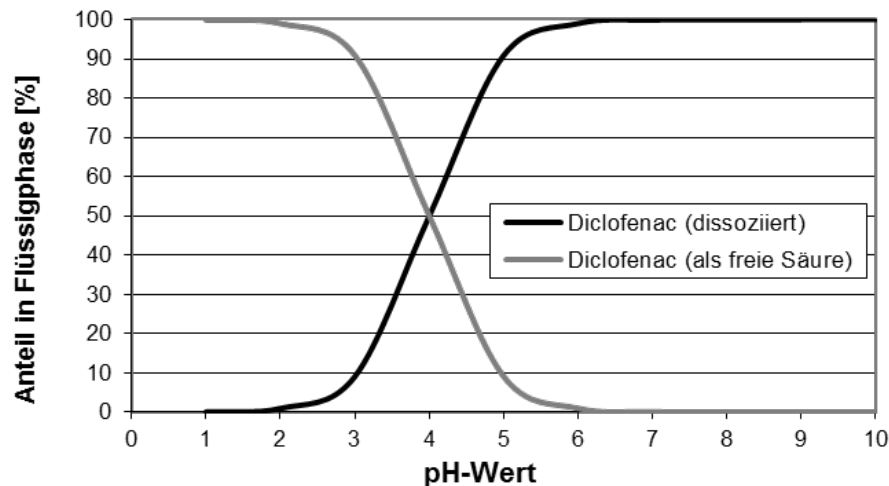


Bild 3-15: Dissoziationsverlauf von Diclofenac

Suspensionstest mit Sulfamethoxazol-MIPs

Analog zur Versuchsdurchführung der Adsorptionstests für die Diclofenac-MIPs wurden Versuche mit Sulfamethoxazol-MIPs durchgeführt mit den im Folgenden genannten Abweichungen.

In ein 4 ml-Glasgefäß werden 12 µl einer ¹⁴C-Sulfamethoxazol Stammlösung mit 16,6 µM in Methanol gegeben und das Methanol anschließend verdunstet. In das Gefäß wird 2 ml der MIP oder NIP Suspension mit einer Konzentration von 10, 100, 250, 500, oder 2.000 mg/l in ddH₂O oder MBR-Permeat gegeben¹. Die Suspension wird für zwei Stunden gemischt und eine Probe von 0,2 ml wird für die LSC-Analyse genommen (Tri-Carb 2800TR; PerkinElmer, Schweiz). Die Suspension wird des Weiteren für 15 Minuten bei 21'500 g zentrifugiert und eine Probe des Überstandes wird ebenfalls für die Analyse mit dem LSC genommen.

¹ Der MBR, dessen Permeat für die Tests verwendet wurde, ist ein MBR im Labormaßstab und wurde mit Belebtschlamm der ARA Birsfelden (Basel, Schweiz) angefahren und für den Zeitraum von zwölf Monaten mit einem synthetischen Zulauf nach DIN ISO 11733 betrieben (vgl. 3.3.2). Des Weiteren wurde dem Zulauf des MBR Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol zudosiert. Die Abbauraten des MBR hinsichtlich Sulfamethoxazol betrug ca. 60%.

Tabelle 3-17: Versuchsbedingungen der Suspensionstests

	Diclofenac-MIPs und Diclofenac-NIPs	Sulfamethoxazol-MIPs und Sulfamethoxazol-NIPs
MIP Herstellung	Fällungspolymerisation	Massenpolymerisation
Partikelgröße(n)	Nicht bestimmt	< 40 µm
MIPs bzw. NIPs Konzentrationen [mg/l]	0,1; 1; 10; 100; 250; 500	10, 100, 250, 500, 2.000
Parallelen je Konzentration	2	1
pH-Wert	pH 7 und pH 4	pH 7
Suspensionsmedium	Ablauf KA ddH ₂ O	Permeat Labor-MBR ddH ₂ O
Konzentration Testsubstanz	6 µg/l	25 µg/l

4 Ergebnisdarstellung

4.1 Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

4.1.1 Direkte Nanofiltration

Rückhalte

Wie aufgrund der Membrantrenngrenze der verwendeten Nanofiltrationsmembran zu erwarten war, konnten bei der Spurenstoffvollanalyse in Versuchsphase A1 größtenteils Rückhalte von > 90 % beobachtet werden. PFOA und PFOS lagen in Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze vor. Auffällig sind die negativen Rückhalte von Benzotriazol (BTA), Bisphenol A (BPA) und EDTA. Eventuell sind diese auf Verunreinigungen während oder nach der einmaligen Probenahme zurückzuführen, zumal aufgrund von Literaturwerten höhere Eliminationen zu erwarten waren. KIMURA et al. (2003) ermittelten in Laborversuchen für zwei andere NF/UF-Membranen Bisphenol A-Membranrückhalte zwischen 45 % und 99 % wobei Diclofenac mit denselben Membranen zu 93 % bis 95 % zurückgehalten wurde. BERG et al. (1997) konnten für sieben verschiedene Nanofiltrationsmembranen EDTA-Rückhalte zwischen 77 % und 96 % feststellen.

Tabelle 4-1: Anlagentrückhalte, Feed- und Permeatkonzentrationen für direkte Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Amidotrizoesäure	Bisphenol A	PFOS	PFOA	TCPP	EDTA
Rückhalt [%]	98,7	99,2	96,8	>98,2	-6,3	>99,7	-19,9	n.b.	>50	92,3	-71,1
Feed [µg/l]	1,02	0,72	0,85	0,28	0,94	7,75	2,49	<0,01	0,02	1,87	4,91
Permeat [µg/l]	0,013	0,006	0,027	<0,005	0,995	<0,020	2,981	<0,010	<0,010	0,143	8,430

ca. 75 % Ausbeute, 12 l/(m²·h), Versuchsphase A1, n = 1, n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentration bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag

Im Versuchsverlauf trat starkes Membranfouling auf, weshalb in Versuchsphase A2 mit geringerem Filtrationsfluss und geringerer Ausbeute weitergearbeitet wurde, um den Anstieg des Transmembrandrucks zu begrenzen (siehe Bild 4-2). Bei insgesamt fünf Probenahmen in dieser Versuchsphase wurden für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol

annähernd identische Anlagenrückhalte gemessen wie in Versuchsphase A1 (siehe Tabelle 4-2). Benzotriazol dagegen wurde stärker zurückgehalten als zuvor. Dennoch ist dieser Spurenstoff auch mit der verwendeten dichten NF-Membran nur in geringem Umfang zurückzuhalten und somit für dieses Verfahren als eine problematische Substanz zu betrachten. Dies wird auch durch andere Untersuchungen bestätigt. So ermittelten Joss et al. (2011) mit dem gleichen Membrantyp ähnliche Rückhalte für Benzotriazol.

Bei der Berechnung des Anlagenrückhalts wird die Permeatkonzentration auf die Zulaufkonzentration bezogen, wogegen für den Membranrückhalt die tatsächlich vor der Membran anstehende Konzentration des Konzentrats verwendet wird. Da die Konzentratkonzentration im Regelfall höher ist als die Zulaufkonzentration, ist der Membranrückhalt auch höher als der Anlagenrückhalt. Für den Anlagenrückhalt ist die Permeatausbeute von Bedeutung. Je höher diese ist, desto stärker wird das Konzentrat aufkonzentriert. Die Folge sind höhere Permeatkonzentrationen und somit niedrigere Anlagenrückhalte. Dieser Effekt war beim Vergleich der Anlagenrückhalte in Versuchsphase A2 (45 % Permeatausbeute) mit den Anlagenrückhalten in Versuchsphase A4 (> 80 % Permeatausbeute) zu beobachten.

Tabelle 4-2: Mittelwerte für Membran- und Anlagenrückhalte sowie Permeatkonzentrationen der direkten Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
Anlagenrückhalt A2 [%]	98,8	> 99,3	99,0	22,9
Anlagenrückhalt A4 [%]	97,2	> 98,4	> 97,8	17,4
Membranrückhalt A2 [%]	99,4	> 99,7	99,5	50,1
Membranrückhalt A4 [%]	99,2	> 99,3	> 99,4	42,8
Permeatkonz. A2 [$\mu\text{g/l}$]	0,010	< 0,008	0,004	4,027
Permeatkonz. A4 [$\mu\text{g/l}$]	0,022	< 0,009	< 0,005	2,546

Versuchseinstellungen der Versuchsphasen A2 und A4 siehe Bild 4-2, n = 2 in Phase A2, n = 3 in Phase A4

Die über alle Versuchsphasen gemittelten Anlagenrückhalte für Standardparameter sind in Bild 4-1 zu sehen. Auffällig sind die für eine Nanofiltration ungewöhnlich hohen Rückhalte von NH_4^+ -N, NO_3^- -N, P_{gesamt} und Chlorid. Diese charakterisieren die verwendete Membran als Übergang zwischen Nanofiltrations- und Umkehrosomosemembran.

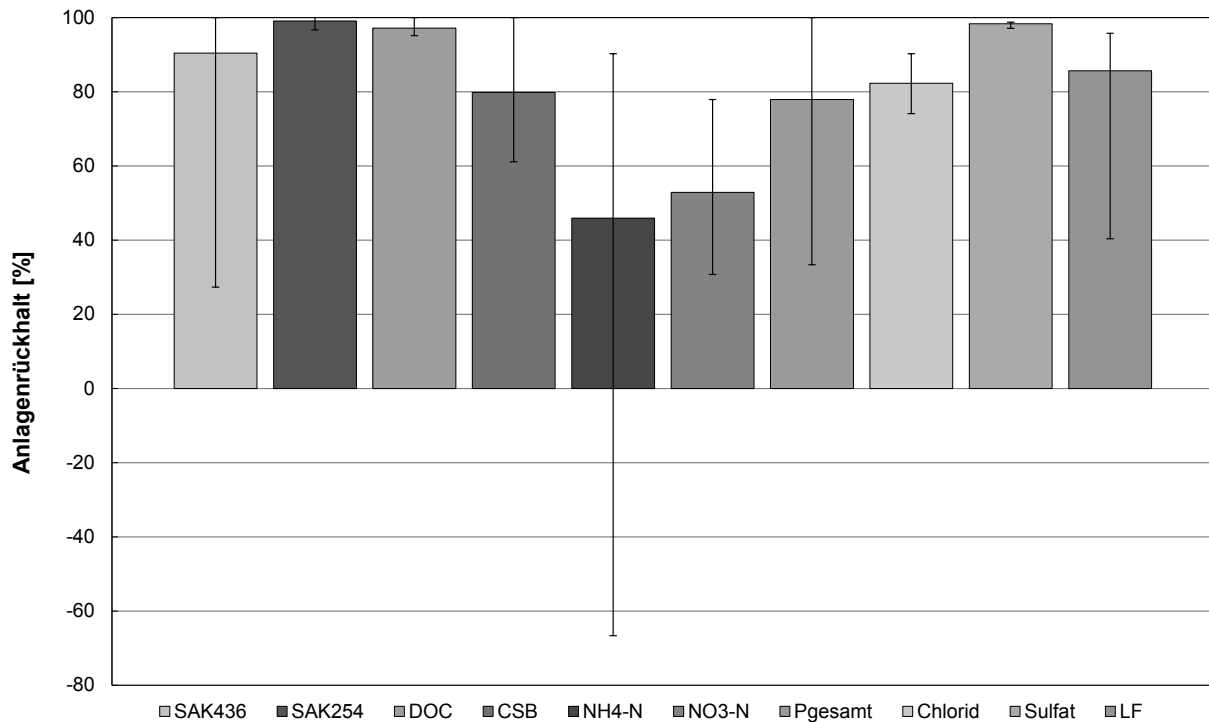


Bild 4-1: Anlagenrückhalte für Standardparameter

Membranbetrieb

Um dem Permeabilitätsverlust im Versuchsverlauf entgegenzuwirken, wurden drei Membranreinigungen durchgeführt. Bei den ersten beiden Reinigungen zum Ende der Versuchsphase A1 und zu Beginn der Versuchsphase A2 kamen enzymatisch aktive, oxidierende, saure und alkalische Reinigungsmittel zum Einsatz. Wie in Bild 4-2 zu sehen ist, hatten diese Membranreinigungen jedoch keinen nennenswerten Permeabilitätsgewinn zur Folge. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit reduziertem Permeatflux fortgesetzt. Eine weitere Membranreinigung wurde zu Beginn der Versuchsphase A4 vorgenommen. Bei dieser Membranreinigung wurde Natriumlaurylsulfat (SDS für engl. sodium dodecyl sulfate) in einer Konzentration von 10 mmol/l bei pH=11 verwendet. SDS ist ein anionisches Tensid mit proteindenaturierender Wirkung, das besonders geeignet ist Biofouling zu bekämpfen (ANG et al., 2006). Während der Reinigung war eine deutliche Verfärbung der Reinigungslösung zu beobachten, die von kleinflockigen Verunreinigungen herrührte. Dabei handelte es sich vermutlich um Feinsuspensa aus dem NF-Zulauf, die nicht von dem 100 µm-Vorfilter zurückgehalten wurden. Trotz dieses augenscheinlichen Reinigungserfolgs konnte die Membranpermeabilität mit dieser Reinigung ebenfalls nicht verbessert werden, wie am Verlauf der Permeabilitätskurve in Bild 4-2 zu sehen ist.

Wie an der teilweise ansteigenden Permeabilitätskurve in den Phasen A2 und A4 zu sehen ist, kann das untersuchte Nanofiltrationsmodul nachhaltig bei einem Permeatflux von

mindestens $5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Ausbeute von 50 % betrieben werden. Diese sehr konservativen Betriebsbedingungen sind in Beziehung auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens jedoch von erheblichem Nachteil.

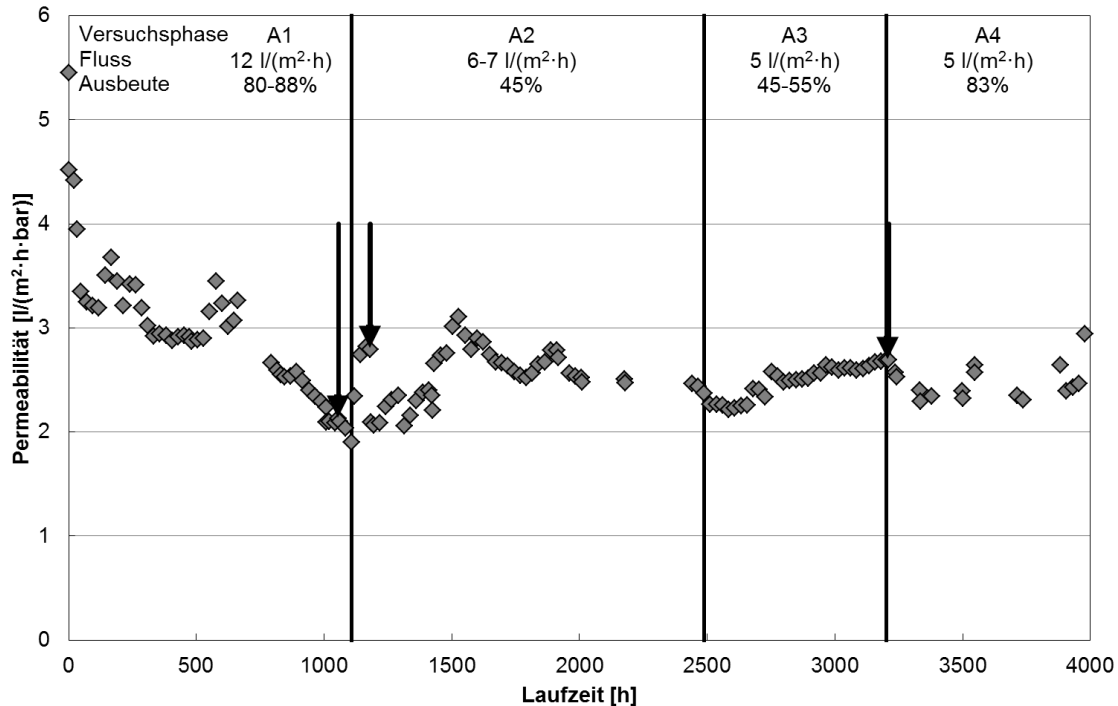


Bild 4-2: Permeabilitätsverlauf (nicht temperaturkorrigiert) während direkter Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers, Pfeile markieren Membranreinigungen

4.1.2 MBR-NF

Rückhalte

Die Membranrückhalte für Spurenstoffe zeigten ähnliche Werte wie die Versuche zur direkten Nanofiltration. In Tabelle 4-3 sind die Konzentrat- und Permeatkonzentrationen sowie die Membranrückhalte dargestellt. Die Feedkonzentrationen können nicht direkt für die Berechnung des Anlagenrückhalts verwendet werden, da es sich hierbei um 24-Stunden-Mischproben des MBR-Permeats handelt, während bei den NF-Versuchen Stichproben genommen werden mussten.

Tabelle 4-3: Mittelwerte für Membranrückhalte sowie Konzentrat- und Permeatkonzentrationen der Nanofiltration des Permeats der MBR-Pilotanlage (GKW Kaarst-Nordkanal)

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
Membranrückhalt [%]	96,7	98,9	97,3	21,6
Feedkonz. [ng/l]	0,147	0,915	0,155	1,701
Konzentratkonz. [ng/l]	0,317	2,032	0,363	2,089
Permeatkonz. [ng/l]	0,011	0,023	0,009	1,658

ca. 50 % Ausbeute, ca. 2,6 l/(m²·h), n = 3, Feedkonzentrationen sind Richtwerte

Die teilweise deutlich niedrigeren Feedkonzentrationen können einerseits auf die unterschiedlichen Anlagenstandorte zurückzuführen sein, lassen sich andererseits aber auch damit erklären, dass die Versuche während einer Zudosierung von PAK in den MBR durchgeführt wurden. Trotz der niedrigeren Membranrückhalte wird bestätigt, dass Benzotriazol durch Nanofiltration nur schlecht zurückgehalten wird während Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol soweit zurückgehalten werden, dass die Permeatkonzentrationen sicher unter dem häufig als Grenzwert diskutierten Orientierungswert von 100 ng/l liegen.

Membranbetrieb

Die Versuche zur Nanofiltration von MBR-Permeat wurden über einen Zeitraum von ca. sechs Wochen durchgeführt. Es wurde mit einer geringen Ausbeute von 50 %, einem sehr geringen Permeatflux von 2,6 l/(m²·h) und einem diskontinuierlichen Betrieb gearbeitet, der Ruhephasen von ca. zwei Stunden zwischen Filtrationsphasen beinhaltete. Daher war während der Versuchsdauer keine nennenswerte Zunahme der transmembranen Druckdifferenz zu beobachten, wie Bild 4-3 zu entnehmen ist. Bei dem TMP-Wert von 0,3 bar handelt es sich um einen Ausreißer mit unbekannter Ursache.

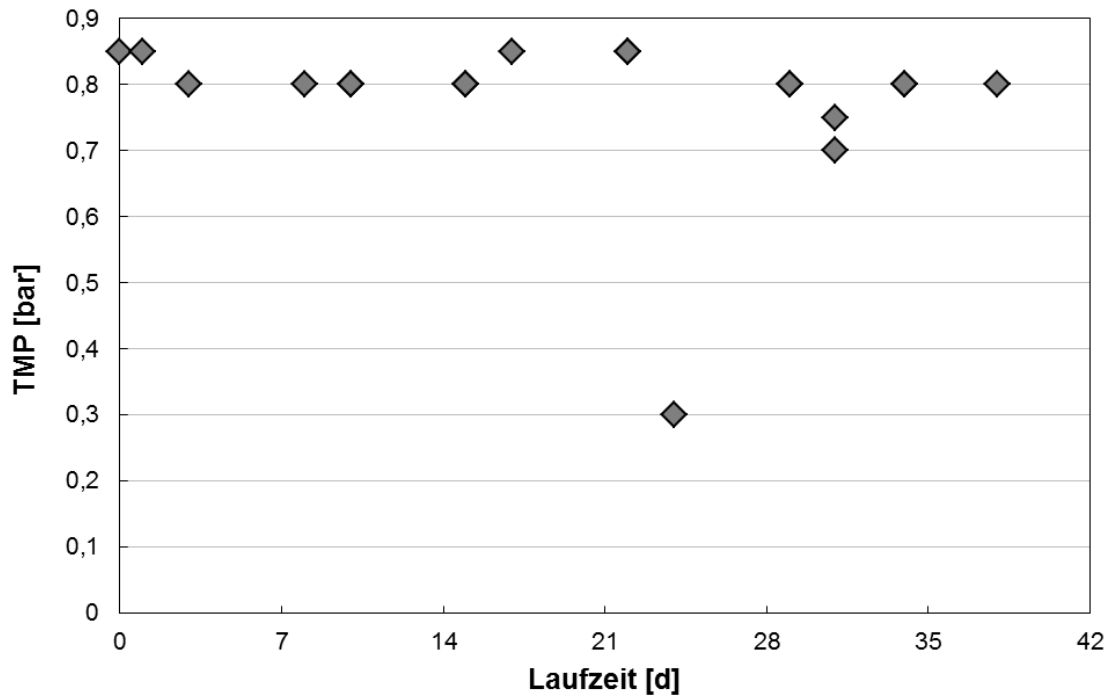


Bild 4-3: Verlauf der transmembranen Druckdifferenz für die NF während der MBR-NF-Versuche (Ausbeute 50 %, ca. 2,6 l/(m²·h))

4.2 Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen

4.2.1 Prozessoptimierung MBR

Orientierende Analyseergebnisse

Erste orientierende Spurenstoff-Analyseergebnisse für das Filtrat der Straße 1 sind exemplarisch in Bild 4-4 dargestellt. Zusätzlich wurden den aktuellen Messdaten Untersuchungsergebnisse aus dem F+E-Vorhaben „Untersuchungen zum Membransystem der Firma A3 als Membranbelebungsverfahren auf der KA Xanten-Vynen der LINEG im technischen Maßstab, Teil 3: Begleitendes Untersuchungsprogramm, AZ IV-9-042 1A7 0020“ aus dem Jahr 2009 gegenübergestellt (siehe MUNLV, 2009).

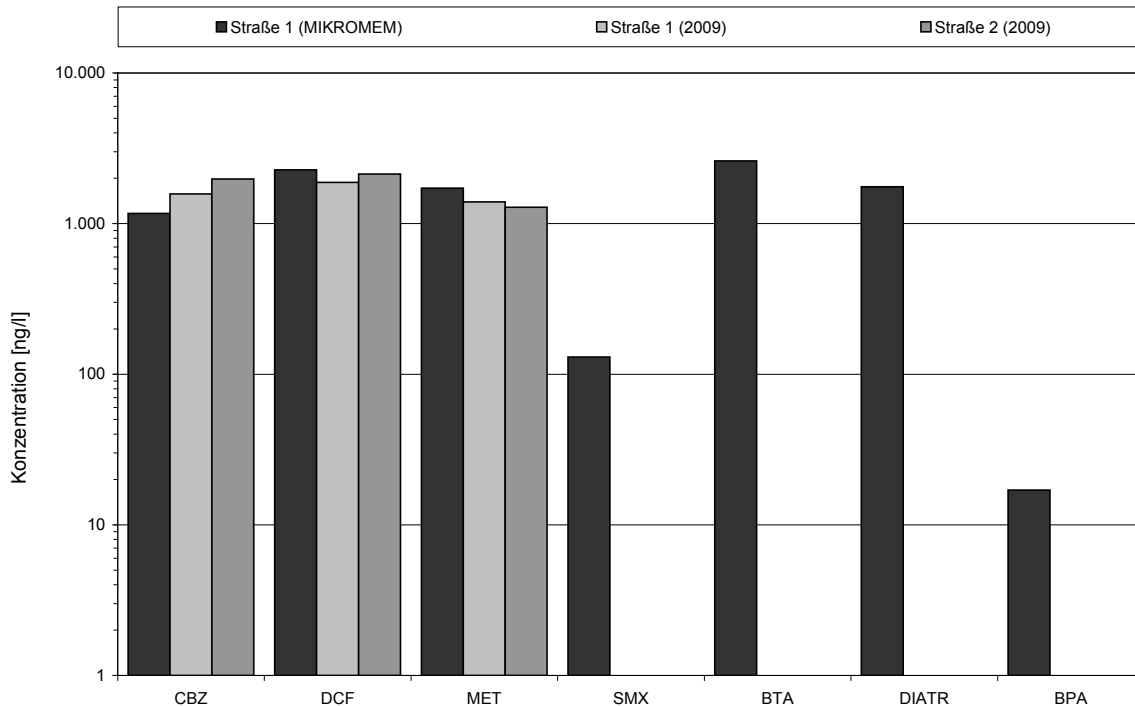


Bild 4-4: Filtratanalyse MBR Xanten-Vynen (aktuelle Untersuchungen und Vergleichswerte aus 2009)

Bedingt durch die Struktur des Einzugsgebietes der Kläranlage Xanten-Vynen können die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol als repräsentative organische Spurenstoffe eingestuft werden, da diese stets im Ablauf des MBR nachgewiesen werden konnten.

Ergebnisse der Versuchsphase 1

Zulaufsituation

Im Mittel betrug der tägliche Zulaufvolumenstrom zum MBR in Versuchsphase 1 ca. 245 m³/d. Neben der Analyse der Spurenstoffkonzentrationen erfolgte die Ermittlung von Standardparametern auf Basis der 24-Stunden-Mischproben (Tabelle 4-4). Der CSB_{hom} lag im Mittel bei 466 mg CSB_{hom}/l.

Tabelle 4-4: Konzentrationen und Frachten im Zulauf zum MBR (24-Stunden-Mischproben zwischen dem 19.10.2011 und dem 04.11.2011, n = 3)

pH-Wert	CSB _{hom}		TOC		N _{org.}		NH ₄ -N	
	mg/l	kg/d	mg/l	kg/d	mg/l	kg/d	mg/l	kg/d
8,2	466	149	152	50	23	7,4	46	14,9

Versuchsbedingungen

Der ersten Beprobung am 19.10.2011 ging eine externe Membranreinigung (11.10.2011 bis 14.10.2011) voraus. Hierdurch konnte die Permeabilität von im Mittel 35 l/(m²·h·bar) auf 99 l/(m²·h·bar) in Straße 1 bzw. von im Mittel 64 l/(m²·h·bar) auf 113 l/(m²·h·bar) in Straße 2 erhöht werden. Der mittlere TMP in Straße 1 betrug vor der externen Reinigung 148 mbar bei einem Fluss von 3,8 m³/h auf. Der Zustand von Straße 2 war etwas besser bei einem mittleren TMP von 134 mbar bei einem Fluss von 4,2 m³/h. Nach Abschluss der externen Reinigung am 14.10.2011 betrug der mittlere TMP in Straße 1 100 mbar bei einem mittleren Fluss von 6,3 m³/h; Straße 2 wies einen mittleren TMP von 93 mbar bei einem Fluss von 6,7 m³/h auf.

Die membranspezifischen Leistungsparameter hinsichtlich der Filtrationsleistung und des TMP beider Straßen zum Zeitraum der Beprobung der Versuchsphase 1 sind in Bild 4-5 dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung des Flusses und des TMP sowie zur Glättung von Ausreißern wird zusätzlich zu den 30-Minuten-Mittelwerten der gleitende Durchschnitt über diese (Intervall = 24 h) dargestellt.

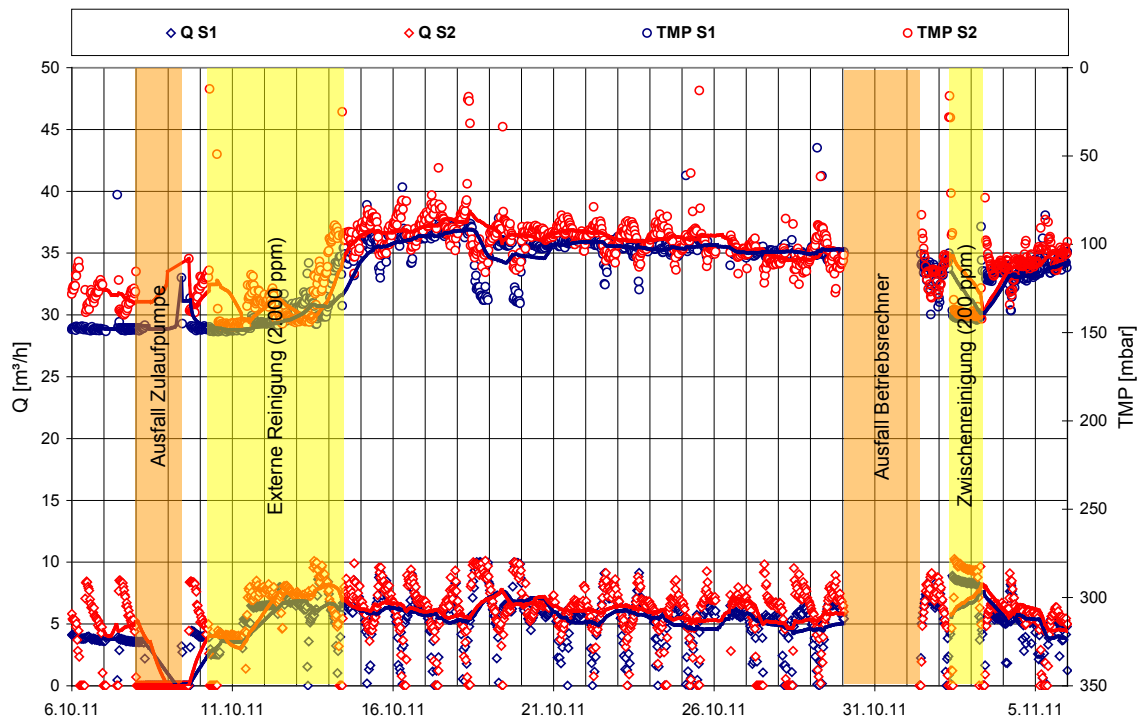


Bild 4-5: Fluss und TMP in Versuchsphase 1

Die Voreinstellung einer identischen Taktung des Zulaufschiebers führt i.d.R. zu einer gleichmäßigen Aufteilung des Abwasservolumenstroms. Aufgrund einer schlechteren Permeabilität in Straße 1 wurde bei Beschickung von Straße 1 zeitweise der maximale Füllstand erreicht, weshalb der Zulaufschieber automatisch vorzeitig auf Straße 2 wechselte. Daher behandelte Straße 2 geringfügig mehr Abwasser als Straße 1. Innerhalb der Versuchsphase 1 betrug die HRT in beiden Straßen im Mittel ca. 19 h. Die Schlammbelastung in Straße 1 ($TS_{S1} = 16 \text{ g/l}$) betrug $0,022 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$, das rechnerische Schlammalter 45 Tage. In Straße 2 ($TS_{S2} = 8 \text{ g/l}$) ergab sich die Schlammbelastung zu $0,045 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$ und ein rechnerisches Schlammalter von 34 Tagen.

Spurestoffanalysen

Die Bestimmungsgrenze der untersuchten organischen Spurenstoffe betrug 10 ng/l , für EDTA abweichend 100 ng/l . Für die Stoffe Sulfamethoxazol, Bisphenol A, PFOA und EDTA konnten in Straße 1 (geringe Schlammbelastung, hohes Schlammalter) geringfügig niedrigere Ablaufkonzentrationen analysiert werden als in Straße 2. Bei Sulfamethoxazol und EDTA ist der Unterschied zwischen beiden Ablaufwerten am deutlichsten. Sulfamethoxazol konnte in Straße 1 zu $43,1 \%$ und in Straße 2 zu $26,5 \%$ (vgl. Tabelle 4-5) eliminiert werden. EDTA wurde in Straße 1 zu $21,8 \%$ bzw. $5,5 \%$ in Straße 2 eliminiert. Die vergleichsweise hohe Elimination in Straße 1 stellt einen Widerspruch zu den Angaben der Literatur dar, da EDTA generell als nicht biologisch abbaubar gilt (BERNHARD et al., 2006; DE WEVER et al.,

2007; KNEPPER et al., 2005). KALUZA et al. (1998) konnten bei speziellem Industrieabwasser eine Elimination von im Mittel 76 % EDTA feststellen, jedoch lag der Stoff in sehr hohen Konzentrationen von im Mittel 23,8 mg/l vor.

Carbamazepin wird in MBR und kommunalen Kläranlagen kaum abgebaut (RADJENović et al., 2009; REIF et al., 2008; ZÜHLKE, 2004). In Versuchsphase 1 wurden sogar höhere Konzentrationen im Ablauf beider Straßen als im Zulauf ermittelt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von MUNLV (2009) und BEIER et al. (2010). Nach ZÜHLKE et al. (2004) und PINNEKAMP et al. (2009) könnte dieser Effekt auf der Rückbildung des Carbamazepins aus reversiblen Konjugaten basieren.

Diclofenac gilt als schwer abbaubar (IVASHECHKIN, 2006) und wird auch bei hohen Schlammaltern nicht (REIF et al., 2008) oder nur in geringem Umfang abgebaut. Innerhalb der aktuellen Untersuchungen konnte keine Elimination ermittelt werden.

Die Eliminationsgrade von Metoprolol betragen 7,5 % bzw. 7,4 %. Diese Ergebnisse decken sich mit den Angaben in der Literatur (LEE et al., 2007; PAXÉUS, 2004). Die unterschiedliche Betriebsweise der beiden Membranstraßen hatte keine Auswirkungen auf die Elimination des Stoffes. Gleiches gilt auch für Benzotriazol. Die Eliminationsleistung unterschied sich mit rund 5,7 % in Straße 1 bzw. rund 6,9 % in Straße 2 nicht signifikant.

Bisphenol A gilt als biologisch gut bis sehr gut abbaubar (GEHRING, 2004). Innerhalb der Untersuchungen konnte es von im Mittel 102 ng/l, mit Ausnahme einer Probe ($c_{\text{BPA,S2}} = 23 \text{ ng/l}$), stets bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert werden.

Die Stoffe Amidotrizoesäure sowie Ritalinsäure lagen im Zu- und Ablauf bei allen drei Beprobungen kontinuierlich unterhalb der Bestimmungsgrenze. Hinsichtlich des Stoffes Amidotrizoesäure stellt dies einen Widerspruch zu den Ergebnissen der orientierenden Untersuchungen (vgl. Bild 4-4) dar, in denen eine Konzentration von 1.760 ng/l Amidotrizoesäure im Filtrat ermittelt wurde. Dieser Widerspruch könnte zum Teil darin begründet liegen, dass die orientierenden Untersuchungen auf Basis einer Stichprobe durchgeführt wurden. Ein Tagesgang der Konzentrationen an Amidotrizoesäure ist nicht auszuschließen, denn die Verabreichung findet i.d.R. morgens/vormittags statt und die Ausscheidung erfolgt innerhalb weniger Stunden (aufgrund ausschließlich oraler sowie rektaler Verabreichung und einer nur geringen Resorption aus Magen und Darm größtenteils fäkal (ca. 97 %)) (ROTE LISTE®, 2008). Ein Verdünnungseffekt durch die 24-Stunden-Mischproben der aktuellen Untersuchungen ist daher möglich. Ob tatsächlich ein Tagesgang der Amidotrizoesäure-Konzentrationen auch im Ablauf des MBR festzustellen ist, oder sich der Verdünnungseffekt im MBR stärker auswirkt, könnte durch Tagesganglinien mit Mischproben geringerer Stundenspanne ermittelt werden.

Verglichen mit den ermittelten Amidotrizoesäure-Konzentrationen von 7.750 ng/l im Ablauf NK der KA Soers (vgl. Kap. 4.1.1), ist die in der Stichprobe ermittelte Konzentration von 1.760 ng/l als gering einzustufen. Ein Großteil der Patienten, denen Amidotrizoesäure verabreicht wird, befindet sich in stationärer Behandlung und scheidet dieses somit noch im Krankenhaus aus (innerhalb 24 h zu 91,1 % \pm 6,8 % (VON BRUCHHAUSEN et al., 1998)). Da im Einzugsgebiet der Kläranlage Xanten-Vynen kein Krankenhaus liegt, sind keine Einträge aus Krankenhausabwasser zu erwarten. Es ist bekannt, dass die Konzentrationen von RKM im Abwasser über den Wochengang variieren. In der Regel sind die Konzentrationen im Ablauf von KA montags am geringsten (JEKEL, 2006). Da die Beprobung jedoch an drei unterschiedlichen Werktagen durchgeführt wurde, wird diese Erklärung als Ursache für die Konzentrationen von Amidotrizoesäure unterhalb der Bestimmungsgrenze ausgeschlossen.

Die Konzentrationen von PFOA und PFOS im Zulauf lagen meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Lediglich in einem Fall wurde PFOA in einer Konzentration von 20 ng/l und PFOS in einer Konzentration von 15 ng/l im Zulauf nachgewiesen. Die höheren Ablaufkonzentrationen für PFOA in Straße 2 (22 ng/l) und PFOS in Straße 1 (28 ng/l) liegen vermutlich in der analytischen Messunsicherheit begründet.

TCPP gilt ebenfalls als schwer abbaubar (BERNHARD et al., 2006) und konnte im MBR nicht eliminiert werden. Die Ablaufkonzentrationen lagen über den Zulaufkonzentrationen. Bernhard et al. (2006) konnten in ihren Untersuchungen Eliminationen zwischen 0 % und 25 % im MBR bzw. 0 % und 35 % in einer konventionellen Kläranlage ermitteln. Daraus lässt sich schließen, dass ein erhöhtes Schlammalter im MBR keinen positiven Effekt auf die Elimination der Substanz hat.

In Bild 4-6 sind die Analyseergebnisse der Versuchsphase 1 (Mittelwerte) dargestellt.

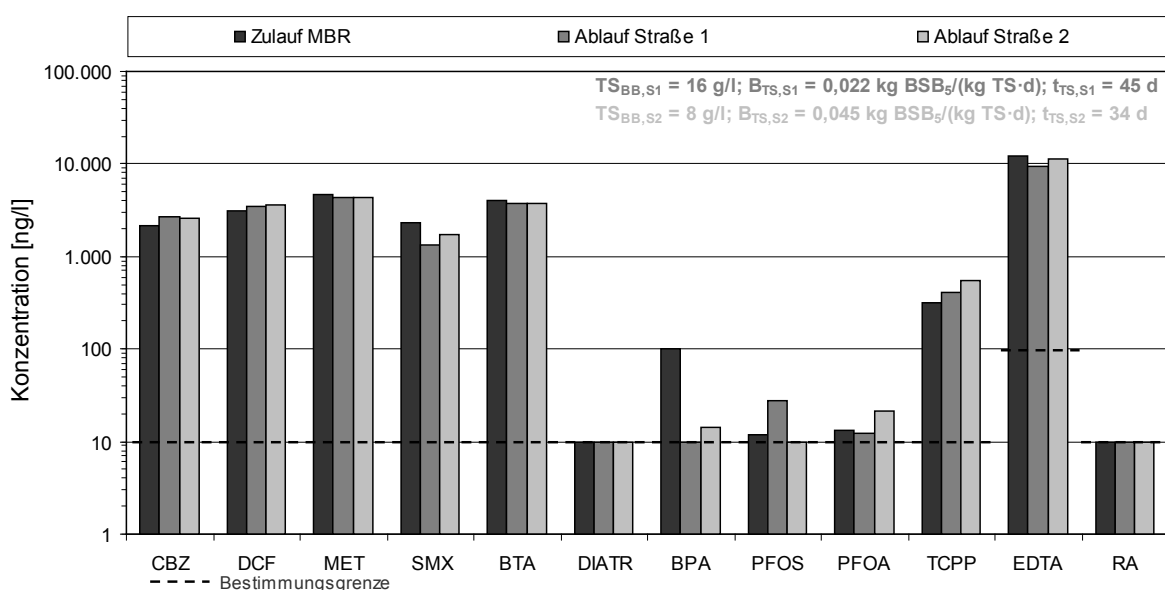


Bild 4-6: Analyseergebnisse der Versuchsphase 1, n = 3

Tabelle 4-5 stellt die Mittelwerte der ermittelten Eliminationsgrade zusammenfassend dar.

Tabelle 4-5: Elimination während der Versuchsphase 1, n = 3

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Amidotrizoessäure	Bisphenol A	PFOS	PFOA	TCPP	EDTA	Ritalinsäure
Elimination Straße 1 [%]	-23,9	-9,5	7,5	43,1	5,7	n.b.	> 90,2	-138,7	7,2	-28,7	21,8	n.b.
Elimination Straße 2 [%]	-16,5	-14,1	7,4	26,5	6,9	n.b.	86,1	> 15,0	-61,3	-77,7	5,5	n.b.

n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentrationen bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen

Sorption an den belebten Schlamm

Die Sorption von Spurenstoffen an den belebten Schlamm ist stark substanzabhängig. Während sie als ein wesentlicher Eliminationsmechanismus für unpolare Substanzen gilt, spielt sie für polare Substanzen eine eher untergeordnete Rolle (SEDLAK UND PINKSTON, 2001; FAHLENKAMP ET AL., 2008).

Zur Ermittlung der Bedeutung des Eliminationsmechanismus der Adsorption für die untersuchten Spurenstoffe erfolgte für einige Stoffe parallel zur Untersuchung der Spurenstoffkonzentrationen in der flüssigen Phase eine Untersuchung der belebten Schlämme.

In Tabelle 4-6 sind die im belebten Schlamm ermittelten Konzentrationen der betrachteten Spurenstoffe im Vergleich zu Angaben aus der Literatur dargestellt.

Die Untersuchungen des belebten Schlammes zeigen, dass der Eliminationsmechanismus durch Sorption für die untersuchten organischen Spurenstoffe eine eher untergeordnete Bedeutung zugesprochen werden kann. Aufgrund der geringen substanzspezifischen Sorptionskoeffizienten von $K_d < 0,5 \text{ l} \cdot \text{g}^{-1}$ (vgl. Tabelle 2-3) war dies zu erwarten.

Die ermittelten Konzentrationen von Diclofenac und Sulfamethoxazol liegen im Bereich der Literaturspannweite. Carbamazepin lag in Konzentrationen von 519–1.149 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS im belebten Schlamm vor und damit oberhalb der Literaturspannweite. Die Stoffe Amidotrizoessäure und Ritalinsäure lagen bereits im Zulauf zum MBR in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vor und konnten auch im belebten Schlamm nicht wiedergefunden werden.

Bei Vergleich der Konzentrationen im belebten Schlamm der beiden MBR-Straßen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Straßen zu verzeichnen.

Tabelle 4-6: Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im belebten Schlamm, n = 2

Substanz	Konzentrationsbereiche [µg/kg TS]		Konzentrationsbereiche (Literaturdaten) [µg/kg TS]		Literatur
	Schlamm aus MBR Xanten, Straße 1*	Schlamm aus MBR Xanten, Straße 2*	Schlamm aus konv. Behandlung	Schlamm aus MBR- Behandlung	
Carbamazepin	519–1.149	548–1.034	10–300	20–140	BEIER (2010) CHENXI et al. (2008) CARBALLA et al. (2008) KINNEY et al. (2006) MUNLV (2003)
Diclofenac	212–392	167–288	20–400	40–400	BEIER (2010) CARBALLA et al. (2008) KIMURA et al. (2007) TERNES et al. (2005) MUNLV (2003)
Metoprolol	67–86	76–101	k.A.	k.A.	k.A.
Sulfamethoxazol	66–79	62	18–113	k.A.	GÖBEL et al. (2005)
Benzotriazol	301–445	309–486	k.A.	k.A.	k.A.
Amidotrizoessäure	< BG	< BG	k.A.	k.A.	k.A.
Bisphenol A	66–95	62	k.A.	k.A.	k.A.
Ritalinsäure	< BG	< BG	k.A.	k.A.	k.A.

* TS_{BB,S1} = 16 g/l; TS_{BB,S2} = 8 g/l, k.A.: keine Angabe

Stickstoffbelastungen

Die tägliche Frachtbelastung während des Betrachtungszeitraums vom 11.10.2011 bis zum 17.11.2011 lag im Mittel je Straße bei rund 6 kg NH₄-N/d bei mittleren Zulaufkonzentrationen von 50,74 mg NH₄-N/l. Beide Straßen haben eine sehr gute Nitrifikationsleistung erreicht. Die Ablaufkonzentrationen lagen in Straße 1 im Mittel bei 0,38 mg NH₄-N/l und in Straße 2 bei < 0,14 mg NH₄-N/l. Für Straße 1 liegt die Elimination damit bei 98,83 %, für Straße 2 noch

darüber. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Ablauf und den Grenzen der Messtechnik mit der damit einhergehenden analytischen Unsicherheit kann die Elimination von über 99 % allerdings nicht sicher bestätigt werden.

Die Ergebnisse der aktuellen Untersuchungen decken sich mit den Erkenntnissen des MUNLV (2009). In dem Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der TS-Konzentration keine signifikanten Auswirkungen auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationen im Ablauf mit sich brachten. Vielmehr wirkten sich eine höhere Frachtbelastung und eine reduzierte hydraulische Aufenthaltszeit durch eine höhere hydraulische Belastung negativ auf die Nitrifikationsleistung der Anlage aus.

Die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentrationen im Ablauf waren vergleichsweise hoch. Die limitierte Schlammrezirkulation von $Q_{\text{Rezi}} = 2 \times Q_{\text{filt}}$ sowie eventuelle Sauerstoffverschleppungen in die Denitrifikationszone können hierfür ursächlich sein. Die Ablaufwerte unterschieden sich mit rund 19,09 mg $\text{NO}_x\text{-N/l}$ in Straße 1 bzw. 18,78 mg $\text{NO}_x\text{-N/l}$ in Straße 2 nur unwesentlich voneinander.

Die unterschiedlichen Betriebsweisen der beiden MBR-Straßen brachten während des Untersuchungszeitraumes keine signifikanten Unterschiede in der Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsleistung mit sich, wobei beachtet werden muss, dass, aufgrund der geringen hydraulischen Belastung, die hydraulische Aufenthaltszeit im MBR mit im Mittel 19 h vergleichsweise hoch und eine durchschnittliche Abwassertemperatur von 16 °C unkritisch war. Tabelle 4-7 stellt die aktuellen Ergebnisse zusammenfassend dar.

Tabelle 4-7: Zu- und Ablaufbedingungen während der Versuchsphase 1

	Zulaufvolumenstrom [m ³ /h]		NH ₄ -N Zulauf [mg/l]	NH ₄ -N Ablauf [mg/l]		NO _x -N Ablauf [mg/l]	
	Straße 1	Straße 2		Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
Mittelwert	5,07	5,13	50,74	0,38	0,14	19,09	18,78
Median	5,25	5,42	55,12	0,18	0,05	20,26	17,86
Maximum	19,17	15,76	144,11	6,18	5,02	30,88	38,46

Die Untersuchungen der Versuchsphasen 2 und 3 konnten bis zur Drucklegung des Schlussberichtes zur Projektphase 1 nicht wie vorgesehen durchgeführt werden. Ersatzweise erfolgte eine intensive Literaturstudie zu allen Aspekten der in Xanten zu untersuchenden abwassertechnischen Parameter und deren mögliche Einflüsse auf die Spurenstoffelimination in Membranbioreaktoren. Die weiteren Untersuchungen werden Aufschluss darüber geben, inwieweit sich eine Veränderung von Betriebsparametern (TS-Gehalt,

Belastungsfracht, HRT) auf die Spurenstoffelimination auswirkt. Diese Ergebnisse werden im Bericht zu Phase 2 dokumentiert.

4.2.2 Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik

Batch-Versuche

Die Ergebnisse der Batch-Versuche sind in Bild 4-7 dargestellt. Dabei ist für die verschiedenen Ansätze die in der Abluft der Batch-Reaktoren kumulierte Radioaktivität dargestellt. Da in dem Versuch nur Bisphenol A als radioaktiv markierte Substanz eingesetzt wurde, stammt die gemessene Radioaktivität in der Gasphase aus der Mineralisierung dieses Ausgangsmoleküls.

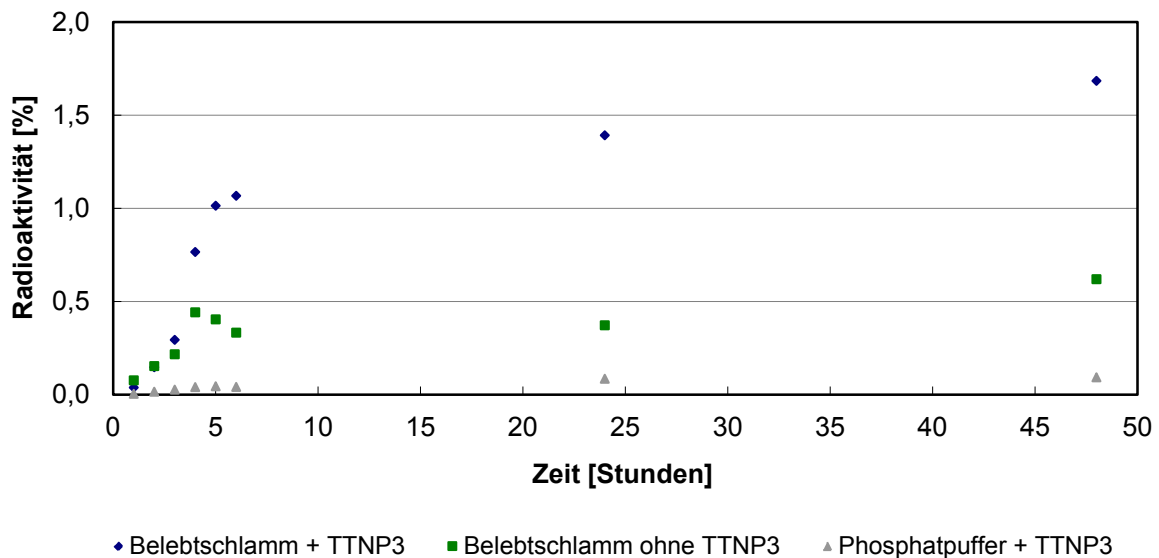


Bild 4-7: Ergebnisse der Radioaktivitätsmessung in der Gasphase der Batch-Versuche (über die Zeit summiert) ²

In dem Versuchsansatz mit TTNP3-bioaugmentiertem Belebtschlamm wurde doppelt so viel Radioaktivität wiedergefunden, wie in Kontrolle 1 ohne TTNP3-Dosierung, während die Inkubation von TTNP3 in Phosphatpuffer (Kontrolle 2) zu nahezu keiner Mineralisierung führte. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Abbau von Bisphenol A durch TTNP3 über einen Co-Metabolismus erfolgt. Insgesamt ist die in diesem Versuchsansatz ermittelte Mineralisierung mit maximal 1,75 % sehr niedrig.

² Schwankungen der Messwerte im Ansatz „Belebtschlamm ohne TTNP3“ beruhen auf etwaigen Messungenauigkeiten aufgrund der geringen Aktivitäten sowie möglicher Verdunstung und Tröpfchenbildung in der CO₂-Falle oberhalb des Flüssigkeitsstandes.

Kontinuierliche Versuche im MBR

Der Ablauf (Permeat) des bioaugmentierten und des Kontrollreaktors wurde hinsichtlich der über die Zeit kumulierten Radioaktivität untersucht. Im bioaugmentierten Reaktor zeigt sich ein schneller Anstieg der Radioaktivität im Permeat des MBRs, während im Kontrollreaktor zunächst mehr Radioaktivität im Reaktor verbleibt (vgl. Bild 4-8). Dies ist durch die Bildung von polaren Abbauprodukten im bioaugmentierten MBR zu erklären, die leichter aus dem MBR ausgewaschen werden als die Ausgangssubstanz Bisphenol A.

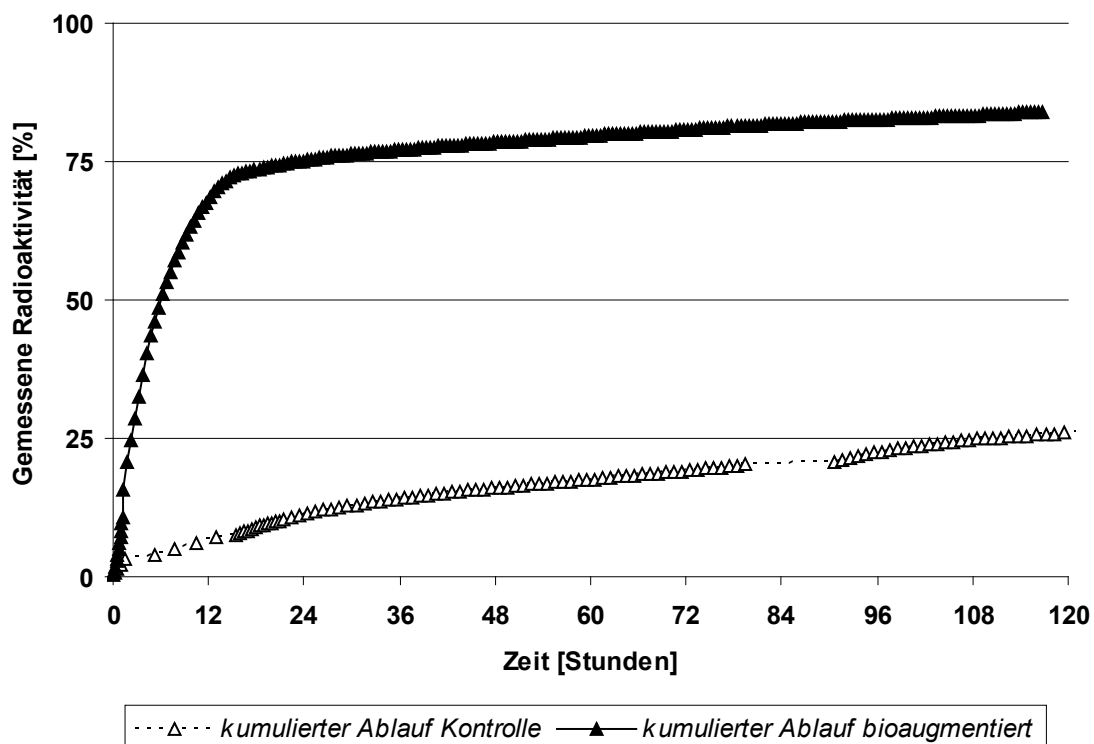


Bild 4-8: Nachgewiesene Radioaktivität im Ablauf des bioaugmentierten Reaktors und des Kontrollreaktors

Die Klärung des Verhaltens der Zielsubstanz erfordert die genaue Betrachtung von Umsetzungsprodukten und deren Verteilung auf die verschiedenen Phasen wie nachfolgend beschrieben. Der Verbleib von Bisphenol A und verschiedener Metaboliten im bioaugmentierten MBR über die Zeit ist in Bild 4-9 dargestellt. Die entstandenen Metaboliten sind nachgewiesen, aber nicht weiter identifiziert worden. Eine Stunde nach der Dosierung von TTNP3 erschien das erste Abbauprodukt im Permeat des MBRs ($t = 15,5$ min). Nach sechs Stunden konnten 55 % der nachgewiesenen Radioaktivität diesem Abbauprodukt zugeschrieben werden. Des Weiteren wurden am Ende des Versuchs 75 % der Gesamtradioaktivität in Abbauprodukten nachgewiesen.

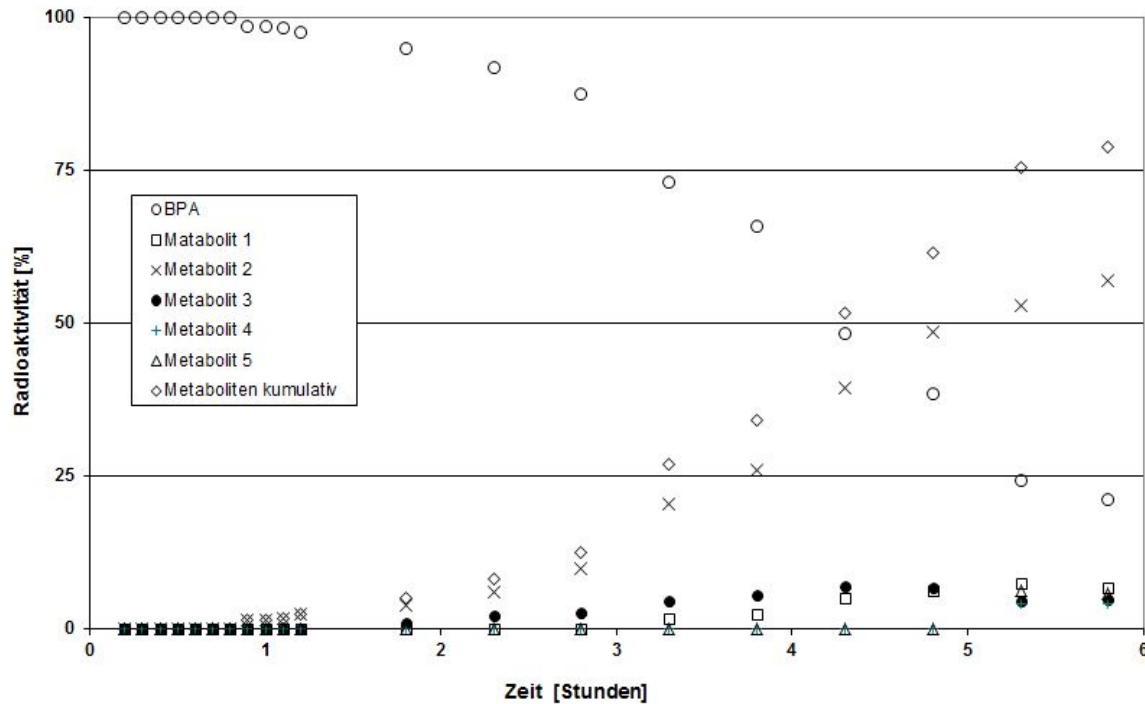


Bild 4-9: Bildung von Abbauprodukten von Bisphenol A im bioaugmentierten MBR nach Dosierung von TTNP3 (gemessene Radioaktivität im Permeat)

Im Gegensatz zum bioaugmentierten Reaktor konnten im Kontrollreaktor innerhalb der ersten Stunden der Inkubation keine Abbauprodukte nachgewiesen werden (nicht dargestellt).

Im bioaugmentierten Reaktor reduzierte sich die Radioaktivität noch am ersten Tag auf 49 % der anfangs dosierten Menge und im Zeitverlauf weiter bis auf 14 % der ursprünglichen Radioaktivität am achten Tag (vgl. Bild 4-10). Der im Belebtschlamm nachgewiesene Teil der Radioaktivität wurde einer weitergehenden Untersuchung unterzogen. Nach einer Zentrifugation wurde die Radioaktivität im Überstand und im Sediment gemessen. Nachdem die lipophilen Komponenten mit einem organischen Lösungsmittel aus der Feststoff-Fraktion extrahiert wurden, wurde die zurückbleibende Festphase verbrannt, um gebundene Rückstände des Bisphenol A festzustellen. Diese restliche Radioaktivität, welche im Pellet verblieb, wurde als nicht-extrahierbarer Rückstand definiert. Die nachgewiesene Radioaktivität im organischen Extrakt (Wasserphase und Pellet) und der nicht extrahierbaren Phase sind in Bild 4-10 dargestellt.

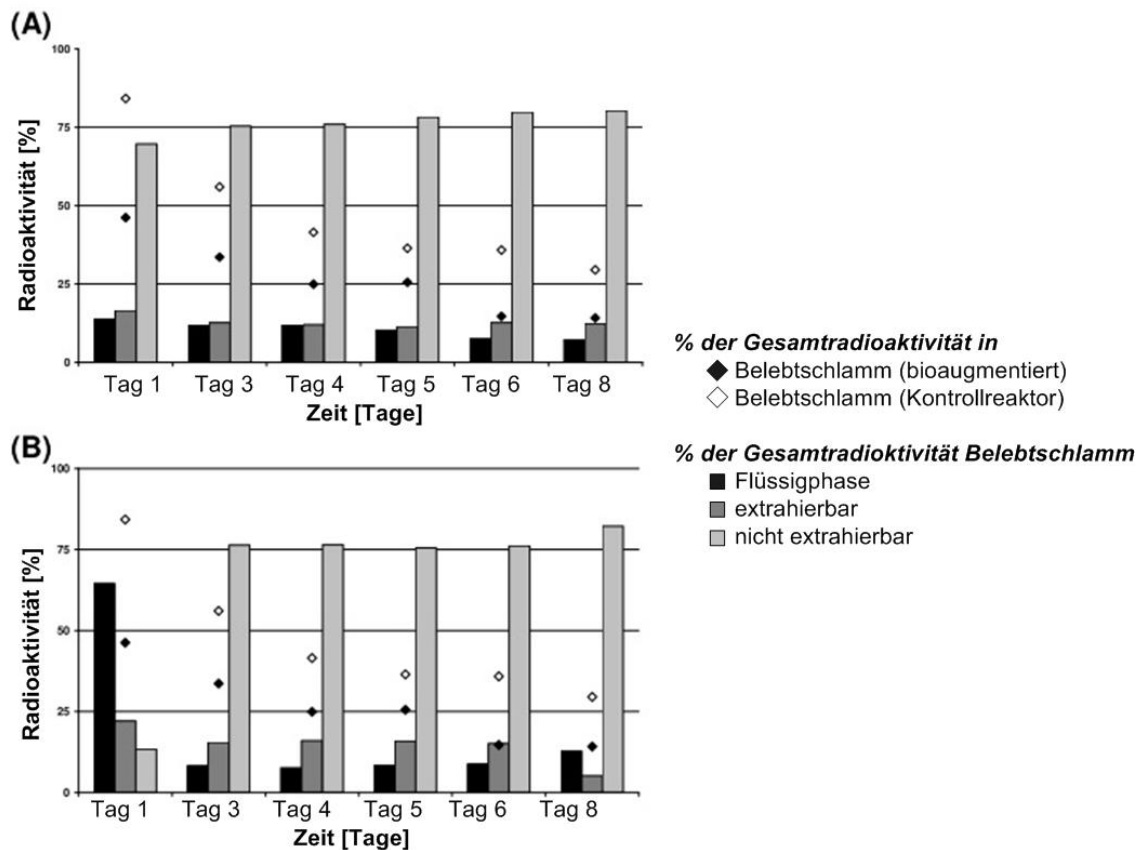


Bild 4-10: Verhalten und Verteilung von Bisphenol A im MBR-Überschussschlamm des bioaugmentierten (B) und des Kontrollreaktors (A). Angaben zur Radioaktivität sind relativ zu den Radioaktivitäten, die in den Proben vor der Fraktionierung gemessen wurden.

Die Analyse der Pellet-Extrakte mit dem HPLC-LSC zeigte, dass die Radioaktivität sowohl für Proben des Kontrollreaktors, als auch für die des bioaugmentierten Reaktors meist dem Bisphenol A selbst zuzuschreiben war. Die Ergebnisse der Radioaktivitätsmessung der Pellet-Extrakte sind an dieser Stelle nicht grafisch dargestellt.

Ergebnisdiskussion

Die Untersuchungen sollten die Wirksamkeit der Bioaugmentation eines Membranbioreaktors im Hinblick auf die Abbaubarkeit von Bisphenol A bewerten. Dazu wurde der MBR mit dem Bakterien-Stamm *Sphingomonas* sp. TTNP3 inokuliert und ¹⁴C-markiertes Bisphenol A als Substrat zudosiert. Die Auswirkungen von vier aufeinander folgenden Zugaben von *Sphingomonas* sp. TTNP3 wurden untersucht.

Im bioaugmentierten MBR war ein schneller Abfall der Radioaktivität zu verzeichnen, der im Kontrollreaktor nicht zu beobachten war. Etwa 84 % der ursprünglich in den MBR dosierten Radioaktivität wurden im Permeat nachgewiesen. Die restliche Radioaktivität im Belebtschlamm war nicht extrahierbar und konnte nicht vom TTNP3 abgebaut werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bioaugmentation den Verbleib von Bisphenol A in dem MBR erheblich beeinflusst. Während im Kontrollreaktor ein Großteil der Radioaktivität im Reaktor verblieb, konnte im bioaugmentierten Reaktor der größte Anteil radioaktiver Substanzen im Permeat nachgewiesen werden (84 % gegenüber 25 % nach fünf Tagen). Dieser auffallende Unterschied lässt sich mit der Metabolisierung von Bisphenol A durch TTNP3 erklären. Mit chromatographischen Analysen (HPLC-DAD/LSC, HPLC-MS und GC-MS) wurden polare Abbauprodukte im Permeat nachgewiesen (vgl. KOLVENBACH et al., 2007). Die Radioaktivität im Permeat des Kontrollreaktors stammte hingegen zu mehr als 98 % aus der Ausgangssubstanz Bisphenol A.

Um die Anwendungsmöglichkeiten in größeren Anlagen zu untersuchen, kann TTNP3, welches in größeren Mengen zur Verfügung steht, in Membranbioreaktoren im Pilotmaßstab eingesetzt werden. Dies ist ebenso das Ziel der zweiten Projektphase wie die Untersuchung der Übertragbarkeit auf andere Zielkontaminanten, ggf. durch Bioaugmentation mit anderen Organismen.

In Rahmen eines anderen Forschungsprojekts konnten in den FHNW Laboratorien fünf Bakterienstämme isoliert werden, die Sulfamethoxazol mineralisieren können (BOUJU et al., 2012). Bei den durchgeführten Versuchen wurde ein MBR für zehn Monate mit einem synthetischen Abwasser nach DIN ISO 11733 betrieben und mit kontinuierlicher Dosierung von Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin (je 100 µg/l) konditioniert. Nach der Konditionierung wurden Proben des Belebtschlammes mit Mineralsalz Medium (MSM-S) und Sulfamethoxazol als einzige Kohlenstoffquelle über drei Monate kultiviert (vgl. BOUJU et al., 2012).

Es konnten sechs individuelle morphologisch unterscheidbare Kolonientypen isoliert werden. Zwei Kolonien jeden Typs wurden auf PCA Platten isoliert. Um den Bisphenol A-Abbau der isolierten Stämme zu beurteilen wurden diese separat mit MSM-S in Erlenmeyerkolben in Kontakt gebracht. Das mineralisierte ¹⁴C-Sulfamethoxazol wurde mit einer Strippung als CO₂ aufgefangen.

Bild 4-11 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO₂ Freisetzung durch die verschiedenen Bakterienstämme. Nach unterschiedlich langen Anlaufphasen wurden für die isolierten Stämme Mineralisierungsraten von 34 % bis fast 50 % erzielt.

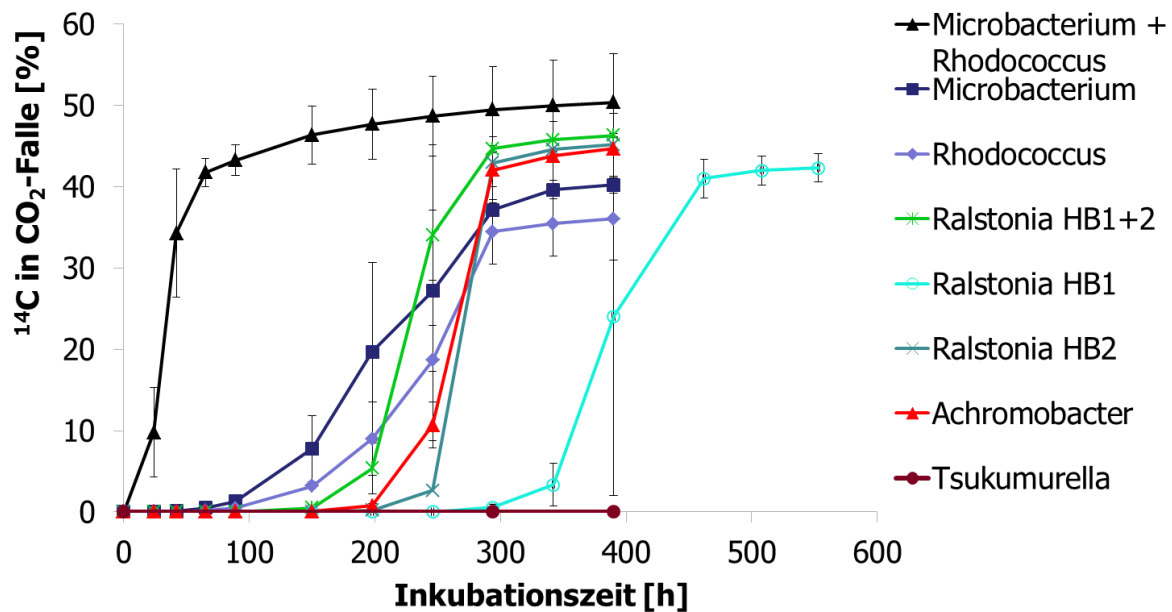


Bild 4-11: Mineralisierung von Sulfamethoxazol durch die isolierten Stämme (Bouju et al., 2012)

4.3 Kombination Adsorption und poröse Membranen

4.3.1 PAK-MBR

Spurenstoffkonzentrationen im Rohwasser

Bei den in Bild 4-12 dargestellten MBR-Zulaufkonzentrationen der Versuche in Seelscheid und in Kaarst ist zu beachten, dass es sich um den Zulauf zur Belebungsstufe der jeweiligen Kläranlage handelt. Die Werte sind nicht direkt vergleichbar mit den Rohwasserkonzentrationen in den Arbeitspaketen DNF und PAK-MF, die mit dem Kläranlagenablauf arbeiteten. Ein Vergleich mit Zulauf MBR in Bild 4-6 ist jedoch zulässig. Demnach befinden sich die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol in allen drei Kläranlagen in ähnlich hohen Konzentrationen im Zulauf zum MBR.

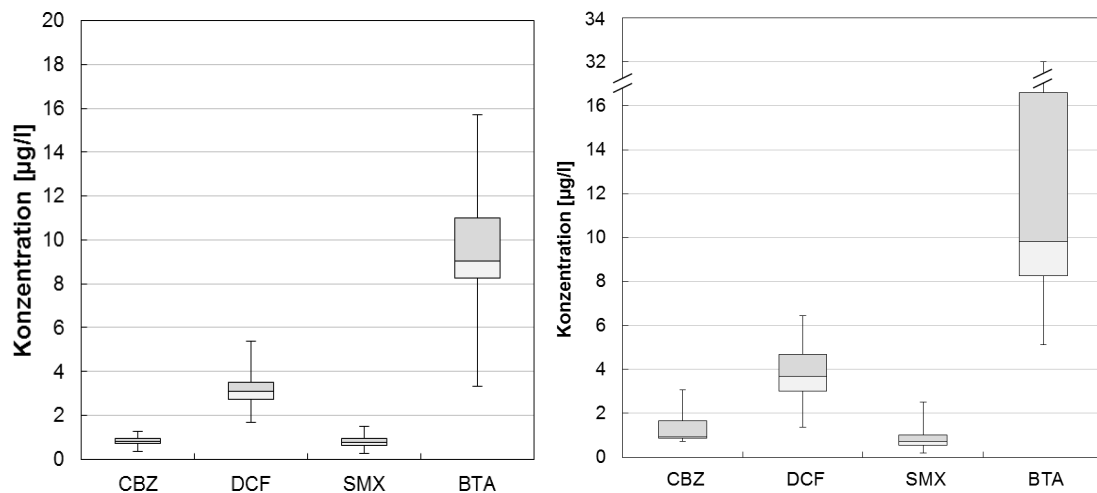


Bild 4-12: Box-Whisker-Plots der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zum MBR in Kaarst (links, n = 22) und Seelscheid (rechts, n = 17) (dargestellt sind Mediane, unteres und oberes Quartil sowie Minimum und Maximum)

Spurenstoffelimination

Kaarst

Bei den Versuchen in Kaarst wurde für eine Probenahme in Versuchsphase K1 von MBR-Zulauf, MBR-Permeat und GW-Permeat einer Vollanalyse an Spurenstoffen gemacht. Zusätzlich erfolgten in den übrigen Versuchsphasen Analysen auf Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol.

Die Ergebnisse der Vollanalysen sind in Tabelle 4-8 aufgelistet. Für den Pilot-MBR bestätigt sich, dass Carbamazepin im MBR nicht eliminiert wird und auch Diclofenac und Amidotrizoesäure nur in geringem Umfang entfernt werden. Bisphenol A dagegen lässt sich sehr gut mit MBR eliminieren. Im Vergleich der Konzentrationen und Eliminationen für den Ablauf des GW fällt auf, dass die Großanlage deutlich höhere Eliminationen erzielt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Probenahmen von Zulauf und GW-Permeat nicht die hydraulische Verweilzeit des MBR berücksichtigten. Die Probenahmen erfolgten jedoch bei Trockenwetter, weshalb mögliche Konzentrationsschwankungen nicht auf ein Regenereignis zurückgeführt werden können.

Tabelle 4-8: Spurenstoffkonzentrationen und Eliminationen für PAK-MBR-Versuche in Kaarst (K1, Einzelmesswerte)

Substanz	Zulauf [µg/l]	Permeat MBR K1 [µg/l]	Permeat GKW [µg/l]	Entfernung MBR K1 [%]	Entfernung GKW [%]
Carbamazepin	0,68	0,68	0,36	0,4	46,8
Diclofenac	2,96	2,20	1,26	25,5	57,3
Metoprolol	2,84	1,30	0,90	54,2	68,4
Sulfamethoxazol	0,96	0,35	0,18	63,9	81,1
Benzotriazol	4,57	2,29	1,04	49,9	77,3
Amidotrizoesäure	4,13	2,69	2,32	34,8	43,9
Bisphenol A	0,34	< 0,01	< 0,01	> 97,0	> 97,0
PFOS	< 0,01	< 0,01	< 0,01	n.b.	n.b.
PFOA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	n.b.	n.b.
TCPP	2,4	0,3	0,2	87,5	91,7
EDTA	80,6	< 1	3,22	> 98,8	96,0
Ritalinsäure	0,78	0,22	0,16	71,9	79,5

n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentration bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag

In Tabelle 4-9 sind die Mediane sowie Minima und Maxima der Messungen von Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der beiden Versuchsanlagen in Kaarst und Seelscheid sowie des GWK Kaarst-Nordkanal aufgelistet. Der Zulauf zum Pilot-MBR ist identisch mit dem zur Biologie des GWK.

Tabelle 4-9: Konzentrationen von CSB und Spurenstoffen für PAK-MBR-Versuche in Kaarst und Seelscheid

	CSB* [mg/l]	Carbamazepin [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Sulfa- methoxazol [µg/l]	Benzotriazol [µg/l]
Zulauf MBR Kaarst (n = 43/22)	614 (110–982)	0,80 (0,36–1,28)	3,10 (1,69–5,39)	0,75 (0,29–1,52)	9,04 (3,32–15,7)
Perm. GWK Kaarst (n = 43/17)	16,9 (8,5–24,1)	0,88 (0,32–1,31)	2,40 (0,79–3,52)	0,34 (0,10–0,64)	2,40 (1,96–3,97)
Perm. Pilot-MBR 0 mg PAK/l, K1,K5,K6 (n = 12/9)	13,8 (5,3–21,4)	0,87 (0,52–1,00)	2,20 (1,49–3,24)	0,37 (0,23–0,48)	3,09 (1,91–3,80)
Perm. Pilot-MBR 10 mg PAK/l K7 (n = 3/5)	15,3 (13,1–18,7)	0,16 (0,08–0,25)	0,96 (0,52–1,25)	0,13 (0,08–0,26)	1,77 (0,87–3,64)
Perm. Pilot-MBR 25 mg PAK/l K3 (n = 3/3)	8,3 (8,1–11,7)	0,04 (0,02–0,13)	0,22 (0,14–0,70)	0,13 (0,08–0,24)	1,03 (0,72–2,42)
Perm. Pilot-MBR 50 mg PAK/l K2 (n = 2/2)	8,3 (7,9–8,7)	0,03 (0,01–0,05)	0,10 (0,04–0,17)	0,07 (0,03–0,10)	0,95 (0,26–1,64)
Zulauf MBR Seelscheid (n = 17/17)	502 (240–710)	0,93 (0,72–3,08)	3,68 (1,38–6,45)	0,74 (0,20–2,53)	9,83 (5,12–31,14)
Permeat 0 mg PAK/l S1,S2 (n = 13/11)	23,1 (14,1–39,7)	1,81 (0,96–2,16)	3,86 (0,74–10,33)	0,27 (0,08–0,68)	4,32 (2,19–10,68)
Permeat. 10 mg PAK/l S3 (n = 6/6)	9,56 (7,23–30,7)	0,02 (0,02–0,08)	0,15 (0,10–0,49)	0,03 (0,01–0,03)	0,56 (0,42–1,18)

Konzentrationsangaben als Median (Minimum - Maximum), Anzahl der Proben als n = CSB-Proben/Spurenstoffproben

*CSB_{hom} für Zulauf MBR, Permeate sind durch MBR filtriert

Wie Bild 4-13 zu entnehmen ist, sind die Eliminationen für organische Stoffe beim Betrieb des Pilot-MBR ohne PAK-Dosierung mit denen des GWK Kaarst-Nordkanal vergleichbar. Obwohl Tabelle 4-9 für Diclofenac beim GWK eine im Vergleich zum MBR höhere Permeatkonzentration verzeichnet, ist eine höhere Diclofenac-Entfernung beim GWK zu sehen. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich damit, dass einerseits der Median der einzelnen Permeatkonzentrationen berechnet wurde und andererseits der Mittelwert der einzelnen Eliminationen. Für die Spurenstoffe sind die Eliminationen ohne Zugabe von Pulveraktivkohle stark substanzabhängig und reichen von negativen Werten für Carbamazepin bis ca. 60 % für Benzotriazol und Sulfamethoxazol. Hier werden die Ergebnisse der Versuche in

Xanten und aus der Literatur bestätigt, wonach Carbamazepin und Diclofenac in Kläranlagen praktisch nicht biologisch abbaubar sind.

Bei der Dosierung von PAK (Donau Carbon Carbopal AP) in einer Konzentration von 50 mg/l bezogen auf den Zulauf des MBR konnte eine signifikante Steigerung der Eliminationen für alle organischen Parameter vom CSB bis zu den Spurenstoffen beobachtet werden. Da die PAK-Konzentration im Reaktor im Versuchsverlauf zwischen den einzelnen Probenahmen anstieg, konnten für die spätere Probenahme deutlich niedriger Permeatkonzentrationen erzielt werden, als für die erste. Nach Umstellen der Pulveraktivkohledosierung auf 25 mg PAK/l Zulauf wurde für die organischen Summenparameter SAK436, SAK254 und CSB nur ein geringer Rückgang der Elimination beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die geringen Unterschiede der Eliminationen bei 50 und 25 mg PAK/l Zulauf könnte in der Konzentration der PAK im Belebtschlamm liegen. Diese ist bis zum Zeitpunkt der Umstellung rasch angestiegen und hat anschließend nur langsam zugenommen.

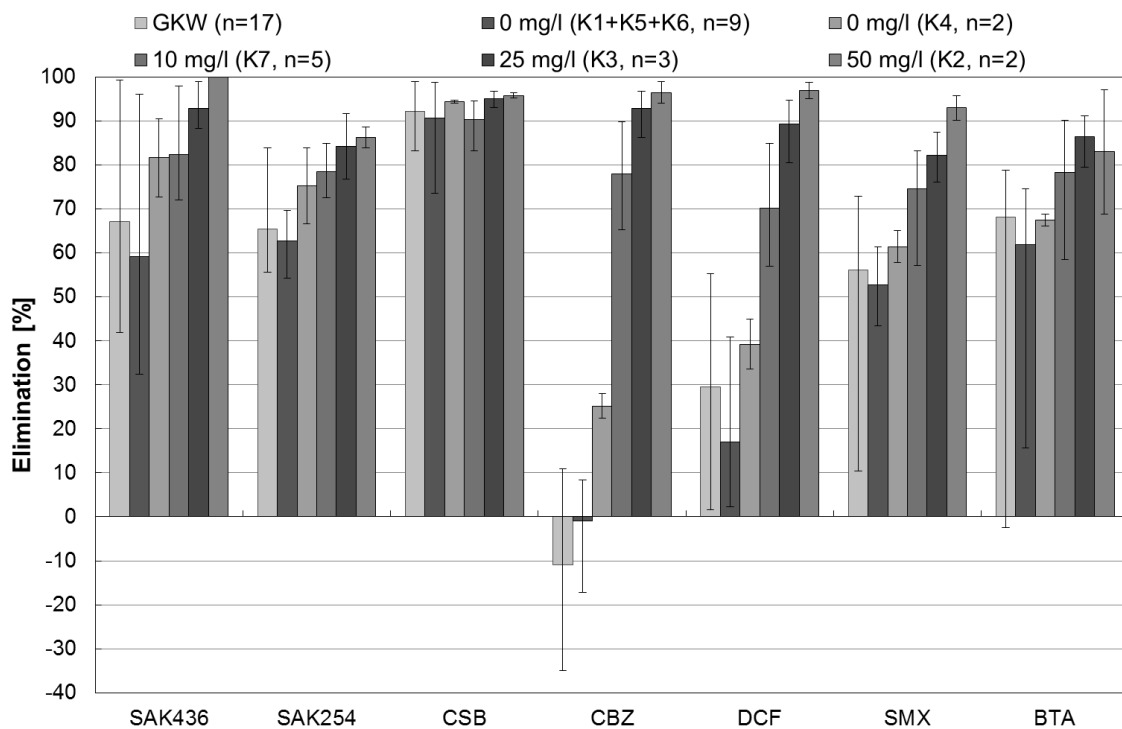


Bild 4-13: Eliminationen der PAK-MBR-Versuche in Kaarst (Mittelwerte mit Minima und Maxima)

Tabelle 4-10: Spurenstoffkonzentrationen (Mittelwert) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat bei verschiedenen PAK-Konzentrationen im MBR-Zulauf für Pilot-MBR auf GWK Kaarst

PAK-Konz. im Zulauf		Carbamazepin [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Sulfamethoxazol [µg/l]	Benzotriazol [µg/l]
0 mg/l (K1, K5, K6) (n = 9)	Zulauf	0,82	2,93	0,80	8,81
	Permeat	0,82	2,43	0,37	3,04
0 mg/l (K4) n = 2	Zulauf	1,13	4,58	1,29	13,95
	Permeat	0,85	2,74	0,49	4,51
10 mg/l (K7) (n = 5)	Zulauf	0,72	3,07	0,67	8,68
	Permeat	0,15	0,90	0,16	1,92
25 mg/l (K3) (n = 4)	Zulauf	0,87	3,15	0,78	9,95
	Permeat	0,06	0,35	0,15	1,39
50 mg/l (K2) (n = 2)	Zulauf	0,74	3,11	0,88	7,13
	Permeat	0,03	0,10	0,07	0,95

Tabelle 4-10 ist eine klare Abhängigkeit der Spurenstoffkonzentrationen im MBR-Permeat von der PAK-Konzentration im MBR-Zulauf zu entnehmen. Mit Ausnahme von Benzotriazol lassen sich für die untersuchten Spurenstoffe mit einer hohen PAK-Zulaufkonzentration von 50 mg/l Permeatkonzentrationen bis etwa 100 ng/l erreichen, wobei zu beachten ist, dass es sich bei dem Wert für Diclofenac um einen Mittelwert aus 0,17 und 0,04 µg/l handelt. Der höhere Wert wurde dabei zu Beginn der PAK-Dosierung gemessen als die PAK-Konzentration im MBR noch sehr gering war. Trotz der hohen absoluten Benzotriazol-Permeatkonzentration ist eine Zunahme der Gesamtelimination auf über 80 % für PAK-Zulaufkonzentrationen von 25 und 50 mg/l festzustellen.

Seelscheid

Die Versuchsergebnisse aus Seelscheid bestätigen insgesamt die Ergebnisse der Versuche in Kaarst was die Reihenfolge der Spurenstoffe bei Anordnung nach Höhe ihrer ermittelten Konzentrationen im MBR-Zulauf und -Permeat betrifft (siehe Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11). So finden sich für Benzotriazol die höchsten Zulauf- und Permeatkonzentrationen, gefolgt von Diclofenac. Sulfamethoxazol und Carbamazepin haben ebenfalls Zulaufkonzentrationen in derselben Größenordnung, wobei in Seelscheid eine verhältnismäßig höhere Carbamazepin-Konzentration zu beobachten ist. Es bestätigt sich ebenfalls, dass Carbamazepin und

Diclofenac keine nennenswerte Elimination durch biologische Prozesse erfahren. Vielmehr ist ein Konzentrationsanstieg zu beobachten, was sich mit den Versuchsergebnissen aus Xanten deckt (siehe Kapitel 4.2.1. *Spurenstoffanalysen*).

Tabelle 4-11: Spurenstoffkonzentrationen und Eliminationen (Mittelwerte) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuchsanlage Seelscheid

PAK-Konz. im Zulauf		Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benotriazol
0 mg/l (S1, S2) (n = 11)	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]	1,44	3,88	0,97	14,67
	Permeat [$\mu\text{g/l}$]	1,64	4,74	0,31	4,98
	Elimination [%]	-22,8	-48,4*	64,3	63,5
10 mg/l (S3) (n = 6)	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]	0,97	3,78	0,67	8,43
	Permeat [$\mu\text{g/l}$]	0,04	0,23	0,02	0,70
	Elimination [%]	96,4	93,9	95,9	91,5

*-92,5 % in Versuchsphase S1 und 39,9 % in Versuchsphase S2

Auffällig ist jedoch die im Vergleich zu den Versuchen in Kaarst deutlich gesteigerte Elimination bei Dosierung von PAK in einer Konzentration von 10 mg PAK/l Zulauf. Die in Seelscheid erzielten Permeatkonzentrationen wurden in Kaarst erst mit Konzentrationen von 25 bis 50 mg PAK/l Zulauf erreicht. Das im Vergleich zu Kaarst deutlich höhere Schlammalter (ca. 93 Tage gegenüber ca. 25 Tagen) und damit die höhere PAK-Konzentration im Belebtschlamm können nicht als Erklärung dienen. Die berechnete PAK-Konzentration im Belebtschlamm erreichte in Seelscheid nicht ihre Gleichgewichtskonzentration und lag während des gesamten Versuchs unter der Konzentration in Kaarst.

Wie Tabelle 4-12 zu entnehmen ist, lassen sich die Eliminationen durch Pulveraktivkohledosierung für fast alle untersuchten Spurenstoffe deutlich steigern. Insbesondere die Eliminationen der normalerweise schlecht zu entfernenden Substanzen Carbamazepin und Diclofenac können mit diesem Verfahren auf deutlich über 80 % gesteigert werden. Amidotrioesäure und Benzotriazol werden dagegen mit dieser geringen PAK-Konzentration nur mittelmäßig gut entfernt. Eine Erklärung für die Amidotrioesäurekonzentration unterhalb der Nachweisgrenze im MBR-Zulauf ohne PAK-Dosierung konnte nicht gefunden werden. Da Amidotrioesäure erfahrungsgemäß in deutlich höheren Konzentrationen im Abwasser zu finden ist, handelt es sich vermutlich um einen Messfehler. Für die Abnahme der Elimination von Benzotriazol und Ritalinsäure bei PAK-Dosierung gibt es keine schlüssige Erklärung. Die

Genauigkeit der Analytikverfahren könnte hier eine Rolle spielen. Im Mittel wurden während der PAK-Dosierung Eliminationen von über 90 % für Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol erzielt (Tabelle 4-11).

Tabelle 4-12: Spurenstoffkonzentrationen (Einzelmesswerte) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuchsanlage Seelscheid

Substanz	0 mg PAK/l (S1)			10 mg PAK/l (S3)		
	Zulauf [µg/l]	Permeat [µg/l]	Rückhalt [%]	Zulauf [µg/l]	Permeat [µg/l]	Rückhalt [%]
Carbamazepin	1,07	1,20	-11,7	2,15	0,12	94,7
Diclofenac	3,56	2,44	31,5	3,88	0,56	85,6
Metoprolol	4,39	1,15	73,8	9,82	0,42	95,8
Sulfamethoxazol	0,96	0,12	87,8	1,00	0,10	90,1
Benzotriazol	5,93	1,41	76,2	6,70	2,03	69,7
Amidotrizesäure	< 0,01	1,59	n.b.	0,46	0,26	44,5
Bisphenol A	0,81	0,14	82,6	1,05	0,07	93,0
PFOS	< 0,010	< 0,010	n.b.	< 0,010	< 0,010	n.b.
PFOA	< 0,010	< 0,010	n.b.	< 0,010	< 0,010	n.b.
TCPP	2,2	0,3	86,4	1,9	0,3	84,2
EDTA	36,7	7,95	78,3	47,1	9,04	80,8
Ritalinsäure	0,13	0,02	87,5	0,20	0,08	61,8

n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentration bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag.

Dass die PAK-Konzentration im MBR durchaus ein Faktor für die erzielbaren Eliminationen ist, kann aus Bild 4-14 abgeleitet werden. Es ist zu erkennen, dass die Carbamazepin-Konzentrationen im Permeat im Laufe der PAK-Dosierung und somit mit zunehmender PAK-Konzentration im MBR zurückgegangen sind. Für Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol wurden die höchsten Permeatkonzentrationen während der PAK-Dosierungsphase ebenfalls zu Beginn des Versuchs gemessen.

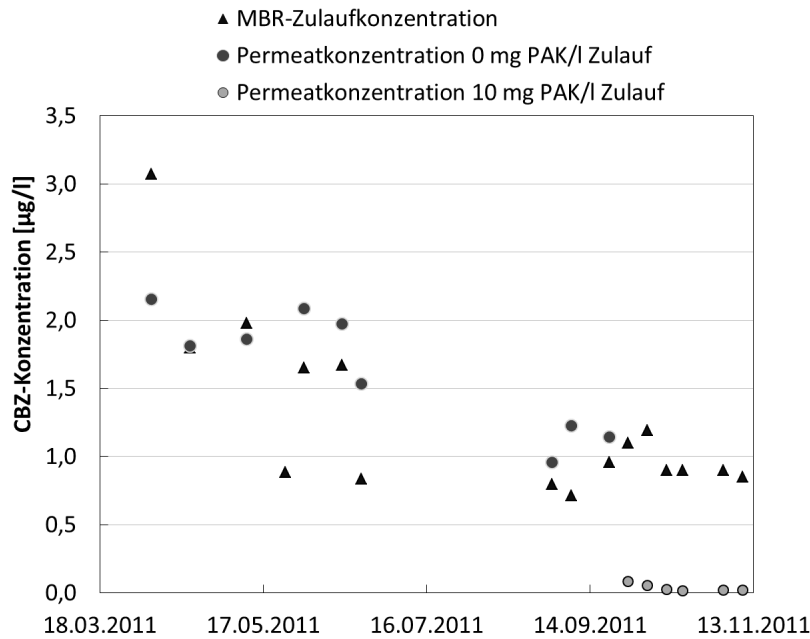


Bild 4-14: Carbamazepin-Konzentrationen des MBR-Zulaufs und MBR-Permeats der Versuchsanlage in Seelscheid

Adsorbierbarkeit

Bei der Adsorbierbarkeit der Spurenstoffe zeigt sich in beiden Versuchsanlagen die gleiche Reihenfolge Carbamazepin>Diclofenac>Benzotriazol>Sulfamethoxazol. Diese Reihenfolge wurde im Vorfeld auch in Laborversuchen beobachtet, die im Rahmen des Teilprojektes 6 - „Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen“ - durchgeführt wurden (ARGE, 2011). Beispielhaft ist in Bild 4-15 die Zunahme der Elimination durch Pulveraktivkohle-adsorption im Vergleich zum konventionell betriebenen MBR zu sehen.

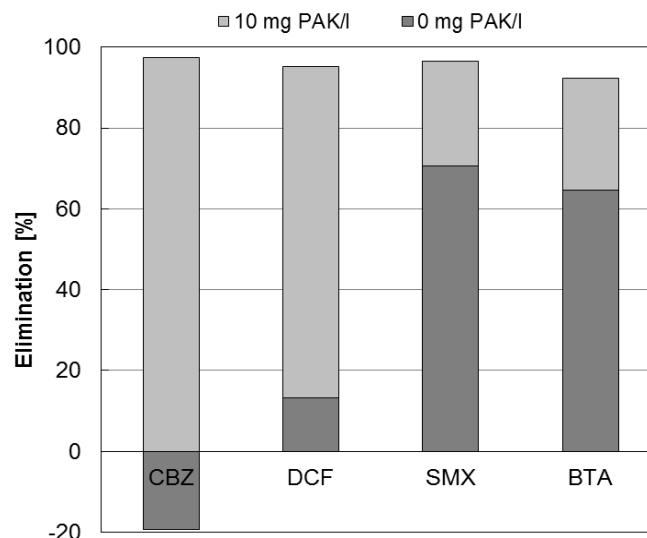


Bild 4-15: Vergleich der Eliminationen der Versuchsanlage in Seelscheid mit und ohne PAK-Dosierung (Mediane)

Betriebliche Aspekte

Sofort sichtbare Auswirkungen der PAK-Dosierung auf den Betrieb des MBR waren eine deutliche Reduzierung der Schwimmschlammbildung, eine bessere Absetzbarkeit des Belebtschlammes sowie eine vollständige Entfärbung des Belebtschlammüberstands (vgl. SAK 436 in Bild 4-13).

In Bild 4-16 sind die temperaturkorrigierten Permeabilitätsverläufe des Pilot-MBR in Kaarst dargestellt. Vom 1.2. bis zum 2.3. sind die Verläufe der drei verschiedenen Filtrationsstränge zu sehen. In dieser Betriebsphase (K1) wurde das Permeat von zwei der drei Filtrationsstränge in den MBR zurückgeführt. Somit ergab sich am 2.3. bei Umstellung auf Nutzung nur eines Filtrationsstrangs keine Änderung bezüglich der hydraulischen Bedingungen (Zu- und Ablauf, Rezirkulation). Diese erste Phase diente als Referenz für die Vergleichbarkeit der Permeabilitätsverläufe der einzelnen Filtrationsstränge. Am 21.3 erfolgte der Wechsel von Strang 2 zu Strang 1 und vier Tage später wurde mit der PAK-Dosierung begonnen (50 mg PAK/l Zulauf). Es ist deutlich zu sehen, dass die Abnahme der Permeabilität in diesem Zeitraum stoppte und mit zunehmender Konzentration der Pulveraktivkohle im Belebtschlamm sogar eine Permeabilitätszunahme zu beobachten war. Die Halbierung der PAK-Zulaufkonzentration erfolgte zu dem Zeitpunkt, als im Belebtschlamm annähernd die Gleichgewichtskonzentration der Pulveraktivkohle bei 25 mg PAK/l Zulauf erreicht war. Von einigen Schwankungen abgesehen blieb die Permeabilität ab Beginn der PAK-Dosierung auf demselben Niveau. Die Permeabilitätsdifferenz innerhalb von 24 Tagen ab PAK-Dosierbeginn betrug $0 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im gleichen Zeitraum von 24 Tagen vor PAK-Dosierbeginn konnte für Strang 2 eine Permeabilitätsabnahme von $15 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ beobachtet werden. Nach Ende der PAK-Dosierung war eine stetige Abnahme der Permeabilität zu beobachten. In der folgenden Versuchsphase ohne PAK-Dosierung war nach einer Membranreinigung zunächst eine deutlich höhere Membranpermeabilität festzustellen. Der Permeabilitätsverlust war jedoch deutlich höher als in der vorangegangenen Versuchsphase. In der anschließenden Versuchsphase mit 10 mg PAK/l Zulauf (K7) wurde auch eine kontinuierliche Abnahme der Permeabilität beobachtet. Allerdings verlief die Permeabilitätsabnahme deutlich langsamer. Bei Filtrationsstrang 3 erfolgte die Permeabilitätsabnahme von 100 auf $52 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ innerhalb von 10,6 Tagen. Dagegen dauerte die gleiche Permeabilitätsabnahme bei dem gleichen Filtrationsstrang der Phase mit Kohledosierung von 10 mg PAK/l Zulauf fast doppelt so lang (20,0 Tage).

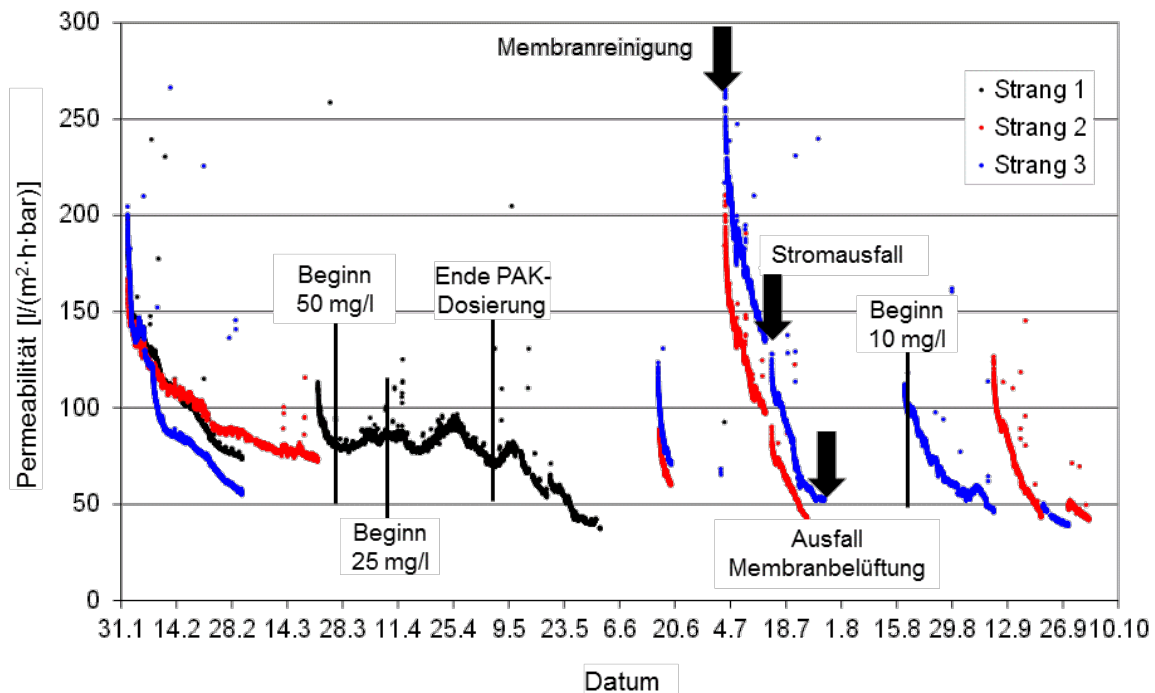


Bild 4-16: Verlauf der temperaturkorrigierten Permeabilitäten für die drei Filtrationsstränge des Pilot-MBR in Kaarst (▲ Strang 1, ■ Strang 2, ● Strang 3)

Ähnliche Beobachtungen zur positiven Auswirkung von Pulveraktivkohle auf den Verlauf der transmembranen Druckdifferenz konnten in Seelscheid gemacht werden. Wie Bild 4-17 zu entnehmen ist, war eine kontinuierliche Abnahme des Permeatdrucks und somit eine Zunahme des TMPs zu beobachten als mit der PAK-Dosierung begonnen wurde. Dieser Trend wurde anschließend gestoppt und in der Folgezeit war sogar ein Rückgang des TMP zu verzeichnen.

Sprünge in der TMP-Kurve lassen sich mit längeren Filtrationspausen über mehrere Stunden erklären.

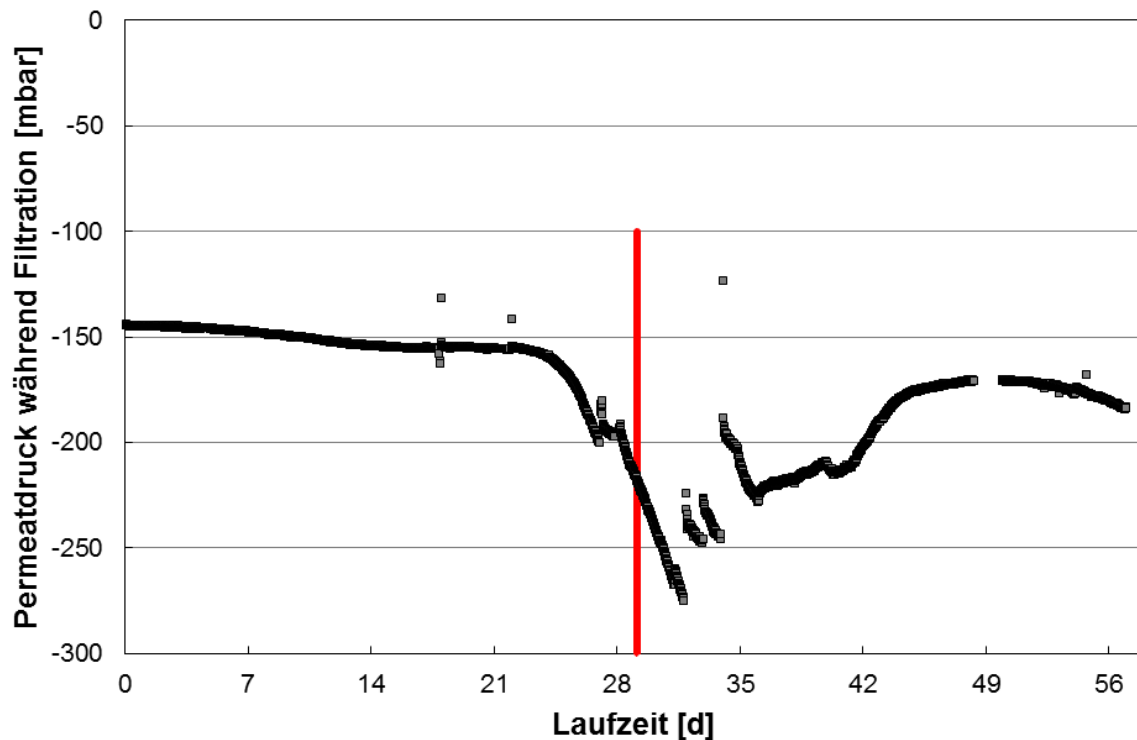


Bild 4-17: Verlauf des Permeatdrucks im Betrieb des Versuchs-MBR in Seelscheid mit Markierung des Beginns der PAK-Dosierung

Nach Beendigung der Versuche in Kaarst wurde festgestellt, dass sich am Boden der einzelnen Reaktortanks erhebliche Mengen an Pulveraktivkohle abgesetzt hatten. Diese führten teilweise zur Verstopfung von dünneren Rohrleitungen und Ventilen. Somit hatte sich die PAK nicht vollständig in die suspendierten Belebtschlammflocken einbauen lassen. Daraus kann geschlossen werden, dass es bei Betrieb eines MBR mit PAK-Dosierung noch wichtiger ist Strömungstotzonen zu vermeiden um solche Ablagerungen zu verhindern.

4.3.2 PAK-MF

Rückhalt der untersuchten Wasserinhaltsstoffe

Die Rückhalte der untersuchten Standardparameter für die Versuchsnummern 1 bis 8 (kontinuierliche Dosierung, Typ 1 und Typ 2) sind in Bild 4-18 dargestellt. Der Rückhalt ist als Gesamtrückhalt dargestellt, d. h. er beinhaltet alle drei Prozesse: PAK-Dosierung, Flockung und Membranfiltration. Zu beachten ist, dass bei einer Kontaktzeit von 60 Sekunden die Flockungsmitteldosierung nach der PAK-Dosierung erfolgte und bei einer Kontaktzeit von 10 Sekunden vor der PAK-Dosierung.

Bei Verwendung der feiner gemahlten Pulveraktivkohle (Typ 1) kann die Konzentration der betrachteten Inhaltsstoffe schon bei der geringen Dosier-Konzentration von 10 mg/l je nach

Parameter um bis zu 60 % verringert werden. Eine Erhöhung der Pulveraktivkohle-konzentration auf 20 mg/l zeigt interessanterweise keine signifikante Änderung der Rückhalte. Erst die Erhöhung auf 50 mg/l ergibt einen deutlichen Effekt in Bezug auf die Rückhalte. Der Einfluss der Kontaktzeit auf den Rückhalt ist vernachlässigbar und zeigt keinen eindeutigen Trend.

Die Prozesskombination mit der gröberen Pulveraktivkohle (Typ 2) zeigt einen geringeren Gesamtrückhalt im Vergleich zu der Pulveraktivkohle vom TYP 1. Dies kann auf die schnellere Adsorptionskinetik der feineren Pulveraktivkohle zurückgeführt werden. Der auffällig hohe Rückhalt des DOC bei einer Dosierung von 10 mg PAK/l (Typ 1) bei 60 Sekunden Aufenthaltszeit stellt einen Ausreißer dar. Eine Begründung hierfür kann derzeit nicht gegeben werden.

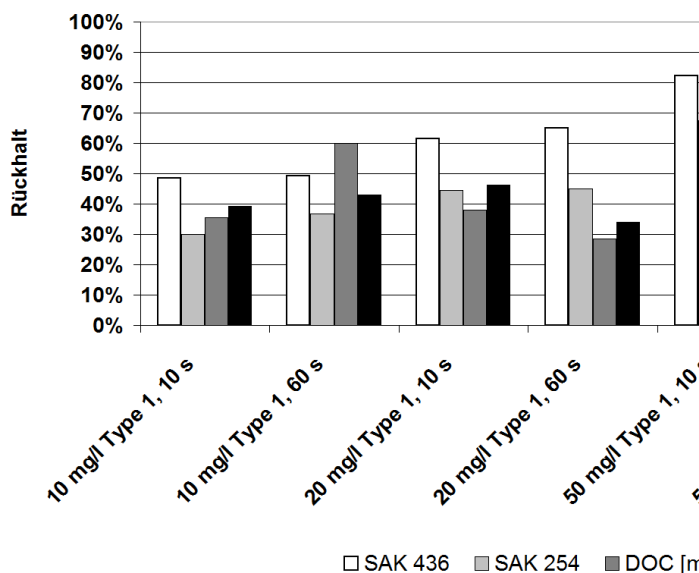


Bild 4-18: Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, Standardparameter

Im Folgenden ist der Gesamtrückhalt der Aufbereitungsprozesse für die betrachteten Spurenstoffe zunächst bei kontinuierlicher Dosierung für 10 Sekunden (Bild 4-19) und 60 Sekunden (Bild 4-20) dargestellt (Gesamtübersicht siehe Tabelle 4-13). Grundsätzlich zeigen sich, wie zu erwarten war, für die verschiedenen Spurenstoffe sehr unterschiedliche Rückhalte, wobei die Rückhalte bis auf wenige Ausnahmen mit steigender Dosierkonzentration größer werden. Im Mittel steigt der Rückhalt bei einem Anstieg der Konzentration von 10 mg/l auf 20 mg/l um etwa 20 % und bei einem Anstieg der Konzentration von 20 mg/l auf 50 mg/l um weitere etwa 15 %. Einen erheblich geringeren Einfluss auf den Rückhalt hat die Kontaktzeit. Bei den geringen Dosierkonzentrationen von 10 und 20 mg/l steigt der Rückhalt bei der längeren Kontaktzeit im Mittel um ca. 10 %, bei der hohen Konzentration sinkt er

sogar um etwa 5 %. Möglicherweise beeinflusst die Reihenfolge der Dosierstellen bei den höheren Konzentrationen das Ergebnis. Zwar konnte in einer in einem vorherigen Projekt für einen Wasserversorger durchgeführten Labor-Untersuchung des IWW mit Oberflächenwasser für einen sehr gut adsorbierbaren Spurenstoff (Microcystin) gezeigt werden, dass die Reihenfolge der beiden Dosierungen für diesen Spurenstoff keinen Einfluss auf die Adsorption hatte, die Untersuchungen wurden jedoch mit maximal 20 mg/l PAK durchgeführt. Für eine detailliertere Bewertung dieser Ergebnisse müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass Amidotrizoesäure und Ritalinsäure zu den eher schlechter sorbierbaren Spurenstoffen zählen, sich jedoch mit 50 mg/l Dosierkonzentration zu etwa 40–60 % entfernen lassen. EDTA gehört bekanntermaßen ebenso zu den eher schlecht sorbierbaren Spurenstoffen, allerdings zeigt hier die Analytik kein eindeutig interpretierbares Bild. Alle anderen Stoffe lassen sich sehr weitgehend mit PAK entfernen, teilweise sogar vollständig.

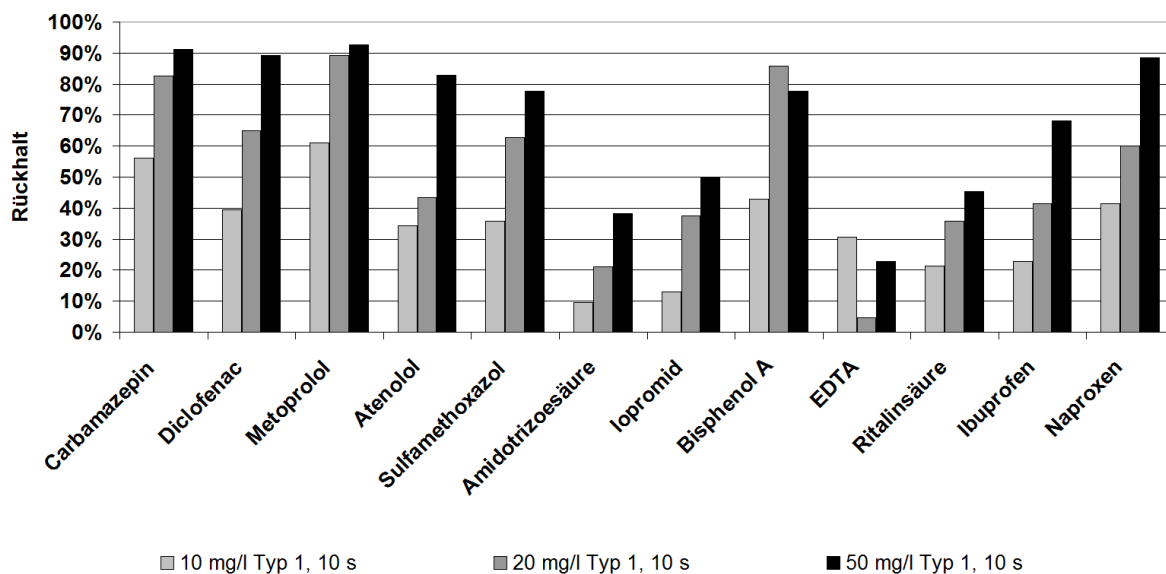


Bild 4-19: Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, 10 s Kontaktzeit

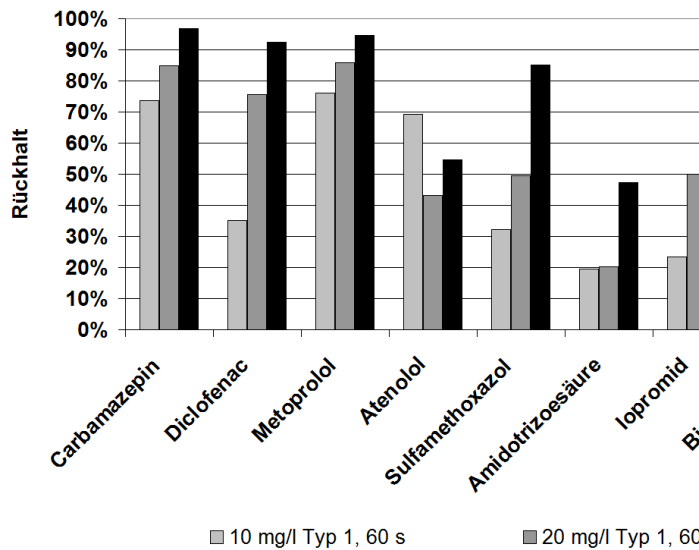


Bild 4-20: Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, 60 s Kontaktzeit

Der Vergleich der beiden Pulveraktivkohletypen zeigt einen deutlichen Unterschied. Bis auf wenige Ausnahmen ist der Gesamtrückhalt mit der feineren Pulveraktivkohle (TYP 1) unabhängig von der Konzentration als deutlich besser anzusehen (siehe Bild 4-21).

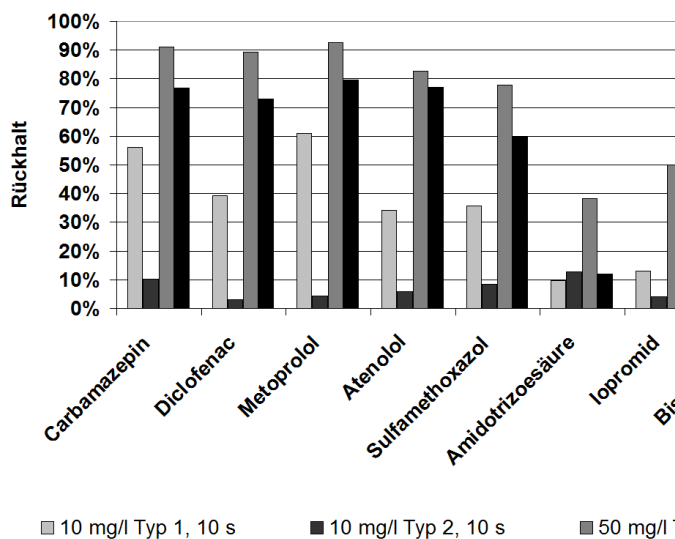


Bild 4-21: Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, Vergleich PAK Typ 1 und 2

Neben der kontinuierlichen Dosierung wurde in weiteren Versuchen die Einmaldosierung als Variante untersucht. In Laborversuchen mit in einer Trinkwassermatrix zudosierten Spurenstoffen (Carbamazepin und Diclofenac) konnte gezeigt werden, dass sich der Rückhalt durch die Einmaldosierung leicht verbessern lässt. Dies sollte in dem Feldversuch an der

Kläranlage mit der Abwassermatrix bestätigt werden. Zu Beginn der Filtrationszeit von 30 min wurde innerhalb von 4 min die gleiche Pulveraktivkohlemenge zugegeben, wie sie bei einer kontinuierlichen Dosierung über der gesamten Filtrationszeit zudosiert worden ist. Der Rückhalt wurde aus Kostengründen nur für Amidotrizoesäure bestimmt. Proben für die Analysen wurden wie bei den anderen Untersuchungen als Mischprobe über die gesamte Filtrationszeit entnommen. Wie in Bild 4-22 dargestellt, ist der Unterschied zwischen den beiden Dosierarten bei einer Dosierkonzentration von 20 und 50 mg PAK/l nicht signifikant. Somit konnten die vorher angesprochenen Ergebnisse aus den Laborversuchen in diesen Feldversuchen nicht bestätigt werden. Möglicherweise verringert die Abwassermatrix oder der nur schwer adsorbierbare Spurenstoff den erwarteten besseren Rückhalt aus der Einmaldosierung. Dies müssen weitere Messungen zeigen.

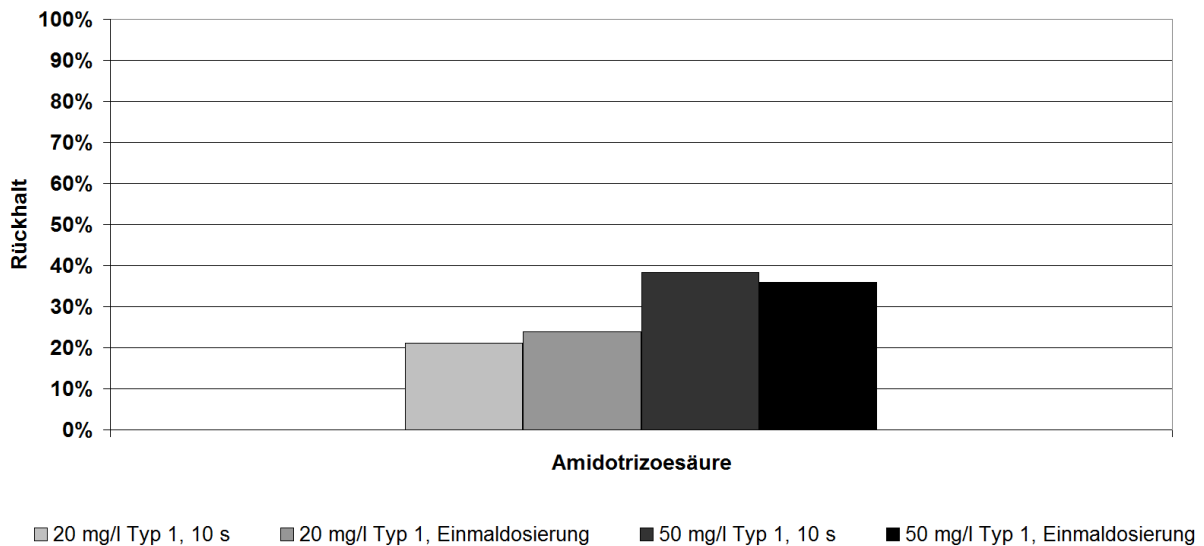


Bild 4-22: Vergleich zwischen kontinuierlicher und Einmaldosierung (PAK Typ 1)

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse aller Rückhalte-Versuche in Tabelle 4-13 dargestellt.

Tabelle 4-13: Gesamtübersicht über den Rückhalt von Spurenstoffen in den PAK-MF-Versuchen

n = 1	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Atenolol	Sulfamethoxazol	Amidotrizoesäure	Iopromid	Bisphenol A	EDTA	Ritalinsäure	Ibuprofen	Naproxen
				[%]								
10 mg/l Typ 1, 60 s	73,6	35,1	76,1	69,4	32,1	19,5	23,5	>94,9	14,8	8,3	22,7	31,5
10 mg/l Typ 1, 10 s	56,1	39,4	60,9	34,3	35,7	9,6	12,9	42,9	30,7	21,4	22,7	41,5
20 mg/l Typ 1, 60 s	84,9	75,7	85,9	43,1	49,4	20,2	>50	88,2	50,8	21,1	37,5	71,4
20 mg/l Typ 1, 10 s	82,6	65,0	89,2	43,4	62,8	21,1	37,5	85,7	4,6	35,7	41,4	60,0
50 mg/l Typ 1, 60 s	96,8	92,5	94,6	54,5	85,1	47,3	>79,2	25,0	22,8	61,9	50,0	>92,3
50 mg/l Typ 1, 10 s	91,1	89,3	92,7	>82,8	77,8	38,3	>50	>77,8	22,7	45,5	68,2	88,6
10 mg/l Typ 2, 10 s	10,2	3,1	4,3	5,9	8,3	12,7	4,0	20,0	0,9	31,0	5,9	22,8
50 mg/l Typ 2, 10 s	76,7	72,9	79,5	76,9	59,8	12,0	27,3	33,3	10,7	22,7	52,6	78,4
20 mg/l Typ 1, Einmaldosis						23,9						
50 mg/l Typ 1, Einmaldosis						36,0						

Membranbetrieb

Wie bereits beschrieben, wurden in den ersten vier Wochen des Versuchsbetriebes die Betriebsbedingungen für den geeigneten Betrieb hinsichtlich Flux, Filtrationszeit, Flockungsmitteldosierung und chemischer Membranreinigung für die anschließende Versuchszeit ermittelt. Die Zielstellung dieser Einstellungen war ein möglichst stabiler Betrieb. Die Einstellungen wurden daher eher konservativ gewählt und sind von Ende April bis Anfang Juli 2011, wie in Tabelle 3-13 beschrieben, nicht verändert worden.

Bild 4-23 zeigt die Entwicklung der Permeabilität bei 20°C und Bild 4-24 die Entwicklung des TMP (Transmembrandruck) während des Membrananlagenbetriebs. Da der Flux während der eigentlichen Versuchsdauer konstant eingestellt war und die Temperatur sich nur unwesentlich verändert hat, verläuft der TMP im Wesentlichen umgekehrt proportional zur Permeabilität. Die Werte sind als Stundenmittelwerte dargestellt. Die zu erkennenden

Betriebspausen resultierten aus Anlagenstillständen, verursacht durch technische oder organisatorische Umstände.

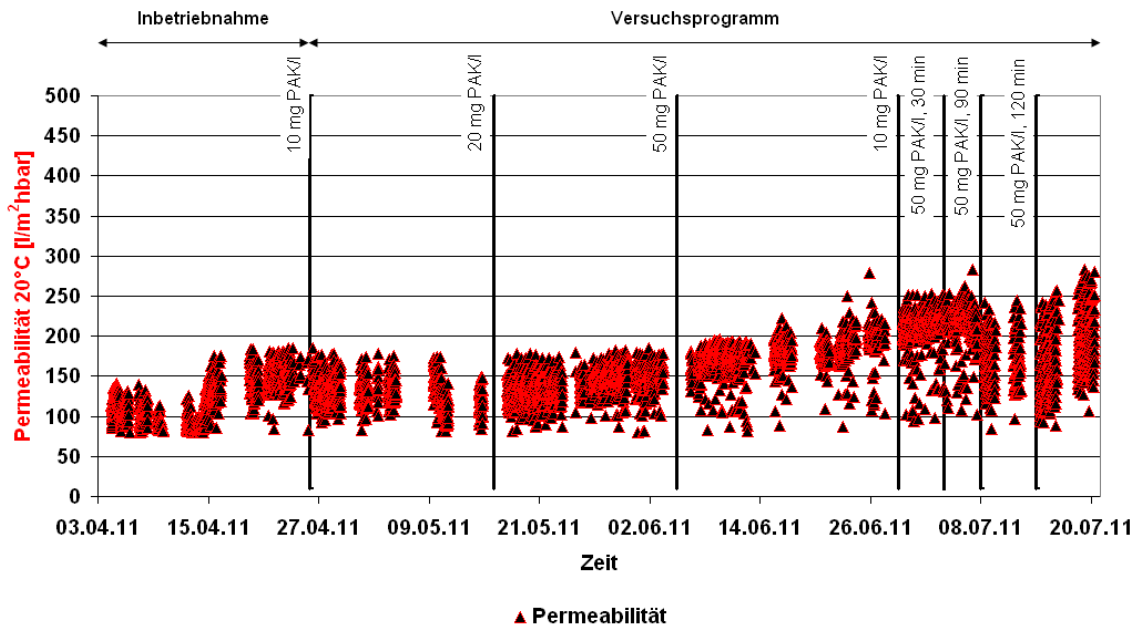


Bild 4-23: Entwicklung der Permeabilität bei 20°C während des Membrananlagenbetriebs. Die Angaben der Dosiermengen beziehen sich auf den Bereich jeweils rechts von der schwarzen Linie.

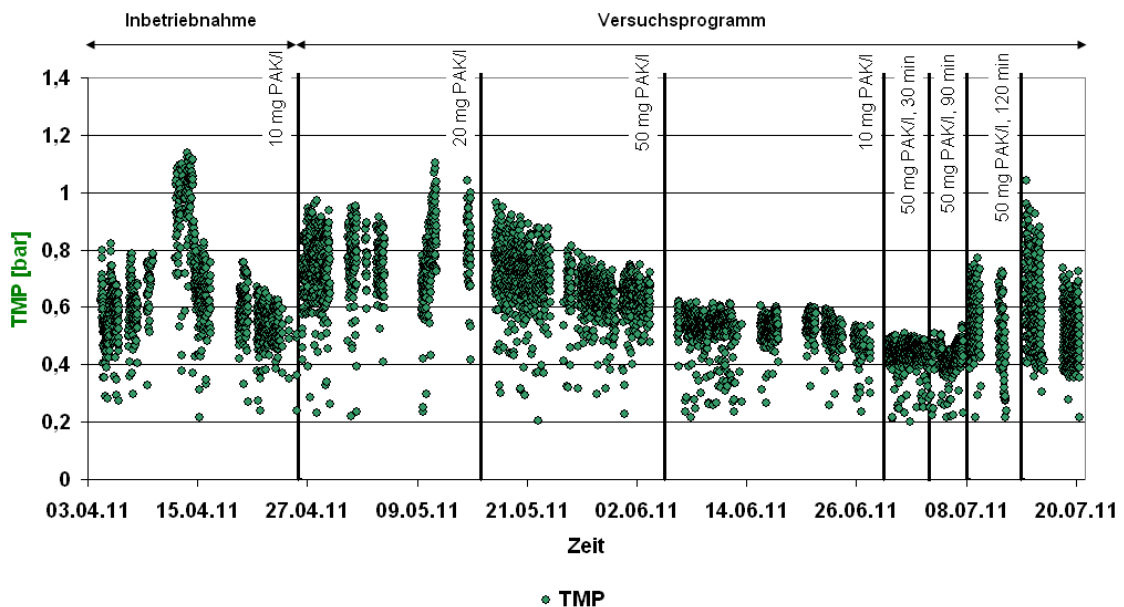


Bild 4-24: Entwicklung des TMP während des Membrananlagenbetriebs. Die Angaben der Dosiermengen beziehen sich auf den Bereich jeweils rechts von der schwarzen Linie.

Die Permeabilität bei 20°C schwankte während einer PAK-Dosierung von 10 mg/l ab dem 26.04.2011 stabil zwischen 100 und 170 l/(m²·h·bar) bzw. betrug im Mittel 130 l/(m²·h·bar). Eine Erhöhung der Dosiermenge auf 20 mg PAK/l hatte keinen signifikanten Effekt auf die Entwicklung der Permeabilität. Nach Erhöhung der Dosiermenge auf 50 mg PAK/l verbesserte sich die Permeabilität auf Werte von im Mittel 200 l/(m²·h·bar). Der positive Effekt höherer Dosierkonzentrationen wurde auch in anderen Untersuchungen des IWW festgestellt, (PANGLISCH et al., 2010). Allerdings kann der positive Trend auch auf die leichte Verbesserung der Zulaufqualität zurückzuführen sein (siehe Bild 3-12 und Bild 3-13). Unterschiede im Betrieb durch die beiden Pulveraktivkohlearten konnten nicht festgestellt werden.

Bis zum 4.7.2011 wurde die Membrananlage mit für die Trinkwasseraufbereitung eher konservativen Einstellungen, wie oben beschrieben, betrieben. Die Ausbeute betrug in dieser Zeit 93,6 %, und die Verfügbarkeit lag bei 94,9 %. Nach Beendigung der Untersuchungen bezüglich der Spurenstoffentfernung wurde die restliche Zeit genutzt, um die Anlage hinsichtlich Ausbeute und Verfügbarkeit zu optimieren. Aus diesem Grund wurde die Filtrationszeit zwischen zwei Rückspülungen schrittweise von 30 auf 120 min erhöht. Alle anderen Einstellungen wurden beibehalten. Diese Maßnahme führte zu einer Steigerung der Ausbeute und Verfügbarkeit auf 98,4 bzw. 98,7 %. Zwar kam es durch die Erhöhung der Filtrationsdauer auch zu einem Anstieg des mittleren TMP bis auf 0,6 bar, allerdings konnte die Permeabilität durch die normale Rückspülung in Kombination mit der chemischen Reinigung stabilisiert werden. Dies ist für einen Kläranlagenablauf ein außerordentlich gutes Ergebnis.

Diskussion der Ergebnisse

Der Einsatz einer zusätzlichen Prozessstufe mit Flockung, Pulveraktivkohle und Mikrofiltration für die Behandlung des Kläranlagenablaufs kann verschiedene Aufgaben erfüllen:

- Rückhalt von Spurenstoffen
- Verringerung der organischen Belastung (z.B. Färbung)
- Partikelrückhalt inkl. Rückhalt von Mikroorganismen

Dies ist aber nur sinnvoll, wenn diese Verfahrenskombination hinsichtlich des Einsatzes von Energie, Chemikalien und Zusatzstoffen ökologisch und ökonomisch nachhaltiger betrieben werden kann, als vergleichbare Verfahren mit dieser Zielstellung.

In dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass mit der Prozesskombination Flockung, Pulverkohle und keramische Mikrofiltration und mit den hier gewählten Pulveraktivkohlearten (D₅₀ Typ 1 = 3 µm und D₅₀ Typ 2 = 15 µm), PulverkohleKonzentrationen (10, 20 und

50 mg PAK/l) und Kontaktzeiten (10 und 60 Sekunden) die ausgewählten Spurenstoffe in einem gewissen Umfang entfernt werden konnten. Selbst schwer adsorbierbare Spurenstoffe wie Amidotrizoesäure und EDTA konnten noch zu 45 bzw. 20 % entfernt werden. Weiterhin wurde ersichtlich, dass selbst mit sehr kurzen Verweilzeiten von 10 Sekunden und niedrigen Konzentrationen von 10 und 20 mg PAK/l die Spurenstoffkonzentrationen erheblich reduziert werden konnten. Längere Kontaktzeiten, die hinsichtlich einer späteren Realisierung unter Umständen auch höhere Investitionen bzw. einen erhöhten Platzbedarf bedeuten, führten nicht zwingend zu besseren Ergebnissen.

Wie vermutet, konnten mit der feineren Pulveraktivkohle bei den meisten untersuchten Spurenstoffen bessere Ergebnisse erzielt werden. Welche Pulveraktivkohle später eingesetzt wird, hängt neben der Zielstellung auch von den Kosten ab. In einer späteren Anwendung sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, inwieweit die Dosierkonzentration der feineren Pulveraktivkohle reduziert werden kann, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wie mit der grobkörnigeren Pulveraktivkohle.

Der TOC, DOC, SAK und die Färbung konnten je nach PAK-Konzentration um teilweise mehr als 50 % reduziert werden. Unabhängig von der Zulaufwasserqualität und den gewählten Betriebsbedingung war die Entfernung von Partikeln größer 0,1 µm und damit der Bakterienrückhalt zu jeder Zeit sichergestellt. Untersuchungen zur Kombination Flockung und Mikrofiltration haben außerdem gezeigt, dass eine Virenelimination von bis zu 6 log-Stufen möglich ist.

Während der Versuchsdauer wurden die Betriebseinstellungen eher konservativ gewählt, um einen stabilen Prozess zu gewährleisten. Gegen Ende der Untersuchung konnte der Betrieb hinsichtlich Ausbeute und Verfügbarkeit von ca. 93 % auf 98 % durch Erhöhung der Filtrationszeit von 30 auf 120 min zwischen zwei Rückspülungen gesteigert werden. Die hohe Ausbeute zeigt, dass ein Einsatz von Pulveraktivkohle eine positive Wirkung auf den Membranbetrieb hat. Dies ist auf eine Verringerung des Membranfoulings und die Verbesserung der Rückspülbarkeit zurückzuführen. Weiteres Optimierungspotenzial ist aber noch vorhanden, zum einen durch die Erhöhung des Fluxes und zum anderen durch Reduzierung der Flockungsmittelmenge und des Chemikalieneinsatzes für die chemische Membranreinigung. Eine hohe Ausbeute sowie ein verminderter Chemikalieneinsatz führen auch zu einer Verringerung des Spülwasseranfalls.

Erfahrungsgemäß beinhaltet das Spülwasser im Wesentlichen alles, was von der Membran zurückgehalten, wird u. a. organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe, Partikel, Flockungsmittel, Pulveraktivkohle und Säure aus der chemischen Reinigung. Damit kann es gefahrlos in den Aufbereitungsprozess der Kläranlage zurückgeführt werden. Hierbei ist es

vorteilhaft, dass aufgrund der hohen erreichten Ausbeute nur 2–5 % zurückgeführt werden müssen.

4.3.3 Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Adsorptionstests für Sulfamethoxazol und Diclofenac mit molekular geprägten und nicht-molekular geprägten Polymeren in verschiedenen Matrices dargestellt.

Abtrennung von Diclofenac

Der Abtrennungsgrad von Diclofenac sowohl aus Wasser als auch aus Kläranlagenablauf nimmt mit der Konzentration der zugegebenen Polymerpartikel zu (Bild 4-25).

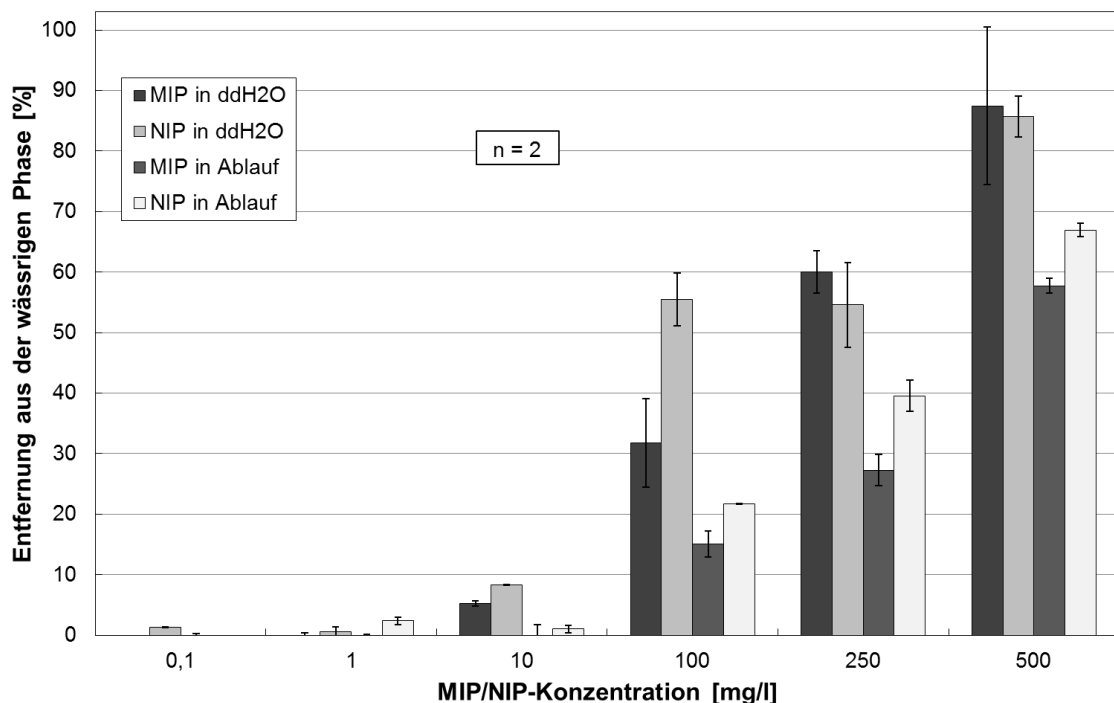


Bild 4-25: Adsorptionsleistung der Polymerpartikel für Diclofenac in unterschiedlichen Wässern

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass bei hohen Konzentrationen von geprägten Polymeren (250–500 mg/l) in ddH₂O kein Unterschied in der Adsorptionsleistung eines der beiden Polymerpartikeltypen zu beobachten ist. Bei mittleren Konzentrationen (10–100 mg/l) scheinen die NIPs mehr Diclofenac zu adsorbieren als die MIPs. Bei Verwendung von Kläranlagenablauf war die Adsorption von Diclofenac an ungeprägte Polymerpartikel stets höher als an die geprägten (MIP). Die Ergebnisse zeigen zudem, dass über den gesamten getesteten Konzentrationsbereich der Polymere keine spezifische Adsorption zu beobachten

ist. Die leicht höhere Adsorption an NIPs, die besonders in der Abwassermatrix auffällt, lässt sich durch blockierte Adsorptionsplätze auf den MIPs erklären.

Bei der Herstellung der MIPs wurde Diclofenac als freie Säure verwendet. Das radioaktiv markierte Diclofenac, welches für die Untersuchungen Verwendung fand, wurde jedoch als Natrium-Salz in die Testsuspension dosiert. Um die MIPs mit dem Diclofenac als freie Säure in Kontakt zu bringen, wurden weitere Versuche bei pH-Wert 4 für MIPs und NIPs Konzentrationen von 10 und 100 mg/l durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 4-26 dargestellt.

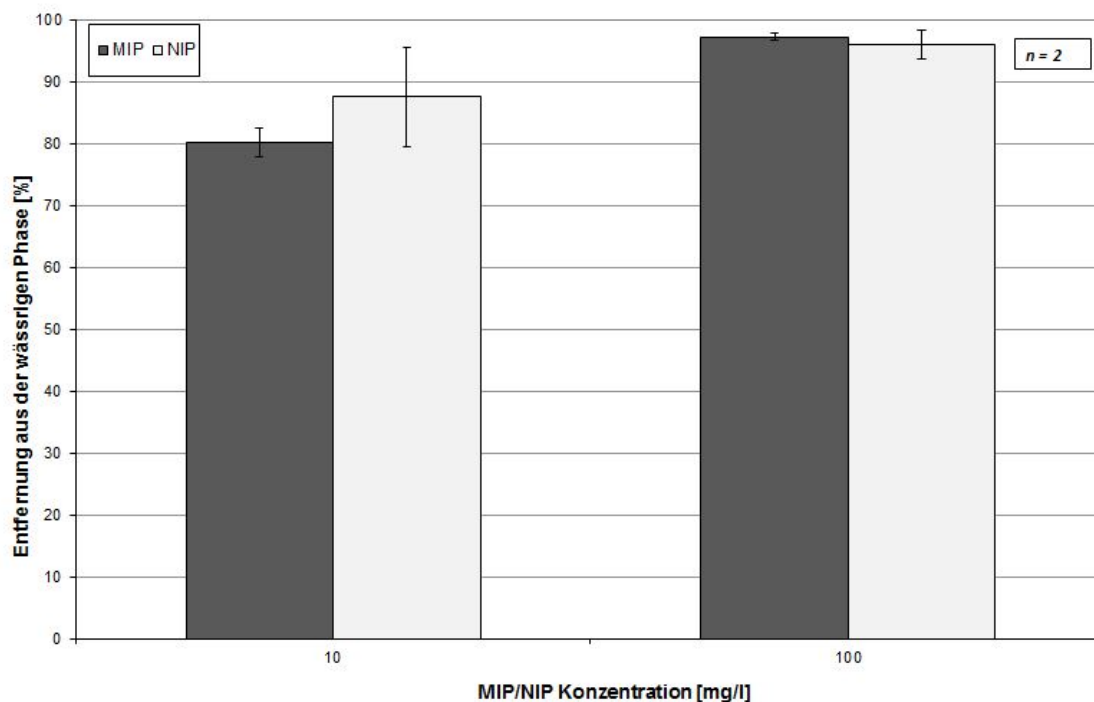


Bild 4-26: Prozentuale Adsorption des zugegebenen Diclofenac an MIPs und NIPs in ddH₂O bei pH 4

Im sauren pH-Bereich ist die Abtrennleistung sowohl der MIPs als auch NIPs für Diclofenac deutlich erhöht. Lag die Adsorption in ddH₂O bei einem pH-Wert von 7 (vgl. Bild 4-25) lediglich bei um die 5–10 % (10 mg/l MIPs bzw. NIPs), so konnte diese bei niedrigeren pH-Werten bis auf 80 % gesteigert werden (vgl. Bild 4-26). Allerdings erhöht sich die Adsorption von Diclofenac sowohl an den molekular geprägten Polymeren als auch an den nicht geprägten Partikeln. Demnach scheint sich mit der pH-Wert-Absenkung in erster Linie die Affinität von Diclofenac zur Polymermatrix zu erhöhen, was auf eine unspezifische Bindung hindeutet, da die undissoziierte Säure weniger polar ist als die dissoziierten Salze.

Abtrennung von Sulfamethoxazol

Im Folgenden werden in Bild 4-27 die Ergebnisse dargestellt, die in Experimenten mit MIPs mit Zielmolekül Sulfamethoxazol in Suspension erzielt wurden.

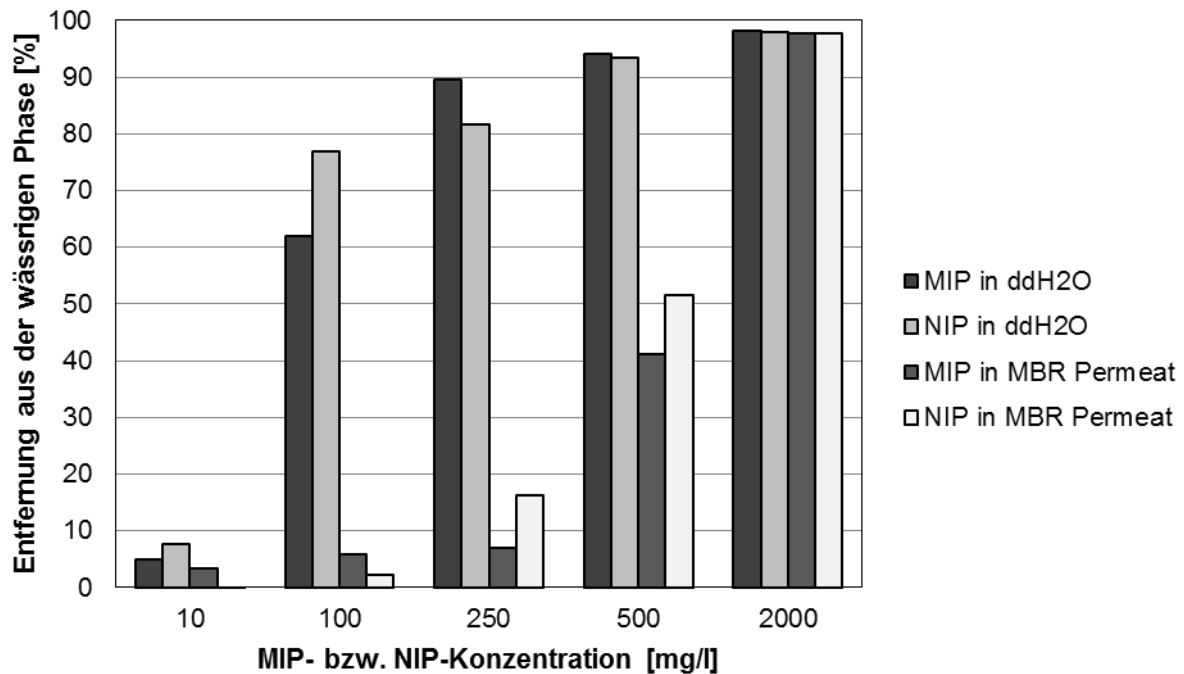


Bild 4-27: Prozentuale Adsorption von Sulfamethoxazol an MIPs und NIPs in ddH₂O und MBR Permeat

Die Darstellung zeigt eine höhere Adsorption von Sulfamethoxazol sowohl an MIPs als auch an NIPs in ddH₂O im Vergleich zu MBR Permeat, was auf die Anwesenheit anderer Stoffe im Wasser zurückzuführen ist, welche mit dem Zielmolekül in Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptionsplätze (spezifische wie unspezifische) stehen. Die Adsorption von Sulfamethoxazol in ddH₂O war bei einer Konzentration von 250 mg/l Polymer stets höher als 80 %.

In Bild 4-27 ist zu sehen, dass die Adsorptionsleistung der NIPs teilweise höher liegt als die der MIPs. Diese Ergebnisse sind nicht weiter verwunderlich, da auch in vergleichbaren Versuchen (vgl. VALTCHEV et al., 2009), der die Herstellung nachempfunden ist, gezeigt wurde, dass die NIPs in den meisten Fällen eine leicht höhere Adsorption zeigten als die verwendeten MIPs.

Ergebnisdiskussion

Es wurden zwei unterschiedliche MIPs auf ihr Adsorptionsvermögen für Diclofenac und Sulfamethoxazol in wässrigen Medien getestet.

Bei der Adsorption von Diclofenac wurde ein deutlicher pH-Einfluss auf die Adsorptionsleistung sowohl der getesteten MIPs als auch der NIPs beobachtet. Während bei einem pH-Wert von 7 für eine Abtrennung von 60 % des Zielmoleküls 500 mg/l Polymere nötig waren, konnte bei pH 4 schon bei einer Polymerkonzentration von 10 mg/l eine Adsorption von über 80 % gezeigt werden.

Eine Studie (DAI et al., 2011) beschreibt den Einsatz von MIPs zur Adsorption von Diclofenac aus verschiedenen Wässern (Flusswasser, deionisiertes Wasser). Die dort beschriebenen Ergebnisse von Suspensionsversuchen zeigen eine signifikant höhere Adsorption durch MIPs als durch die korrespondierenden NIPs und eine annähernd 100 %ige Adsorption des Zielmoleküls in deionisiertem Wasser. Die dort verwendeten MIPs wurden ebenfalls durch Fällungspolymerisation hergestellt, jedoch wurde als funktionales Monomer 2-Vinylpyridin (2-VP), und als Crosslinker Ethylenglycol-Dimethacrylat (EGDMA) verwendet. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die dort für die Adsorptionsversuche verwendeten Konzentrationen von Diclofenac (300–1000 mg/l) und die der Polymere mit 2 g/l um ein vielfaches höher waren als die an der FHNW gewählte Konzentration in Höhe von 6 µg/l Diclofenac, die sich an den abwassertypischen Diclofenac-Konzentrationen und als realistisch einsetzbaren Konzentrationen von MIPs zur Abwasserreinigung orientierten (DAI et al., 2011).

Bei den zuvor erwähnten Versuchen (vgl. XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009) mit Levofloxacin war die Adsorption an MIPs stets um 10–20 % höher als die an NIPs (Bild 4-28) wobei die Konzentration von Levofloxacin mit 1,8 mg/l wesentlich höher war als in den hier dargestellten Experimenten mit Diclofenac als Zielmolekül.

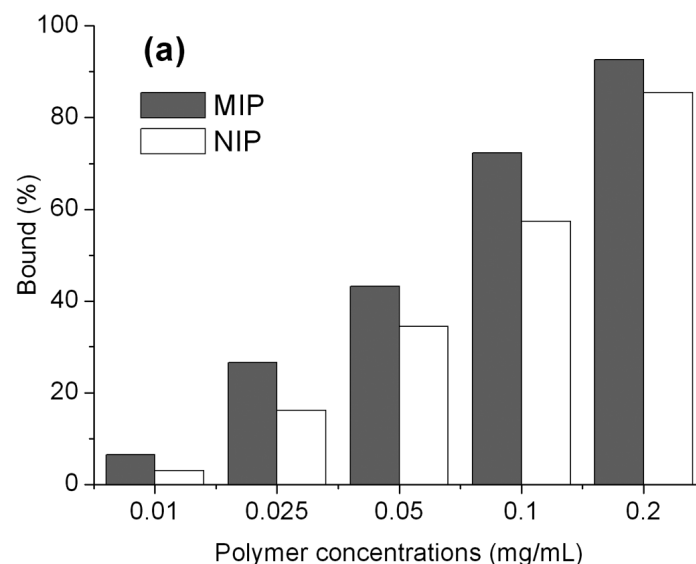


Bild 4-28: Adsorption von LVF ($5 \cdot 10^6$ mol/l) bei unterschiedlichen Konzentrationen von MIPs und NIPs in wässriger Phase (XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009)

Andere Studien haben im Vergleich von MIPs zu NIPs eine bessere spezifische Adsorption der MIPs zeigen können (vgl. DAI et al., 2011; SUN et al., 2008). Die Herstellung der MIPs, welche in diesem Projekt untersucht wurden, lehnt sich an die Herstellung von MIPs, welche positive Ergebnisse bei der Adsorption von Levofloxacin aus einer wässrigen Phase erzielen konnten (vgl. Bild 4-29) an, und unterscheidet sich von der Herstellung anderer mit Diclofenac getesteten MIPs (vgl. DAI ET AL., 2011; SUN ET AL., 2008).

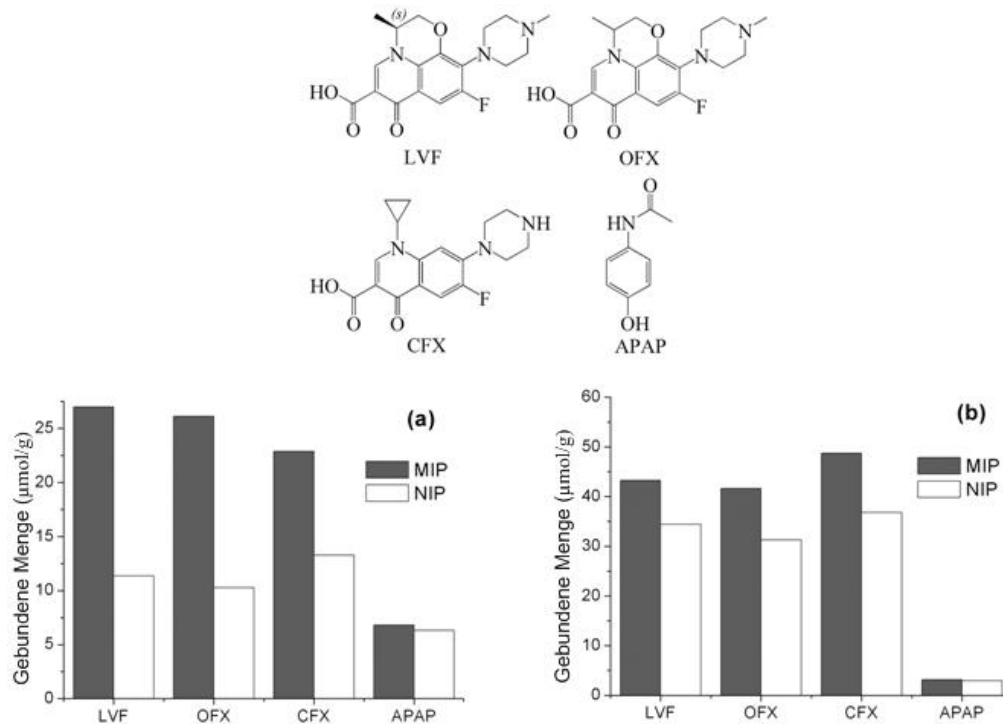


Bild 4-29: Adsorption unterschiedlicher Pharmazeutika an MIP und NIP in Acetonitril (a) und Wasser (b) [Polymer: 0,5 mg/ml; Pharmazeutika: $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l (a) und Polymer: 0,05 mg/ml; Pharmazeutika: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l (b); Kontaktzeit: 16 Stunden]; CFX = Ciprofloxacin, APAP: N-(4-hydroxyphenyl)acetamid, OFX - Ofloxacin, LVF - Levofloxacin (Adaptiert aus XIAO UND SHAHGALDIAN, 2009).

Die MIPs, welche auf die Adsorption von Sulfamethoxazol hin untersucht wurden, erreichten bei einer Konzentration von 250 mg Polymeren/l eine Adsorption von 80 % des Zielmoleküls.

Auch bei den Sulfamethoxazol-MIPs zeigte sich bei den Suspensionsversuchen kein signifikanter Unterschied der Adsorptionsleistung zwischen MIPs und NIPs, was sich jedoch mit den Beobachtungen von VALTCHEV et al. (2009) deckt.

Die Untersuchungen von molekular geprägten Polymeren hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit von Spurenstoffen, besonders in der Zielmatrix "Ablauf einer kommunalen Kläranlage" erscheinen auf Basis der beschriebenen Ergebnisse nicht als zielführend. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge bei der Herstellung der molekularen Prägnungen, die vielen Einflussfaktoren unterliegen, ist es im Rahmen dieses Projektes nicht sinnvoll, weitere

Untersuchungen mit anderen Zielmolekülen oder anderen Herstellungsmethoden oder Materialien durchzuführen.

Verwendung von MIPs zur Adsorption von Spurenstoffen ist im Bereich der Analytik (Festphasenextraktion) sinnvoller. Hier ist die Möglichkeit, die Zielsubstanz nach Adsorption an den MIPs zu desorbieren von Vorteil und wurde bereits gezeigt (vgl. VALTCHEV et al., 2009).

5 Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse der sieben Arbeitspakete des Teilprojektes MIKROMEM zeigen, dass Membranverfahren sehr gut geeignet sind, um in Abwässern vorkommende organische Spurenstoffe in hohem Maße zu entfernen. Die niedrigsten Ablaufkonzentrationen lassen sich dabei mit den dichten Membranverfahren wie zum Beispiel der Nanofiltration erreichen. Bei der Verwendung poröser Membranen in MBR kann die biologische Elimination durch Bioaugmentation und optimierte Prozessführung gesteigert werden. Um mit MBR-Anlagen signifikant höhere Eliminationen als in der konventionellen Abwasserreinigung zu erzielen, ist hier jedoch eine Kombination mit Adsorptionsmitteln nötig. Pulveraktivkohle kann dabei entweder direkt in die Belebungsstufe des MBR gegeben werden oder vor einer Filtration des Kläranlagenablaufs zudosiert werden.

Anhand der Versuche zur direkten Nanofiltration von Kläranlagenablauf konnte bestätigt werden, dass mit diesem Verfahren substanzabhängig hinreichende Rückhalte möglich sind. Die Permeatkonzentrationen der meisten Spurenstoffe lagen unter 30 ng/l. Ausnahmen mit höheren Permeatkonzentrationen bildeten EDTA, Bisphenol A, Benzotriazol und TCPP. Für Benzotriazol wurden dauerhaft deutlich erhöhte Permeatkonzentrationen $> 1 \mu\text{g/l}$ gemessen. Bei Einbindung der Nanofiltration in den Gesamtprozess ist zu berücksichtigen, dass eine reine Filtration keine Schadstoffsinke darstellt. Das NF-Konzentrat bedarf einer weiteren Behandlung, die sicherstellen muss, dass die zurückgehaltenen Schadstoffe dauerhaft aus dem Wasserkreislauf entfernt werden. Mögliche Verfahren wie Oxidation oder Aktivkohle-adsorption des NF-Konzentrats werden Gegenstand der Untersuchungen in der zweiten Projektphase sein. Im Rahmen der Untersuchungen in der ersten Phase wurde außerdem beobachtet, dass die Abläufe von Kläranlagen auch bei einer abschließenden Sandfiltration in der Regel einer weiteren Vorbehandlung bedürfen, um einen stabilen Betrieb des nachgeschalteten Membranverfahrens, zumindest bei Verwendung des eingesetzten Membranmoduls (DOW Filmtech NF 90), zu gewährleisten. Ein stabiler Betrieb ist sonst nur mit sehr geringen flächenspezifischen Permeatflüssen von deutlich unter $10 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ möglich.

Die Untersuchungen am zweistraßigen MBR in Xanten-Vynen zeigen, dass durch die Betriebsweise der beiden MBR-Straßen bei Schlammaltern von 34 bzw. 45 Tagen (Variation der TS-Gehalte bei gleicher Belastungsfracht) gleichermaßen keine nennenswerte Elimination von Metoprolol oder Benzotriazol erreicht werden konnte. Für die Stoffe Sulfamethoxazol und EDTA konnte in der Straße mit dem höheren Schlammalter eine höhere Elimination erreicht werden. Die geringen Zulaufkonzentrationen an Amidotrizoesäure, PFOA, PFOA und Ritalinsäure lassen keine Vergleichbarkeit der Eliminationen beider Straßen zu. Die weiteren Untersuchungsergebnisse werden Aufschluss darüber geben, inwieweit sich eine

Veränderung von Betriebsparametern (TS-Gehalt, Belastungsfracht, HRT) auf die Spurenstoffelimination auswirkt.

In Laborversuchen zur Bioaugmentation von MBRs mit dem Bakterien-Stamm *Sphingomonas* sp. TTNP3 konnte ein verstärkter biologischer Umsatz von Bisphenol A erreicht werden. Die Anwendbarkeit und Wirksamkeit der Bioaugmentation im Pilotmaßstab soll daher in der zweiten Projektphase im Rahmen von Langzeitversuchen näher untersucht werden.

Die Versuche zur Dosierung von Pulveraktivkohle in die Belebungsstufe eines MBR zeigten, dass sich die Eliminationen für organische Spurenstoffe deutlich steigern lassen. Die Konzentrationen im Ablauf des PAK-MBR-Prozesses lagen bei einer PAK-Konzentration von 50 mg/l MBR-Zulauf für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol unter 40 ng/l. Nur Benzotriazol wies mit 260 ng/l im Permeat eine etwas höhere Konzentration auf, wobei auch hier eine Gesamtelimination von über 80 % erreicht wurde. Zudem wurde deutlich, dass der adsorptive Rückhalt während der konstanten PAK-Zugabe zunahm, was auf Sekundäreffekte wie Nachadsorption durch PAK-Aufkonzentrierung oder eventuell verbesserten biologischen Abbau hindeutet. Aufgrund dieser Sekundäreffekte kann vermutlich langfristig mit einer deutlich niedrigeren Aktivkohlekonzentration gearbeitet werden. So ließen sich Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol bei Versuchen mit 10 mg PAK/l Zulauf in Seelscheid zu über 90 % entfernen. Sowohl bei den Versuchen in Kaarst als auch den Versuchen in Seelscheid wirkte sich die PAK-Dosierung positiv auf die Entwicklung der transmembranen Druckdifferenz aus. Dies lässt Einsparungen beim Betrieb erwarten, da mit kürzeren Rückspül- bzw. Filtrationspausenzeiten gearbeitet werden kann und Membranreinigungen seltener nötig werden. Detailliertere Erkenntnisse zu diesen Punkten werden von weiteren PAK-MBR-Versuchen in der zweiten Projektphase erwartet.

Auch mit der Prozesskombination Flockung, Pulveraktivkohle und keramische Mikrofiltration konnten mit den hier gewählten Pulveraktivkohlearten (D_{50} Typ 1 = 3 μm und D_{50} Typ 2 = 15 μm), Pulveraktivkohlekonzentrationen (10, 20 und 50 mg PAK/l) und Kontaktzeiten (10 und 60 Sekunden) die ausgewählten Spurenstoffe in einem gewissen Umfang entfernt werden. Selbst schwer adsorbierbare Spurenstoffe wie Amidotrizoesäure und EDTA konnten noch zu 45 bzw. 20 % entfernt werden. Mit der feineren Pulveraktivkohle konnten bei den meisten untersuchten Spurenstoffen bessere Ergebnisse erzielt werden. Weiterhin wurde ersichtlich, dass selbst mit sehr kurzen Verweilzeiten von 10 Sekunden und niedrigen Konzentrationen von 10 und 20 mg PAK/l die Spurenstoffkonzentrationen erheblich reduziert werden konnten. Längere Kontaktzeiten, die hinsichtlich einer späteren Realisierung unter Umständen auch höhere Investitionen bzw. einen erhöhten Platzbedarf bedeuten, führten nicht zwingend zu besseren Ergebnissen.

Bei der Herstellung molekular geprägter Polymere (MIP = molecularly imprinted polymers) zeigte sich in Adsorptionsversuchen im Vergleich mit ungeprägten Polymerpartikeln keine verbesserte Adsorption der Zielsubstanzen Diclofenac bzw. Sulfamethoxazol. Daher wird das Verfahren in der zweiten Projektphase nicht weiterverfolgt.

Trotz der sehr erfolgreichen Untersuchungsergebnisse muss erwähnt werden, dass das Erreichen von Nullkonzentrationen im Ablauf von Kläranlagen für organische Spurenstoffe mit den hier untersuchten Verfahren unter vertretbarem Aufwand nicht möglich ist. Aufgrund der Vielzahl an organischen Spurenstoffen mit den unterschiedlichsten Stoffeigenschaften ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass entweder die biologische Abbaubarkeit eines der o. g. Stoffe sehr gering ist, und/oder seine Adsorbierbarkeit an Aktivkohle bei geringen Pulveraktivkohlekonzentrationen für eine hinreichend effektive Abscheidung nicht ausreicht und darüber hinaus selbst von dichten Membranen nicht vollständig zurückgehalten werden kann. Ein solcher „Problemstoff“ ist Benzotriazol, wie sich an verschiedenen Stellen innerhalb von MIKROMEM gezeigt hat.

In Tabelle 5-1 sind zusammenfassend die Eliminationsleistungen und Ablaufkonzentrationen der untersuchten Verfahren für einzelne Spurenstoffe verzeichnet. Die Ergebnisse der Versuche zur Bioaugmentation sowie zur spezifischen Adsorption mit molekular geprägten Polymeren sind nicht aufgeführt, da es sich hierbei um Laborversuche handelte, die nur einen bzw. zwei Spurenstoffe betrachtet haben. Die Werte zu MBR und PAK-MBR beziehen sich auf die Versuche in Seelscheid. Für PAK-MF sind die gemittelten Eliminationen von zwei Versuchen mit unterschiedlichen PAK-Kontaktzeiten verzeichnet. Hier ist außerdem zu beachten, dass sich die Eliminationen auf ein Rohwasser beziehen, das bereits eine biologische Abwasserreinigung durchlaufen hat. Die Gesamteliminationen bezogen auf das Rohabwasser sind entsprechend höher.

Tabelle 5-1: Vergleich der in den einzelnen Arbeitspaketen gemessenen Eliminationen und Ablaufkonzentrationen

	DNF/ MBR-NF		Prozessop- timierung		MBR		PAK-MBR 10 mg PAK/l		PAK-MF 20 mg PAK/l	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
Carbamazepin	1	1	5	5	5	5	1	1	2	3
Diclofenac	1	1	5	5	5	5	1	3	3	4
Metoprolol	1*	1*	5	5	3*	5*	1*	3*	2	3
Sulfamethoxazol	1	1	5	5	3	3	1	1	4	3
Benzotriazol	5	5	5	5	4	5	1	4	n.v.	n.v.
Amidotrizoesäure	1*	1*	n.b.	1	n.b.*	5*	4*	3*	5	5
Bisphenol A	5*	5*	1	1	2*	3*	1*	2*	2	1
PFOS	n.b.*	1*	5	1	n.b.*	1*	n.b.*	1*	n.v.	n.v.
PFOA	n.v.*	1*	5	1	n.b.*	1*	n.b.*	1*	n.v.	n.v.
TCPP	1*	3*	5	3	2*	3*	2*	3*	n.v.	n.v.
EDTA	5*	5*	5	5	3*	5*	2*	5*	5	5
Ritalinsäure	n.v.	n.v.	n.b.	1	2*	1*	3*	2*	5	2

* Einzelmesswerte, n.v.: Wert nicht verfügbar, n.b.: nicht bestimmbar, Zulaufkonzentration unterhalb Bestimmungsgrenze

Legende zu Tabelle 5-1

	E: Entfernung	A: Ablaufkonzentration
1	> 90 %	< 50 ng/l
2	80–90 %	50–100 ng/l
3	60–80 %	100–500 ng/l
4	30–60 %	500–1000 ng/l
5	< 30 %	> 1.000 ng/l

6 Literaturverzeichnis

ABEGGLEN, C., JOSS, A., MCARDELL, C. S., FINK, G., SCHLÜSENER, M. P., TERNES, T. A., SIEGRIST, H. (2009): The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research* 43 (7), S. 2036-2046. DOI: 10.1016/j.watres.2009.02.005.

ADHAM, S. S., SNOEYINK, V. L., CLARK, M. M., BERSILLON, J.-L. (1991a): Ultrafiltration of Groundwater With Powdered Activated Carbon Pretreatment for Organics Removal In: *Proceedings Conference on Membrane Processes*, Orlando, März 1991, AWWA.

ADHAM, S. S., SNOEYINK, V. L., CLARK, M. M., BERSILLON, J.-L. (1991b): Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System. *Journal American Water Works Association* 83 (12), S. 81-91.

ANG, W. S., LEE, S., ELIMELECH, M. (2006): Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 272 (1-2), S. 198-210. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.07.035.

ANONYMUS (1995): Enhanced ultrafiltration for Cristal clear water. *Membrane Technology* 1995 (65), S. 6-8. DOI: 10.1016/s0958-2118(00)89166-1.

ARGE (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 1 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001F, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf.

ASANO, T., BURTON, F. L., LEVERENZ, H. L., TSUCHIHASHI, R., TCHOBANOGLOUS, G. (2007): *Water reuse: issues, technologies and applications*. McGraw-Hill Professional, New York. ISBN 0071459278.

ATV-DVWK-A 131 (2000): *ATV-DVWK-A 131 - Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*.

BEIER, S. (2010): *Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwasser*. Dissertation, RWTH Aachen. In: Pinnekamp, J. (Hrsg.): *Schriftenreihe Gewässerschutz - Wasser - Abwasser*, Band 222, Aachen.

- BELLONA, C., DREWES, J. E., XU, P., AMY, G. (2004): Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 38 (12), S. 2795-2809. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.034.
- BELLONA, C., HEIL, D., YU, C., FU, P., DREWES, J. E. (2012): The pros and cons of using nanofiltration in lieu of reverse osmosis for indirect potable reuse applications. *Separation and Purification Technology* 85 (0), S. 69-76. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.09.046.
- BERG, P., HAGMEYER, G., GIMBEL, R. (1997): Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination* 113 (2–3), S. 205-208. DOI: 10.1016/s0011-9164(97)00130-6.
- BERGMAN, R. A. (1995): Membrane softening versus lime softening in Florida: A cost comparison update. *Desalination* 102 (1–3), S. 11-24. DOI: 10.1016/0011-9164(95)00036-2.
- BERNHARD, M., MÜLLER, J., KNEPPER, T. P. (2006): Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40 (18), S. 3419-3428. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.011.
- BISWAS, N., ARBUCKLE, W. B., HAJRA, M. G. (2003): Polyurethane foam filter / PAC adsorber. *Journal American Water Works Association* 95 (5), S. 183-188.
- BORNEMANN, C., KOLISCH, G., HACHENBERG, M., OSTHOFF, T., TAUDIEN, Y., BENSTÖM, F., HERR, J., KAUB, M., LYKO, S., PLATZ, S., STEPKES, H., WETT, B. (2012): Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001E, Arge "Forschung Spurenstoffe NRW", Teilprojekt 5, Abschlussbericht im Auftrag des MKULNV NRW. Am 18.09.2012 noch unveröffentlicht.
- BOUJU, H., RICKEN, B., BEFFA, T., CORVINI, P. F.-X., KOLVENBACH, B. A. (2012): Isolation of Bacterial Strains Capable of Sulfamethoxazole Mineralization from an Acclimated Membrane Bioreactor. *Applied and Environmental Microbiology* 78 (1), S. 277-279. DOI: 10.1128/AEM.05888-11.
- BRAEKEN, L., VAN DER BRUGGEN, B. (2009): Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds. *Desalination* 240 S. 127-131. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.069.
- BREPOLS, C., SCHÄFER, H., ENGELHARDT, N. (2009): Economic aspects of large scale membrane bioreactors. In: Proceedings Final MBR-Network Workshop "Salient outcomes of

the European R&D projects on MBR Technology”, Berlin, 31.03.–01.04.2009, MBR-Network. S. 79-80.

BRUCHET, A., LAÎNÉ, J. M. (2005): Efficiency of membrane processes for taste and odor removal. *Water Science & Technology* 51 (6-7), S. 257-265.

BUND DER STEUERZAHLER (2010): Abwassergebühren 2010/09, online verfügbar unter: http://www.steuerzahler-nrw.de/files/33068/Anlage_1_Abwassergebuehren.pdf.

CAMPOS, C., MARIÑAS, B. J., SNOEYINK, V. L., BAUDIN, I., MICHEL LAÎNÉ, J. (1998): Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes. *Desalination* 117 (1–3), S. 265-271. DOI: 10.1016/s0011-9164(98)00115-5.

CAMPOS, C., MARINAS, B. J., SNOEYINK, V. L., BAUDIN, I., LAINÉ, J. M. (2000a): PAC-Membrane Filtration Process. II: Model Application. *Journal of Environmental Engineering* 126 (2), S. 104-111. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:2(104).

CAMPOS, C., SNOEYINK, V. L., BAUDIN, I., LAÎNÉ, J.-M. (2000b): PAC-Membrane Filtration Process.I: Model Development. *Journal of Environmental Engineering* 126 (2), S. 97-103. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:2(97).

CARBALLA, M., FINK, G., OMIL, F., LEMA, J. M., TERNES, T. (2008): Determination of the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 42 (1–2), S. 287-295. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.012.

CHENXI, W., SPONGBERG, A. L., WITTER, J. D. (2008): Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 73 (4), S. 511-518. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.026.

CIRJA, M., ZÜHLKE, S., IVASHECHKIN, P., SCHÄFFER, A., CORVINI (2006): Fate of a¹⁴C-Labeled Nonylphenol Isomer in a Laboratory-Scale Membrane Bioreactor. *Environmental Science & Technology* 40 (19), S. 6131-6136. DOI: 10.1021/es060668z.

CLARA, M. (2004): Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung. Dissertation, TU Wien. Auch in: *Wiener Mitteilungen Wasser, Abwasser, Gewässer* 191. ISBN 3-85234-082-9.

CLARA, M., KREUZINGER, N., STRENN, B., GANS, O., KROISS, H. (2005): The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39 (1), S. 97-106. DOI: 10.1016/j.watres.2004.08.036.

CLEUVERS, M. (2003): Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142 (3), S. 185-194. DOI: 10.1016/s0378-4274(03)00068-7.

COSTA, A. R., DE PINHO, M. N. (2006): Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination* 196 (1–3), S. 55-65. DOI: 10.1016/j.desal.2005.08.030.

CYNA, B., CHAGNEAU, G., BABLON, G., TANGHE, N. (2002): Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France. *Desalination* 147 (1–3), S. 69-75. DOI: 10.1016/s0011-9164(02)00578-7.

DAI, C.-M., GEISSEN, S.-U., ZHANG, Y.-L., ZHANG, Y.-J., ZHOU, X.-F. (2011): Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental Pollution* 159 (6), S. 1660-1666. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.02.041.

DE WEVER, H., WEISS, S., REEMTSMA, T., VEREecken, J., MÜLLER, J., KNEPPER, T., RÖRDEN, O., GONZALEZ, S., BARCELO, D., DOLORES HERNANDO, M. (2007): Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. *Water Research* 41 (4), S. 935-945. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.013.

DEGRÉMONT (2007): *Water Treatment Handbook* 7th edition. S. 1472-1478. ISBN 978-2-7430-0970-0.

DOLAR, D., GROS, M., RODRIGUEZ-MOZAZ, S., MORENO, J., COMAS, J., RODRIGUEZ-RODA, I., BARCELÓ, D. (2012): Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR–RO. *Journal of Hazardous Materials* S. XX-XX (in Druck). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.029.

DONG, B.-Z., CHEN, Y., GAO, N.-Y., FAN, J.-C. (2005): Treatment of micro-polluted water resources by powdered activated carbon-ultrafiltration membrane. *Journal of Tongji University* 33 (6), S. 777-780. (nur Kurzfassung verfügbar).

DUIN, O., WESSELS, P., VAN DER ROEST, H., UIJTERLINDE, C., SCHOONWILLE, H. (2000): Direct nanofiltration or ultrafiltration of WWTP effluent? *Desalination* 132 (1–3), S. 65-72. DOI: 10.1016/s0011-9164(00)00136-3.

ERNST, M. (2000): Abtrennung organischer Verbindungen aus kommunalen Kläranlagenabläufen mittels Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit dem Ziel der künstlichen Grundwasseranreicherung. Dissertation, TU Berlin. Auch in: *VDI series 15 Environmental Engineering* 221, VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN 3-18-322115-2.

FAHLENKAMP, H., NÖTHER, T., NOWOTNY, N., LAUNER, M. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Teil 3. Förderkennzeichen.: IV-9-0421720030, Universität Dortmund, Abschlussbericht im Auftrag des
MUNLV NRW. URL:
<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht%20-%20Stand%20-%20080327.pdf>.

FENT, K. (2003): Ökotoxikologie, 2. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. ISBN 3-13-109992-5.

FENT, K. (2007): Ökotoxikologie, 3. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. ISBN 978-3-13-109993-8.

FERRARI, B. T., PAXÉUS, N., GIUDICE, R. L., POLLIO, A., GARRIC, J. (2003): Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55 (3), S. 359-370. DOI: 10.1016/s0147-6513(02)00082-9.

GEHRING, M. (2004): Verhalten der endokrin wirksamen Substanz Bisphenol A bei der kommunalen Abwasserentsorgung. Dissertation, TU Dresden. Auch in: Bilitewski, B. und Werner, P. (Hrsg.): Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden, Bd. 34, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, ISBN 3-934253-27-X.

GIMBEL, R., MULDER, T. (1989): Stand der Kenntnisse über die physikalisch-chemischen Grundlagen zur Trübstoffabscheidung in Tiefenfiltern. *Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH (IWW) - Institut an der Universität-GH-Duisburg*, 4, S. 47-78.

GÖBEL, A., THOMSEN, A., MCARDELL, C. S., ALDER, A. C., GIGER, W., THEIß, N., LÖFFLER, D., TERNES, T. A. (2005): Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A* 1085 (2), S. 179-189. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.05.051.

GÖBEL, A., MCARDELL, C. S., JOSS, A., SIEGRIST, H., GIGER, W. (2007): Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment* 372 (2–3), S. 361-371. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.039.

GORENFLO, A., VELÁZQUEZ-PADRÓN, D., FRIMMEL, F. H. (2003): Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. *Desalination* 151 (3), S. 253-265. DOI: 10.1016/s0011-9164(02)01018-4.

HABERER, K., NORMANN, S. (1977): Untersuchungen zu einer neuartigen Pulveraktivkohle-Filtrationstechnik für die Wasseraufbereitung. *Vom Wasser* 49 S. 331-343.

HABERER, K., NORMANN, S. (1991): The Haberer Process: Combining Contact Flocculation, Filtration, and PAC Adsorption. *Journal American Water Works Association* 83 (9), S. 82-89.

HENEGHAN, K. S., CLARK, M. M. (1991): Surface Water Treatment by Combined Ultrafiltration/PAC Adsorption/Coagulation for Removal of Natural Organics, Turbidity and Bacteria. In: *Proceedings Conference on Membrane Processes, Orlando, März 1991, AWWA*.

HOBBY, R. (1995): Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle. Dissertation, Universität Duisburg (GH).

HOBBY, R., KÖHLER, J., GIMBEL, R. (1996): Use of PAC to remove pesticides and organic matter in special adsorbers and in conventional filters. *Water Supply* 14 (2), S. 187-200.

HOLLAND, N. (2008): An investigation into the Role of Morphology on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers. PhD Thesis, Waterford Institute of Technology.

HÖRSING, M., LEDIN, A., GRABIC, R., FICK, J., TYSKLIND, M., JANSEN, J. L. C., ANDERSEN, H. R. (2011): Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research* 45 (15), S. 4470-4482. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.033.

IVASHECHKIN, P. (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Dissertation, RWTH Aachen. Auch in: Pinnekamp, J. (Hrsg.): *Schriftenreihe Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 205*. ISBN 3-938996-11-0.

JEKEL, M. (2006): Vorkommen und Verhalten der Röntgenkontrastmittel im Berliner Wasserkreislauf. RKM Workshop des KWB, Berlin, 27.03.2006, KWB.

JJEMBA, P. K. (2006): Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63 (1), S. 113-130. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2004.11.011.

JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A. C., GÖBEL, A., MCARDELL, C. S., TERNES, T., SIEGRIST, H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (14), S. 3139-3152. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.031.

JOSS, A., ZABCZYNSKI, S., GÖBEL, A., HOFFMANN, B., LÖFFLER, D., MCARDELL, C. S., TERNES, T. A., THOMSEN, A., SIEGRIST, H. (2006): Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40 (8), S. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.014.

JOSS, A., BAENNINGER, C., FOA, P., KOEPKE, S., KRAUSS, M., MCARDELL, C. S., ROTTERMANN, K., WEI, Y., ZAPATA, A., SIEGRIST, H. (2011): Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO₂ addition as scaling control. *Water Research* 45 (18), S. 6141-6151. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.011.

KALUZA, U., KLINGELHÖFER, P., TAEGER, K. (1998): Microbial degradation of EDTA in an industrial wastewater treatment plant. *Water Research* 32 (9), S. 2843-2845. DOI: 10.1016/s0043-1354(98)00048-7.

KAZNER, C., FINK, G., TERNES, T., WINTGENS, T., MELIN, T. (2007): Removal of organic micropollutants by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon for artificial groundwater recharge with reclaimed wastewater. In: Proceedings 5th IWA specialised conference on assessment & control of micropollutants/hazardous substances in water, Frankfurt/Main, 17.–20.06.2007, IWA.

KAZNER, C., BAGHOT, S., SHARMA, S., WINTGENS, T., MELIN, T. (2008a): Comparing the effluent organic matter removal of direct NF and powdered activated carbon/NF as high quality pretreatment options for artificial groundwater recharge. *Water Science & Technology* 57 (6), S. 821-827.

KAZNER, C., LEHNBERG, K., KOVALOVA, L., DOTT, W., MELIN, T. (2008b): Nanofiltration kombiniert mit Adsorption an Pulverkohle (Braunkohlenkoksstaub) zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser. Abschlussbericht, AiF-Forschungsvorhaben 14773 N, RWTH Aachen.

KAZNER, C., LEHNBERG, K., KOVALOVA, L., WINTGENS, T., MELIN, T., HOLLENDER, J., DOTT, W. (2008c): Removal of endocrine disruptors and cytostatics from effluent by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon. *Water Science & Technology* 58 (8), S. 1699. DOI: 10.2166/wst.2008.542.

KAZNER, C. (2011): Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse. Dissertation, RWTH Aachen. Am 18.09.2012 noch unveröffentlicht.

KIMURA, K., AMY, G., DREWES, J. E., HEBERER, T., KIM, T.-U., WATANABE, Y. (2003): Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 227 (1-2), S. 113-121. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.005.

KIMURA, K., HARA, H., WATANABE, Y. (2007): Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. *Environmental Science & Technology* 41 (10), S. 3708-3714. DOI: 10.1021/es061684z.

KINNEY, C. A., FURLONG, E. T., ZAUGG, S. D., BURKHARDT, M. R., WERNER, S. L., CAHILL, J. D., JORGENSEN, G. R. (2006): Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destined for Land Application†. *Environmental Science & Technology* 40 (23), S. 7207-7215. DOI: 10.1021/es0603406.

KNEPPER, T. P., WERNER, A., BOGENSCHÜTZ, G. (2005): Determination of synthetic chelating agents in surface and waste water by ion chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1085 (2), S. 240-246. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.06.045.

KÖHLER, J. (1997): Praxisorientierte Untersuchungen zur Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an pulverförmiger Aktivkohle. Dissertation, Universität Duisburg (GH).

KOLVENBACH, B., SCHLAICH, N., RAOUI, Z., PRELL, J., ZÜHLKE, S., SCHÄFFER, A., GUENGERICH, F. P., CORVINI, P. F. (2007): Degradation pathway of bisphenol A: does ipso substitution apply to phenols containing a quaternary alpha-carbon structure in the para position? *Applied and Environmental Microbiology* 73 (15), S. 4776-4784.

KRAUSS, M., LONGRÉE, P., DE HEYDER, B., VAN HOUTTE, E., HOLLENDER, J. (2008): Fate of NDMA and its Precursors during Polishing of Wastewater for Artificial Groundwater Recharge. In: Proceedings IWA World Water Congress, Wien, 07.–12.09. 2008, IWA.

LEE, H.-B., SARAFIN, K., PEART, T. E. (2007): Determination of β -blockers and β 2-agonists in sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1148 (2), S. 158-167. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.03.024.

MATSUI, Y., YUASA, A., COLAS, F. (2000): Effect of operational modes on the removal of a synthetic organic chemical by powdered-activated carbon during ultrafiltration. In:

Proceedings Conference on Membrane in Drinking and Industrial Water Production, Paris, 03.–06.10.2000, Desalination Publications 1. S. 215-224.

MATSUI, Y., MURASE, R., SANOGAWA, T., AOKI, N., MIMA, S., INOUE, T., MATSUSHITA, T. (2005): Rapid adsorption pretreatment with submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Science & Technology* 51 (6-7), S. 249-256.

MATSUI, Y., AIZAWA, T., SUZUKI, M., KAWASE, Y. (2006): Adsorptive removal of geosmin by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon adsorption. In: Proceedings 7th International Symposium on Water Supply Technology, Yokohama, Japan, 22.–24.11.2006, S. 462-469.

MATSUI, Y., AIZAWA, T., KANDA, F., NIGORIKAWA, N., MIMA, S., KAWASE, Y. (2007): Adsorptive removal of geosmin by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 56 (6-7), S. 411-418.

MELIN, T., RAUTENBACH, R. (2007): *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3. Aufl. VDI-Buch, Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3-540-00071-2.

MIEHE, U. (2010): *Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen - Kläranlagen und Raumfilter*. Dissertation, TU Berlin.

MROZIK, A., PIOTROWSKA-SEGET, Z. (2010): Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. *Microbiological Research* 165 (5), S. 363-375. DOI: 10.1016/j.micres.2009.08.001.

MUNLV (2003): *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1*. Universität Dortmund, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_Elimination_Teil1.pdf.

MUNLV (2009): *Untersuchungen zum Membransystem der Firma A3 als Membranbelebungsverfahren auf der KA Xanten-Vynen der LINEG im technischen Maßstab, Teil 3: Begleitendes Untersuchungsprogramm*. Förderkennzeichen: IV-9-042 1A7 0020, RWTH Aachen, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_A3.pdf.

PANGLISCH, S., KRAUS, G., TATZEL, A., LICKES, J.-P. (2010): Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon

and coagulation — Investigations in pilot scale. *Desalination* 250 (2), S. 819-823. DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.049.

PAXÉUS, N. (2004): Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science & Technology* 50 (5), S. 253-260.

PINNEKAMP, J., FRIEDRICH, H. (2006): Membrantechnik für die Abwasserreinigung. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, FiW Verlag, Aachen. ISBN 978-3-939377-01-6.

PINNEKAMP, J., BEIER, S., CRAMER, C., SCHRÖDER, H. F., MAUER, C., SELKE, D. (2009): Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl. Förderkennzeichen IV – 9 – 042 1B4 0020, RWTH Aachen, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: <http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussberichtpilotprojektw.pdf>.

PIRBAZARI, M., BADRIYHA, B. N., RAVINDRAN, V. (1992): MF-PAC for Treating Waters Contaminated With Natural and Synthetic Organics. *Journal American Water Works Association* 84 (12), S. 95-103.

RADJENOVIĆ, J., PETROVIĆ, M., BARCELÓ, D. (2009): Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43 (3), S. 831-841. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.043.

RAUTENBACH, R. (1997): Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3-540-61573-3.

REIF, R., SUÁREZ, S., OMIL, F., LEMA, J. M. (2008): Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221 S. 511-517. DOI: 10.1016/j.desal.0000.00.000.

REINEKE, W., SCHLÖMANN, M. (1997): Grundlegende Aspekte des bakteriellen Abbaus von Chloraromaten. S. 91-117. In: Knorr, C. und von Schell, T. (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden. ISBN 978-3-528-06596-6.

ROORDA, J. H., WORTEL, N. C., VAN DALEN, R. (2005): New process for treatment of organically fouled water: experiences with WWTP effluent. *Desalination* 178 (1-3), S. 141-148. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.034.

ROTE LISTE[®], SERVICE GMBH (2008): Arzneimittelinformationen für Deutschland, Fachinformation (Zusammenfassung der Merkmale des Arzneimittels) Gastrografin[®]. URL: www.rote-liste.de.

SAHAR, E., DAVID, I., GELMAN, Y., CHIKUREL, H., AHARONI, A., MESSALEM, R., BRENNER, A. (2011): The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination* 273 (1), S. 142-147. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.004.

SANDERSON, H., THOMSEN, M. (2009): Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action. *Toxicology Letters* 187 (2), S. 84-93. DOI: 10.1016/j.toxlet.2009.02.003.

SARAVIA, F., NAAB, P., FRIMMEL, F. H. (2006): Influence of particle size and particle size distribution on membrane-adsorption hybrid systems. *Desalination* 200 (1-3), S. 446-448. DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.370.

SCHNEIDER, C. (2005): Synthetische organische Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und ihr Verhalten im Klärprozess. Dissertation, Universität Stuttgart.

SCHRADER, C. (2007): Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Dissertation, Universität Stuttgart. In: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 190.

SCHRADER, G. A. (2006): Direct Nanofiltration of Waste Water Treatment Plant Effluent. Ph.D. Thesis, University of Twente, NL. ISBN 90-365-2332-X.

SEDLAK, D. L., PINKSTON, K. E. (2001): Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. In: Proceedings 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting chemicals in water, Minneapolis, USA, 09.-11.10.2001, National groundwater association.

SETHI, S., WIESNER, M. R. (2000): Simulated cost comparisons of hollow-fiber and integrated nanofiltration configurations. *Water Research* 34 (9), S. 2589-2597. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00017-8.

SIEGRIST, H. (2003): Mikroverunreinigungen – Abwasserentsorgung vor neuen Anforderungen? EAWAG news 57 S. 7-10.

SNYDER, S. A., ADHAM, S., REDDING, A. M., CANNON, F. S., DECAROLIS, J., OPPENHEIMER, J., WERT, E. C., YOON, Y. (2007): Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202 (1–3), S. 156-181. DOI: 10.1016/j.desal.2005.12.052.

SOBHANI, R., MCVICKER, R., SPANGENBERG, C., ROSSO, D. (2012): Process analysis and economics of drinking water production from coastal aquifers containing chromophoric dissolved organic matter and bromide using nanofiltration and ozonation. *Journal of Environmental Management* 93 (1), S. 209-217. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.09.011.

SONTHEIMER, H., FRICK, B. R., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe. ISBN 978-3922671114.

SQUIRE, D. (2000): Reverse osmosis concentrate disposal in the UK. *Desalination* 132 (1–3), S. 47-54. DOI: 10.1016/s0011-9164(00)00134-x.

STUKENBERG, J. R., HESBY, J. C. (1991): Pilot Testing the Haber Process in the United States. *Journal American Water Works Association* 83 (9), S. 90-96.

SUAREZ, S., LEMA, J. M., OMIL, F. (2010): Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 44 (10), S. 3214-3224. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.040.

SUN, Z., SCHÜSSLER, W., SENGL, M., NIESSNER, R., KNOPP, D. (2008): Selective trace analysis of diclofenac in surface and wastewater samples using solid-phase extraction with a new molecularly imprinted polymer. *Analytica Chimica Acta* 620 (1–2), S. 73-81. DOI: 10.1016/j.aca.2008.05.020.

TANGHE, T., DHOOGHE, W., VERSTRAETE, W. (1999): Isolation of a Bacterial Strain Able To Degrade Branched Nonylphenol. *Applied and Environmental Microbiology* 65 (2), S. 746-751.

TERNES, T. A., JANEX-HABIBI, M.-L., KNACKER, T., KREUZINGER, N., SIEGRIST, H. (2004): Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. EVK-CT-2000-00047, In: POSEIDON: Detailed Report related to the overall project duration: 01.01.2001 - 30.06.2004. URL: <http://undine.bafg.de/servlet/is/2888/Final-Report->

POSEIDON-Jan_2005.pdf?command=downloadContent&filename=Final-Report-POSEIDON-Jan_2005.pdf.

TERNES, T. A., BONERZ, M., HERRMANN, N., LÖFFLER, D., KELLER, E., LACIDA, B. B., ALDER, A. C. (2005): Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS. *Journal of Chromatography A* 1067 (1–2), S. 213-223. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.096.

TOXNET (2011): Toxicology Data Network. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.

VALTCHEV, M., PALM, B. S., SCHILLER, M., STEINFELD, U. (2009): Development of sulfamethoxazole-imprinted polymers for the selective extraction from waters. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2–3), S. 722-728. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.007.

VAN DER BRUGGEN, B., EVERAERT, K., WILMS, D., VANDECASTEELE, C. (2001): Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* 193 (2), S. 239-248. DOI: 10.1016/s0376-7388(01)00517-8.

VERLICCHI, P., GALLETI, A., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. (2010): Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389 (3–4), S. 416-428. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.

VERLIEFDE, A. R. D. (2008): Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO). Ph.D. Thesis, TU Delft. Water Management Academic Press, Delft, ISBN 978-90-8957-005-5.

VERRECHT, B., MAERE, T., NOPENS, I., BREPOLS, C., JUDD, S. (2010): The cost of a large-scale hollow fibre MBR. *Water Research* 44 (18), S. 5274-5283. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.054.

VON BRUCHHAUSEN, F., EBEL, S., FRAHM, A. W., HACKENTHAL, E. (1998): *Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*, Bd. 7, Stoffe A-D. Springer Verlag, Berlin. ISBN 3-540-52688-9.

WECKER, A., WEBER, N., GÜNTHER, F. W., ASTER, S., TÜRK, J., SCHÖNHERR, F., BÖRGERS, A., VITZ, H. (2010): Rückhaltung organischer Spurenschadstoffe in Kläranlagen durch Beeinflussung der Belebtschlammstruktur mit Kalk. Abschlussbericht, AiF-Forschungsvorhaben 15427 N, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. URL: http://www.fg-kalk-moertel.de/uploads/tx_bvpublication/AiF_15427-SK_II-Schlussbericht.pdf.

WEISS, S. (2007): Potential von Membranbioreaktoren zur Entfernung von polaren persistenten Spurenstoffen aus Kommunalabwasser. Dissertation, TU Berlin.

WEISS, S., REEMTSMA, T. (2008): Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? *Water Research* 42 (14), S. 3837-3847. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.019.

WICK, A., FINK, G., JOSS, A., SIEGRIST, H., TERNES, T. A. (2009): Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research* 43 (4), S. 1060-1074. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.031.

WIESNER, M. R., HACKNEY, J. H., SETHI, S., JACANGELO, J. G., LAÏNÉ, J.-M. (1994): Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment. *Journal - American Water Works Association* 86 (12), S. 33-41.

WINTGENS, T., SALEHI, F., HOCHSTRAT, R., MELIN, T. (2008): Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Science & Technology* 57 (1), S. 99-107. DOI: 10.2166/wst.2008.799.

WOLTERS, F. (2006): "Natural Attenuation" – Grundlagen und Erfahrungen aus den USA. LUA-Fortbildungsveranstaltung "Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten", Essen, 21.06. – 22.06.2001, BEW.

XIAO, P., SHAHGALDIAN, P. (2009): MIP specific for Bisphenol-A and Levofloxacin. Interne Präsentation des Instituts für Chemie und Bioanalytik, FHNW, Schweiz.

YANGALI-QUINTANILLA, V., MAENG, S. K., FUJIOKA, T., KENNEDY, M., AMY, G. (2010): Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. *Journal of Membrane Science* 362 (1–2), S. 334-345. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.058.

YU, J., HU, J., TANAKA, S., FUJII, S. (2009): Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Research* 43 (9), S. 2399-2408. DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.009.

ZHAO, J., LI, Y., ZHANG, C., ZENG, Q., ZHOU, Q. (2008): Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 155 (1–2), S. 305-311. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.075.

ZÜHLKE, S. (2004): Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung. Dissertation, TU Berlin.

7 Autorenverzeichnis

Autor	bearbeitetes Kapitel (inkl. dazu gehörender Anhang)
Herr (AVT)	1, 2.1.1, 3.1, 3.2, 3.4.1, 4.1, 4.3.1, 5
Hochstrat (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Hommes (FHNW)	2.2.4, 3.3.2, 4.2.2
Kazner (AVT)	1, 2.1, 4.3.1, 5
Löwenberg (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Malms (ISA)	2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 3.3.1, 4.2.1, 5
Panglisch (IWW)	2.3.1, 3.4.2, 4.3.2, 5
Schumacher (ISA)	2.2.1, 2.2.2, 2.2.3
Tatzel (IWW)	2.3.1, 3.4.2, 4.3.2, 5
Wintgens (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Yüce (AVT)	1, 2.1.1, 3.1, 3.2, 3.4.1, 4.1, 4.3.1, 5

8 Anhang mit Analysemethoden

8.1 AVT

8.1.1 Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)

Geräte

- Finnigan LXQ Ionenfalle (mit ESI und APCI)
- Finnigan Surveyor Autosampler plus
- Finnigan Surveyor MS pump plus Vacuumpumpe
- Kompressor D-ECO-June-4
- Ecoinert-Stickstoffgenerator, Baureihe ECO ESP-2
- Kältetrockner Drystar Typ DS004

Probenvorbereitung

- Filtration von 1000 ml Probe mit einem < 1 µm Glasfaserfilter
- Einstellen der Probe auf pH 7,5 mit 3,5 mM H₂SO₄
- Zugabe von internem Standard (200 µg/l), 20 µl (10 ng/µl) pro 1ml Probevolumen bzw. Standard
- Anschließend Rühren
- Festphasenextraktion (SPE): (Flussrate ~20 ml/min)
- Kartusche: OASIS HLB 200 mg, 6 ml
- Konditionieren der Kartusche (ohne Vakuum): 1 x 2 ml Heptan, 1 x 2 ml Aceton, 3 x 2 ml Methanol, 4 x 2 ml stilles Tafelwasser (pH = 7,5) aus vorzugsweise Glasflaschen
- Trocknen der Kartuschen im Stickstoffstrom für 2 Stunden
- Elution mit 4 x 2 ml Methanol anschließend trocken blasen im Stickstoffstrom
- Lösen des Rückstands in 50 µl Methanol und 450 µl Phosphat-Pufferlösung
- (Phosphat-Pufferlösung: zu einer 20 mM Na₂HPO₄-Lösung solange 20 mM KH₂PO₄-Lösung hinzugeben, bis pH = 7,2 erreicht ist)

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Methanol (0,1 % Ameisensäure)
- HPLC-Gradient entsprechend der Einzelmethode angepasst
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Thermo, Hypersil Gold 150 x 2,1 mm, Partikelgröße 5 µ
- Injektionsvolumen 20 µl (oder 10 µl,abhängig von der Substanz)
- Kapillartemperatur 300 °C
- Ionisierung ESI pos/neg

Quantifizierungsmassen:

Substanz	Ionisierung	Precursor ion [m/z]	Product ion 1 [m/z]	Product ion 2 [m/z]
Carbamazepin	ESI ⁺	237,2	194,2	
Carbamazepin C13N15 (interner Std)	ESI ⁺	239,2	194,2	
Diclofenac	ESI ⁻	294	250	
Diclofenac-d4 (interner Std)	ESI ⁻	298	254	
Sulfamethoxazol	ESI ⁺	254,2	188,2	156,1
Sulfamethoxazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	258,2	192,2	160,2
Benzotriazol	ESI ⁺	120,2		
Benzotriazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	124,2		

Bestimmungsgrenzen:

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng/l]
Carbamazepin	4
Diclofenac	8
Sulfamethoxazol	4
Benzotriazol	10

8.2 ISA

8.2.1 Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Waters
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- Eluent B Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- HPLC-Gradient

	A	B
0 min:	20 %	80 %
12 min:	90 %	10 %
22 min:	90 %	10 %
23 min:	20 %	80 %
30 min	20 %	80 %
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold aQ 150 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl
- Ionisierung ESI positiv

Quantifizierungsmassen [M + H]⁺:

Parameter	[M + H] ⁺
Carbamazepin	237,1022
Diclofenac	296,0231
Metoprolol	268,1907
Sulfamethoxazol	254,0594
Benzotriazol	120,0556

8.2.2 Parameter: Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels ENV+ SPE Kartusche 200 mg, Biotage, Polystyrol-divinylbenzol Polymer
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Methanol mit 0,5 % Ameisensäure
- Eluent B Wasser mit 0,5 % Ameisensäure
- HPLC-Gradient

	A	B
0 min:	5 %	95 %
3 min:	90 %	10 %
22 min:	90 %	10 %
23 min:	20 %	80 %
30 min	20 %	80 %
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold Phenyl 150 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl
- Ionisierung ESI positiv

Quantifizierungsmassen $[M + H]^+$:

Parameter	$[M + H]^+$
Amidotrizoesäure	614,7769

8.2.3 Parameter: PFT (PFOS, PFOA)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard

- Anreicherung
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 200 mg, Waters
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- Eluent B Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- HPLC-Gradient

	A	B
0 min:	20 %	80 %
12 min:	90 %	10 %
22 min:	90 %	10 %
23 min:	20 %	80 %
30 min	20 %	80 %
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Betasil 125 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl
- Ionisierung ESI positiv

Quantifizierungsmassen [M + H]⁺:

Parameter	[M + H] ⁺
PFOS	498,93022
PFOA	412,96643

Die Durchführung des Verfahrens entspricht der Norm **DIN 38407-42**.

8.2.4 Parameter: Phosphororganische Verbindungen (TCPP)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Thermo Finnigan GCQ und AS 200 Autosampler

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Filtration der Probe
- Anreicherung mit 100 µl internem Standard 1 mg/l D27-TBP-Lsg.
- Trocknung der Festphasen im Stickstoffstrom
- Elution: 3 ml, 3 ml und 2 ml Ethylacetat
- Eindampfen des Ethylacetat-Eluats unter Stickstoff am Thermostaten (max. 40 °C) auf unter 1 ml
- Auffüllen des Rückstands mit Ethylacetat auf 1 ml und Transferierung in ein 0,4 ml-Vial

GC-MS Bedingungen

- Stationäre Phase Macherey-Nagel Optima 17 MS, 30 m Länge, 0,25 µm FD, 0,4 mm ID
- Injektor Split/Splitless
- Injektortemperatur 260 °C
- Trägergas Helium 40 cm/min.
- Temperaturprogramm 60 °C, 3 min isotherm - 12°C/min bis 200 °C - 5 °C/min bis 250 °C, 5 min isotherm - 10 °C/min bis 300 °C, 10 min isotherm
- Transferlinientemperatur 275 °C
- Ionenquelle 200 °C
- Ionisierung EI positiv

Diagnostisches Ion:

Parameter	Diagnostisches Ion
TCP	99+125

8.2.5 Parameter: EDC (Bisphenol A)**Geräte**

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels C18-SPE-Kartuschen 500 mg, Baker
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Methanol
- Eluent B Wasser
- HPLC-Gradient

	A	B
0 min:	25 %	75 %
2 min:	25 %	75 %
15 min:	100 %	0 %
20 min:	100 %	0 %
21 min	25 %	75 %
30 min	25 %	75 %

- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold Phenyl 150 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl
- Ionisierung APCI negativ

Quantifizierungsmassen [M - H]⁻:

Parameter	[M - H] ⁻
Bisphenol A	227,10780

8.2.6 Parameter: Komplexbildner (EDTA)**Geräte**

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Autosampler: CTC A 200 S
- Gaschromatograph: HP 6890
- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Entnahme des benötigten Probevolumina aus dem Überstand der abgesetzten Probe
- Zugabe von 2 ml 1,2-PDTA-Lösung als interner Standard
- Trocknen der Probe im Trockenschrank
- Aufnahme des Rückstands mit 10 ml Salzsäure (1 mol/l)
- Trocknung im Heizblock bei 90 °C unter kontinuierlichem Stickstoffstrom
- Versetzen des Rückstands mit 2 ml Veresterungsreagenz und das Gefäß für 30 min in den Heizblock
- Nach Abkühlen auf Raumtemperatur Zugabe von 1 ml Kontrollstandard (50 mg 1-Chlortetradecan in 100 ml Hexan), Schütteln, Überführung des Inhalts auf 50 ml Messkolben, Zugabe von 1 ml NaOH (1 mol/l)
- Nach Phasentrennung Abnahme des Hexan-Extraktes und Überführung in Probenvial

GC-MS Bedingungen

- Injektor 280 °C; 2 µl splitless
- GC-Ofenprogramm Start 60 °C, 3 min halten, mit 10 °C/min auf 280 °C, 5 min halten
- Kapillartrennsäule DB17-ms (30 m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,20 µm)
- Transferlinientemperatur 280 °C
- Ionenquelle 240 °C
- Ionisierung EI positiv

Diagnostisches Ion:

Parameter	Diagnostisches Ion
EDTA-n-Butylester	258,1705

8.2.7 Schlammanalytik

Nach Novellierung der DIN 38414-14 zur Bestimmung von PFC (PFOS und PFOA) in Schlamm 08/2011 konnte diese im Labor noch nicht etabliert werden. Für die Stoffe TCPD und EDTA ist bislang noch keine Methode bekannt, um die Analyten aus dem belebten Schlamm zu bestimmen.

Zur Untersuchung des belebten Schlamms wurde dieser zunächst durch Zentrifugation aufkonzentriert und gefriergetrocknet. Nach Vermahlen der gefriergetrockneten Probe erfolgte die Extraktion. Als geeignetes Extraktionsmittel für die untersuchten Spurenstoffe wurde innerhalb von Vorversuchen Methanol und Essigsäureethylester mit 1 % Ameisensäure ermittelt und eingesetzt. Nach Extraktion erfolgte eine Anreicherung und Reinigung der Extrakte und die anschließende quantitative Bestimmung analog zu den wässrigen Proben.

8.3 FHNW

8.3.1 Parameter: EDC (Bisphenol A)

Probenaufbereitung mittels Festphasenextraktion

Die SPE-Kartuschen (C18, 500 mg, Macherey and Nagel) wurden mit 2 x 5 ml Methanol und 2 x 5 ml doppelt destilliertem Wasser (ddH₂O) bei einem pH-Wert von 2 vorbereitet. In jede Probe wurden 50 bis 80 ml 1 M Zitronensäure dosiert, um die Proben auf pH-Wert 2 anzusäuern und die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Die Extraktion wurde mit einem konstanten Durchfluss von 10 ml/min durchgeführt. Die Kartuschen wurden mit 2 x 5 ml ddH₂O (pH-Wert 2.0) gewaschen und im Vakuum für 5 Minuten getrocknet. Die Extrakte wurden mit 3 x 2 ml Methanol/Essigsäure (99:1; v/v) eluiert und das Volumen unter einem leichten Stickstoffstrom bei Raumtemperatur eingengt

LC-MS/LSC und GC-MS Analyse

Für die Analytik der Permeatproben kamen Liquid Chromatography-Mass Spectroscopy/LCS (LC-MS/LCS) und Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) zur Anwendung. HPLC-Analysen wurden mit Hilfe des Agilent Tech. HPLC 1200 Series in Verbindung mit dem Radioisotopendetektor "Ramona Star" (Raytest, Deutschland) und dem Agilent Tech. 6320 Ionenfallen-Massenspektrometer ausgeführt. Eine Nucleodur C18 Pyramid Säule (150 x 4 mm, 3 µm Partikelgröße, Macherey and Nagel) wurde bei 40 °C und 0.8 ml/min Durchfluss betrieben. Die mobile Phase bestand aus ddH₂O mit 0,1 % Ameisensäure und Methanol (Ultra gradient HPLC grade, J.T Baker). Abhängig von der Anwendung wurden verschiedene Trenngradienten eingesetzt.

Mit Hilfe einer optimierten Peak-Auftrennung wurde eine Fraktionierung der spezifischen Signalbereiche erreicht. Die einzelnen Fraktionen wurden gesammelt, bis zur Trockene eingengt, in Acetonitril rückgelöst und mittels N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) bei 70 °C über 20 min derivatisiert. Die anschließende Analyse erfolgte mit Hilfe der GC-MS (Agilent Serie 7890A).

8.4 IWW

8.4.1 Parameter: Röntgenkontrastmittel (Amidotrizesäure)

Die Verbindungen in der Wasserprobe werden bei pH 3 mittels Festphasenextraktion (SPE) unter Verwendung von quervernetztem ENV+ -Material angereichert und mit einem Elutionsmittel eluiert. Nach Aufkonzentrierung des Eluats erfolgt die Bestimmung chromatographisch mittels massenselektiver Detektion (LC-MS). Die Kalibrierung wird mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 1000 ml mit Glasstopfen NS 29/32
- Filtrationsgerät aus Edelstahl (in Verbindung mit Glasfaserfiltern)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas
- pH-Meter (Firma WTW, Typ pH96)
- Waage
- Kartuschen aus Polypropen (3 ml, gefüllt mit ENV+-Material, Fa. Biotage; Adsorbens für die Festphasenextraktion)
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen von Eluaten (Reagenzgläser mit Spitzboden)
- Abdampfsystem, Turbo-Vap der Firma Zymark zum Einengen der Eluate mit Stickstoff (5.0)
- Rollrandgläschen Präparateglas (ca. 10 ml)
- Absaugstation für die manuelle Festphasenextraktion einschließlich Zubehör
- Teflon-Schläuche
- Vakuumpumpe (Jet-Stream-Pumpe); für die manuelle Festphasenextraktion
- HPLC-Gerät HPLC-Pumpe (P 4000) mit vorgeschaltetem Degaser (SCM 1000) und automatischem Probengeber (Autosampler, AS 3000), HPLC-Säule (Gemini 150 x 2 mm, 3 µm)
- Massenspektrometer des Typs LCQDuo der Firma Thermo Finnigan)
- Rollrandgläschen und Mikroeinsätze aus Glas (ca. 1,5 ml) mit inertem Verschluss (Bördelecke mit PTFE-beschichtetem Septum); geeignet für die LC
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben); für die Dosierung von Standardlösungen
- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Zu ca. 1 Liter der zu untersuchenden Wasserprobe werden 100 µl der Lösung des internen Standards gegeben. Das exakte Volumen der Wasserprobe wird aus der Differenzbildung zweier Wägungen der Probenflasche ohne Stopfen (1.: Füllstand durch Abgießen bis etwa zur konischen Verjüngung und 2.: entleerte Flasche nach der Anreicherung) ermittelt.

- **pH-Wert-Einstellung:**
Die Wasserprobe wird mit verdünnter Salzsäure (12,5 %ig) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe erfolgt anschließend mittels Festphasenextraktion (SPE). Bei der Anreicherung mit der manuell zu bedienenden Absaugstation werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:
- **Konditionierung der SPE Kartuschen:**
Für eine Wasserprobe von 1000 ml werden 0,2 g Fertiggartuschen verwendet. Das ENV+-Material in der Kartusche wird mit 2 x 3 ml Methanol/Acetonitril (50/50) und anschl. mit 2 x 3 ml 0-Wasser pH 3 gewaschen. Das Trockenlaufen der Kartuschen ist zu vermeiden.
- **Probenaufgabe:**
Die Wasserprobe (ca. 1 Liter) wird mittels Unterdruck (5 ml/min.) in etwa 3 Stunden durch die konditionierten Kartuschen gesaugt. Die Kartuschen werden unmittelbar in die Wasserprobe eingetaucht und mit der Ansaugstation durch einen Teflonschlauch verbunden. Anschließend werden die Kartuschen auf die Absaugstation gesetzt und das Phasenmaterial 60 Minuten im Luftstrom getrocknet.
- **Elution:**
Das Phasenmaterial wird nacheinander mit 5 x 2 ml Methanol/Acetonitril (50/50) eluiert. Nach der ersten Aufgabe des Elutionsmittels wird 15 Minuten gewartet, bevor weiteres Elutionsmittel aufgegeben wird. Im Phasenmaterial verbliebenes Elutionsmittel wird nicht mit Druck in das Glasgefäß überführt.
- **Aufkonzentrierung des Probeneluates:**
Das Eluat wird in einem Glasgefäß (Reagenzglas mit Spitzboden) im Abdampfsystem (Turbo Vap) bei 40 °C Wasserbadtemperatur unter Stickstoff bis zur Trockene eingeeengt und anschl. mit 1 ml Methanol/Wasser (5/95) aufgenommen und in ein Vial überführt.
- Bis zur flüssigchromatographischen Messung werden die Probengläschen im Kühlschrank (bei ca. 4 bis 8 °C) lichtgeschützt aufbewahrt.

HPLC-MS Bedingungen

- Chromatographiesäule Phenomenex C18, 5 cm, 2,6 µm
- Säulentemperatur 40 °C
- Injektionsvolumen 5 µl
- Fluss 0,36 ml/min
- Laufmittel
A = wässriger Puffer (0,32 g Ammoniumformiat/0,19 ml Ameisensäure in 500 ml Wasser)
B = org. Puffer (0,19 g Ammoniumformiat/0,11 ml Ameisensäure in 60 ml Wasser und 300 ml Acetonitril)
- Gradientenprogramm

	A	B
0 min:	97 %	3 %
1 min:	0 %	100 %
6 min:	8 %	92 %
20 min:	100 %	0 %
25 min:	100 %	0 %
25,5 min:	0 %	100 %
30 min:	0 %	100 %
- Ionisierung ESI positiv

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Precursor-Ion m/z	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Amidotrizoesäure	615	233	361
Amidotrizoesäure D6	626	239	367

8.4.2 Parameter: Betablocker (Atenolol, Metoprolol)

Die Verbindungen in der Wasserprobe werden mittels Festphasenextraktion (SPE) unter Verwendung von Cyclohexyl-Material angereichert und mit einem organischen Lösungsmittel eluiert. Nach Aufkonzentrierung des Eluats erfolgt die Bestimmung chromatographisch mittels massenselektiver Detektion (LC-MS). Es wird eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 1000 ml mit Glasstopfen NS 29/32
- Filtrationsgerät aus Edelstahl (in Verbindung mit Glasfaserfiltern)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas
- Waage
- Kartuschen aus Polypropen (3 ml, gefüllt mit Cyclohexyl-Material, Fa. Macherey-Nagel); Adsorbens für die Festphasenextraktion
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen von Eluaten (Reagenzgläser)
- Abdampfsystem, z.B. Turbo-Vap der Firma Zymark zum Einengen der Eluate mit Stickstoff (5.0)
- Rollrandgläschen Präparateglas (ca. 10 ml)
- Absaugstation für die manuelle Festphasenextraktion einschließlich Zubehör
- Teflon-Schläuche
- Vakuumpumpe (Jet-Stream-Pumpe); für die manuelle Festphasenextraktion
- HPLC-Gerät HPLC-Pumpe (P 4000) mit vorgeschaltetem Degaser (SCM 1000) und automatischem Probengeber (Autosampler, AS 3000), HPLC-Säule (z.B. Macherey-Nagel, EC 150/2 Nucleodur C18 Gravity, 3 µm, oder Phenomenex, Gemini 3µm C18 110A, 150 x 2,00 mm 3 micron)
- Massenspektrometer z.B. des Typs LCQDuo der Firma Thermo Finnigan
- Rollrandgläschen aus Glas (ca. 0,8 ml) auf 500 µl geeicht
- Rollrandgläschen aus Glas (ca. 1,5 ml) mit inertem Verschluss (Bördelkappe mit PTFE-beschichtetem Septum); geeignet für die LC
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben); für die Dosierung von Standardlösungen

- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Zu ca.1 Liter der zu untersuchenden Wasserprobe werden 500 µl der Lösung des internen Standards gegeben. Das exakte Volumen der Wasserprobe wird aus der Differenzbildung zweier Wägungen der Probenflasche ohne Stopfen (1.: Füllstand durch Abgießen bis etwa zur konischen Verjüngung und 2.: entleerte Flasche nach der Anreicherung) ermittelt. Nach Zugabe des ISTD wird die Flasche wieder verschlossen und die Probe geschüttelt. Die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe erfolgt anschließend mittels Festphasenextraktion (SPE). Bei der Anreicherung mit der manuell zu bedienenden Absaugstation werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:
 - Konditionierung der SPE Kartuschen:
Für eine Wasserprobe von 1000 ml werden 0,5 g Fertigkartuschen verwendet. Das Cyclohexyl-Material in der Kartusche wird mit 2 x 3 ml Methanol gewaschen. Das Trockenlaufen der Kartuschen ist zu vermeiden.
 - Probenaufgabe:
Die Wasserprobe (ca. 1 Liter) wird mittels Unterdruck in etwa 1 Stunde durch die konditionierten Kartuschen gesaugt. Die Kartuschen werden unmittelbar in die Wasserprobe eingetaucht und mit der Ansaugstation durch einen Teflonschlauch verbunden. Anschließend werden die Kartuschen auf die Absaugstation gesetzt und nur ca.30 Minuten bei voll besetzter Absaugstation im Luftstrom getrocknet.
 - Elution:
Das Phasenmaterial wird nacheinander mit 3 x 3 ml Methanol eluiert. Sollte das Phasenmaterial nicht komplett trocken sein, wird das Elutionsmittel mit einem leichten Überdruck über das Phasenmaterial gegeben. Nach der ersten Aufgabe des Elutionsmittels wird 15 Minuten gewartet, bevor weiteres Elutionsmittel aufgegeben wird. Das Eluat wird in einem Reagenzglas aufgefangen. Im Phasenmaterial verbliebenes Elutionsmittel wird nicht mit Druck in das Glasgefäß überführt.
 - Aufkonzentrierung des Probeneluates:
Das Eluat wird im Abdampfsystem (Turbo Vap) bei 40 °C Wasserbadtemperatur unter Stickstoff auf ein Volumen von ca. 50 µl eingengt.
 - Endvolumen:
Das Eluat wird auf ca. 500 µl mit Wasser (HPLC-Qualität) aufgefüllt, in ein Rollrandgläschen (Nennvolumen ca. 1,5 ml) überführt und mit einer Bördekkappe verschlossen.

HPLC-MS Bedingungen

- Chromatographiesäule Macherey-Nagel EC 150 x 2 mm
- Säulentemperatur 50,0 °C
- Injektionsvolumen 200 µl
- Fluss 0,2 ml/min
- Laufmittel
A = Methanol (HPLC) + 20 mmol Ammoniumacetat
B = Wasser (HPLC) +20 mmol Ammoniumacetat (pH = 6,8)

- Gradientenprogramm

	A	B
0 min:	0 %	100 %
1 min:	0 %	100 %
6 min:	8 %	92 %
20 min:	100 %	0 %
25 min:	100 %	0 %
25,5 min:	0 %	100 %
30 min:	0 %	100 %
- Ionisierung APCI positiv

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Precursor-Ion m/z	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Atenolol	267	225	190, 208
Metoprolol	268	218	116, 191
Labetalol (ISTD)	329	311	

8.4.3 Parameter: Analgetika (Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen)

Die Verbindungen in der Wasserprobe werden bei pH 2 mittels Festphasenextraktion (SPE) unter Verwendung von quervernetztem Polystyroldivinylbenzol-Material (SDB) angereichert und mit einem Elutionsmittel eluiert. Nach Aufkonzentrierung des Eluates und Methylierung mit Diazomethan erfolgt die Bestimmung gaschromatographisch mittels massenselektiver Detektion (GC-MS). Es wird eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 1000 ml mit Glasstopfen NS 29/32
- Filtrationsgerät aus Edelstahl (in Verbindung mit Glasfaserfiltern)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas
- pH-Meter (Firma WTW, Typ pH96)
- Waage
- Kartuschen aus Polypropylen (3 ml, gefüllt mit 0,2 g Polymer-Adsorbens, ENV+, Fa. Biotage); Adsorbens für die Festphasenextraktion
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen von Eluaten (Reagenzgläser mit Spitzboden)
- Abdampfsystem, Turbo-Vap der Firma Zymark zum Einengen der Eluate mit Stickstoff (5.0)
- Rollrandgläschen Präparateglas (ca. 10 ml)
- Absaugstation für die manuelle Festphasenextraktion einschließlich Zubehör

- Teflon-Schläuche
- Vakuumpumpe (Jet-Stream-Pumpe); für die manuelle Festphasenextraktion
- Reaktionsgefäß zur Herstellung von Diazomethan
- Thermometer zur Überprüfung des Eis/Wasser-Bades
- Gaschromatograph mit automatischem Probengeber (System: Agilent 6890, Autosampler: Gerstel MPS 2 (CTC), temperaturgesteuertem Injektionssystem (System: Gerstel KAS), Kapillarsäule (Typ a: Phenomenex ZB5 oder J&W DB 5 bzw. Typ b: Phenomenex ZB 50 oder J&W DB 17), in Verbindung mit
- Massenspektrometer des Typs Agilent 5973 MSD und entsprechende Gerätehandbücher)
- Rollrandgläschen und Mikroinserts aus Glas (ca. 1,5 ml) mit inertem Verschluss (Bördekkappe mit PTFE-beschichtetem Septum); geeignet für die GC
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben); für die Dosierung von Standardlösungen
- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Zu ca. 1 Liter der zu untersuchenden Wasserprobe werden 200 µl der Lösung des internen Standards gegeben. Das exakte Volumen der Wasserprobe wird aus der Differenzbildung zweier Wägungen der Probenflasche ohne Stopfen (1.: Füllstand durch Abgießen bis etwa zur konischen Verjüngung und 2.: entleerte Flasche nach der Anreicherung) ermittelt. Nach Zugabe des ISTD wird die Flasche wieder verschlossen und die Probe geschüttelt, um eine homogene Verteilung des internen Standards zu erreichen.
- pH-Wert-Einstellung:
Die Wasserprobe wird mit verdünnter Salzsäure (12,5 %ig) auf einen pH-Wert von $2 \pm 0,2$ eingestellt.
- Die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe erfolgt anschließend mittels Festphasenextraktion (SPE). Bei der Anreicherung mit der manuell zu bedienenden Absaugstation werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:
- Konditionierung der SPE Kartuschen:
Für eine Wasserprobe von 1000 ml werden 0,2 g Fertigkartuschen verwendet. Das SDB Material in der Kartusche wird mit 2 x 3 ml Ethylacetat gewaschen. Das Trockenlaufen der Kartuschen ist zu vermeiden.
- Probenaufgabe:
Die Wasserprobe (ca. 1 Liter) wird mittels Unterdruck in etwa 1 Stunde durch die konditionierten Kartuschen gesaugt. Die Kartuschen werden unmittelbar in die Wasserprobe eingetaucht und mit der Ansaugstation durch einen Teflonschlauch verbunden. Anschließend werden die Kartuschen auf die Absaugstation gesetzt und das Phasenmaterial 30 Minuten im Luftstrom getrocknet.
- Elution:
Das Phasenmaterial wird nacheinander mit 3 x 2 ml Ethylacetat eluiert. Nach der ersten Aufgabe des Elutionsmittels wird 15 Minuten gewartet, bevor weiteres Elutionsmittel aufgegeben wird. Im Phasenmaterial verbliebenes Elutionsmittel wird nicht mit Druck in das Glasgefäß überführt.
- Aufkonzentrierung des Probeneluates:
Das Eluat wird in einem Glasgefäß (Reagenzglas mit Spitzboden) im Abdampfsystem

(Turbo Vap) bei 40°C Wasserbadtemperatur unter Stickstoff auf ein Endvolumen von ca. 200 µl eingeeengt und verbleibt für die Methylierung in diesem Gefäß.

- Die Methylierung der Analyten erfolgt durch Einleiten von Diazomethan in die Probe. Diazomethan wird auf die nachfolgende Weise erzeugt. Das in einem Reaktionsgefäß erzeugte Diazomethan wird mittels Luft aus dem Reaktionsgefäß ausgetrieben und direkt in die Vorlage (Probe) eingeleitet. Im Reaktionsgefäß werden 5 ml KOH (40 %ig w/w) und 5 ml eines Gemisches aus Diethylether und Diethylenglycolmonoethylether (1 : 1 v/v) durchmischt. Nach Zugabe einer Spatelspitze N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazald) wird die Apparatur verschlossen. Man beobachtet eine intensive Gelbfärbung. Es kann sofort mit der Methylierung begonnen werden. Hierzu leitet man die sich gebildete Diazomethan-haltige Luft oberhalb der Flüssigkeit mit Hilfe der Blasvorrichtung direkt in die Probe ein. Meist genügt eine Einleitungszeit von ca. 3–5 Sekunden je Probe. Das Ende des Einleitungsprozesses kann an der bleibenden Gelbfärbung der Probe (für mindestens 3 Minuten) erkannt werden. Nach dieser Zeit ist die Reaktion abgeschlossen. Die Proben bleiben anschließend für eine Zeit von 30 min offen unter dem Abzug stehen.
- Die Probe wird in ein Rollrandgläschen mit Mikroinsert überführt und mit einer Bördekkappe verschlossen. Bis zur gaschromatographischen Messung werden die Probengläschen im Kühlschrank (bei ca. 4 bis 8°C) lichtgeschützt aufbewahrt.

GC-Methode

- Injektion Splitlos, Liner ohne Glaswolle
- Ofenprogramm 60°C, mit 10°C/min auf 210°C, mit 20°C/min auf 280°C, Haltezeit 280°C (17 min)
- Detektoreinstellung EI+ (70 eV) SIM-Modus
- Injektionsvolumen 1 µl
- Injektorprogramm

Anfangstemperatur	60 °C
Aufheizrate	12 °C/s
Endtemperatur	280 °C
Haltezeit	4 min

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Dichlofenac	242	214, 309
Ibuprofen	161	116, 191
Naproxen	185	170, 244
4-Chlorbenzoesäure (ISTD)	139	170, 111

8.4.4 Parameter: Antiepileptika (Carbamazepin, Diazepam)

Die Verbindungen in der Wasserprobe werden bei pH 7 mittels Festphasenextraktion (SPE) unter Verwendung von quervernetztem Polystyroldivinylbenzol-Material (SDB) angereichert und mit einem Elutionsmittel eluiert. Nach Aufkonzentrierung des Eluates erfolgt die

Bestimmung gaschromatographisch mittels massenselektiver Detektion (GC-MS). Es wird eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 1000 ml mit Glasstopfen NS 29/32
- Filtrationsgerät aus Edelstahl (in Verbindung mit Glasfaserfiltern)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas
- pH-Meter (Firma WTW, Typ pH96)
- Waage
- Kartuschen aus Polypropen (3 ml, gefüllt mit 0,2 g ENV+, Fa. Biotage); Adsorbens für die Festphasenextraktion
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen von Eluaten (Reagenzgläser mit Spitzboden)
- Abdampfsystem, Turbo-Vap der Firma Zymark zum Einengen der Eluate mit Stickstoff (5.0)
- Rollrandgläschen Präparateglas (ca. 10 ml)
- Absaugstation für die manuelle Festphasenextraktion einschließlich Zubehör
- Teflon-Schläuche
- Vakuumpumpe (Jet-Stream-Pumpe); für die manuelle Festphasenextraktion
- Gaschromatograph mit automatischem Probengeber (System: Agilent 6890, Autosampler: Gerstel MPS 2 (CTC), temperaturgesteuertem Injektionssystem (System: Gerstel KAS), Kapillarsäule (Typ a: Phenomenex ZB oder 5 J&W DB 5 bzw. Typ b: Phenomenex ZB 50 oder J&W DB 17) in Verbindung mit
- Massenspektrometer des Typs Agilent 5973 MSD und entsprechende Gerätehandbücher)
- Rollrandgläschen und Mikroeinsätze aus Glas (ca. 1,5 ml) mit inertem Verschluss (Bördelkappe mit PTFE-beschichtetem Septum); geeignet für die GC
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben); für die Dosierung von Standardlösungen
- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Zu ca. 1 Liter der zu untersuchenden Wasserprobe werden 200 µl der Lösung des internen Standards gegeben. Das exakte Volumen der Wasserprobe wird aus der Differenzbildung zweier Wägungen der Probenflasche ohne Stopfen (1.: Füllstand durch Abgießen bis etwa zur konischen Verjüngung und 2.: entleerte Flasche nach der Anreicherung) ermittelt. Nach Zugabe des ISTD wird die Flasche wieder verschlossen und die Probe geschüttelt, um eine homogene Verteilung des internen Standards zu erreichen.
- pH-Wert-Einstellung:
Die Wasserprobe wird mit verdünnter Natronlauge (20 %ig) auf einen pH-Wert von $7 \pm 0,2$ eingestellt.
- Die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe erfolgt anschließend mittels Festphasenextraktion (SPE). Bei der Anreicherung mit der manuell zu bedienenden Absaugstation werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

- **Konditionierung der SPE Kartuschen:**
Für eine Wasserprobe von 1000 ml werden 0,2 g Fertiggartuschen verwendet. Das SDB Material in der Kartusche wird mit 2 x 3 ml Aceton gewaschen. Das Trockenlaufen der Kartuschen ist zu vermeiden.
- **Probenaufgabe:**
Die Wasserprobe (ca. 1 Liter) wird mittels Unterdruck in etwa 1 Stunde durch die konditionierten Kartuschen gesaugt. Die Kartuschen werden unmittelbar in die Wasserprobe eingetaucht und mit der Ansaugstation durch einen Teflonschlauch verbunden. Anschließend werden die Kartuschen auf die Absaugstation gesetzt und das Phasenmaterial 30 Minuten im Luftstrom getrocknet.
- **Elution:**
Das Phasenmaterial wird nacheinander mit 3 x 2 ml Aceton eluiert. Nach der ersten Aufgabe des Elutionsmittels wird 15 Minuten gewartet, bevor weiteres Elutionsmittel aufgegeben wird. Im Phasenmaterial verbliebenes Elutionsmittel wird nicht mit Druck in das Glasgefäß überführt.
- **Aufkonzentrierung des Probeneluates:**
Das Eluat wird in einem Glasgefäß (Reagenzglas mit Spitzboden) im Abdampfsystem (Turbo Vap) bei 40°C Wasserbadtemperatur unter Stickstoff auf ein Endvolumen von ca. 200 µl eingeeengt und verbleibt in diesem Gefäß.
- Die Probe wird in ein Rollrandgläschen mit Mikroinsatz auf ein Gesamtvolumen von 200 µl überführt und mit einer Bördelkappe verschlossen. Bis zur gaschromatographischen Messung werden die Probengläschen im Kühlschrank (bei ca. 4 bis 8°C) lichtgeschützt aufbewahrt.

GC-Methode

- Injektion Splitlos, Liner mit Glaswolle
- Ofenprogramm 60°C, Haltezeit 2 min, mit 10°C/min auf 210°C, mit 20°C/min auf 280°C, Haltezeit 280°C (10 min)
- Detektoreinstellung EI+ (70 eV) SIM-Modus
- Injektionsvolumen 1 µl
- Injektorprogramm

Anfangstemperatur	60°C
Aufheizrate	12°C/s
Endtemperatur	280°C
Haltezeit	4 min

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Carbamazepin	193	165, 236
Diazepam	256	283, 221
Fluazifop-butyl (ISTD)	383	268, 282

8.4.5 Parameter: Antibiotika (Sulfamethoxazol)

Die Verbindungen in der Wasserprobe werden bei pH 3 mittels Festphasenextraktion (SPE) unter Verwendung von quervernetztem ENV+-Material angereichert und mit einem Elutionsmittel eluiert. Nach Aufkonzentrierung des Eluats erfolgt die Bestimmung chromatographisch mittels massenselektiver Detektion (LC-MS). Die Kalibrierung wird mit externem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 1000 ml mit Glasstopfen NS 29/32
- Filtrationsgerät aus Edelstahl (in Verbindung mit Glasfaserfiltern)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas
- pH-Meter (Firma WTW, Typ pH96)
- Waage
- Kartuschen aus Polypropen (3 ml, gefüllt mit ENV+-Material, Biotage); Adsorbens für die Festphasenextraktion
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen von Eluaten (Reagenzgläser mit Spitzboden)
- Abdampfsystem, Turbo-Vap der Firma Zymark (zum Einengen der Eluate mit Stickstoff) (5.0)
- Rollrandgläschen Präparateglas (ca. 10 ml)
- Absaugstation für die manuelle Festphasenextraktion einschließlich Zubehör
- Teflon-Schläuche
- Vakuumpumpe (Jet-Stream-Pumpe); für die manuelle Festphasenextraktion
- HPLC-Gerät HPLC-Pumpe (P 4000) mit vorgeschaltetem Degaser (SCM 1000) und automatischem Probengeber (Autosampler, AS 3000), HPLC-Säule (Nucleosil C18 HD 250 x 3 mm, 5 µm)
- Massenspektrometer des Typs LCQDuo der Firma Thermo Finnigan
- Rollrandgläschen und Mikroeesätze aus Glas (ca. 1,5 ml) mit inertem Verschluss (Bördelkappe mit PTFE-beschichtetem Septum); geeignet für die LC
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben); für die Dosierung von Standardlösungen
- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Das exakte Volumen der Wasserprobe wird aus der Differenzbildung zweier Wägungen der Probenflasche ohne Stopfen (1.: Füllstand durch Abgießen bis etwa zur konischen Verjüngung und 2.: entleerte Flasche nach der Anreicherung) ermittelt. pH-Wert-Einstellung:
Die Wasserprobe wird mit verdünnter Salzsäure (12,5 %ig) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe erfolgt anschließend mittels Festphasenextraktion (SPE). Bei der Anreicherung mit der manuell zu bedienenden Absaugstation werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

- **Konditionierung der SPE Kartuschen:**
Für eine Wasserprobe von 1000 ml werden 0,5 g Fertigkartuschen verwendet. Das ENV+-Material in der Kartusche wird mit 2 x 3 ml Methanol und anschl. 2 x 3 ml O-Wasser pH 3 konditioniert.
- **Probenaufgabe:**
Die Wasserprobe (ca. 1 Liter) wird mittels Unterdruck in etwa 1 Stunde durch die konditionierten Kartuschen gesaugt. Die Kartuschen werden unmittelbar in die Wasserprobe eingetaucht und mit der Ansaugstation durch einen Teflonschlauch verbunden. Anschließend werden die Kartuschen auf die Absaugstation gesetzt und das Phasenmaterial 60 Minuten im Luftstrom getrocknet.
- **Elution:**
Das Phasenmaterial wird nacheinander mit 5 x 2 ml Methanol eluiert. Nach der ersten Aufgabe des Elutionsmittels wird 15 Minuten gewartet, bevor weiteres Elutionsmittel aufgegeben wird. Im Phasenmaterial verbliebenes Elutionsmittel wird nicht mit Druck in das Glasgefäß überführt.
- **Aufkonzentrierung des Probeneluates:**
Das Eluat wird in einem Glasgefäß (Reagenzglas mit Spitzboden) im Abdampfsystem (Turbo Vap) bei 40 °C Wasserbadtemperatur unter Stickstoff bis zur Trockene eingengt.
- **Endvolumen**
- **Das Eluat wird in einen 1 ml Messkolben überführt, der mit Acetonitril/Wasser (v/v 60:40) aufgefüllt wird.**

Die Probe wird in ein Rollrandgläschen überführt und mit einer Bördelkappe verschlossen. Bis zur flüssigchromatographischen Messung werden die Probengläschen im Kühlschrank (bei ca. 4 bis 8 °C) lichtgeschützt aufbewahrt.

HPLC-MS Bedingungen

- Chromatographiesäule Nucleosil C18 HD 5 µm, 250 mm x 3 mm ID
- Säulentemperatur 45,0 °C
- Injektionsvolumen 200 µl
- Fluss 0,4 ml/min
- Laufmittel
A = Acetonitril mit 0,1 % Essigsäure
B = Wasser mit 0,1 % Essigsäure
- Gradientenprogramm 0 min: 60 % A 40 % B isokratisch
- Ionisierung APCI positiv

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Precursor-Ion m/z	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Sulfamethoxazol	254	156	108, 140

8.4.6 Parameter: Ritalinsäure

Für die Bestimmung der Ritalinsäure wird die Wasserprobe, gegebenenfalls nach Filtration, direkt in das Analysensystem injiziert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS). Die Kalibrierung erfolgt über das Standardadditionsverfahren (4 Level).

Material

- Enghals-Standflaschen für die Probenahme; Glasflaschen mit einem Nennvolumen von 100 ml mit Glasstopfen
- Kolbenhubpipetten 100 µl (Fa. Eppendorf)
- Mikroliterspritzen (Kolbenspritzen aus Glas mit Stahlkolben) (Fa. Hamilton)
- Messkolben mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Vials aus Borsilikaglas mit Kappe aus PTFE/Silicon (Fa. Waters)
- Einwegkunststofffilter aus Cellulose 0,2 µm (Fa. Wathman)
- 2 ml-Kunststoffspritzen ohne Gummidichtung (Fa. Terumo)
- Waage
- HPLC-Gerät UPLC-Anlage von der Firma Waters
- Massenspektrometer des Typs TQD der Firma Waters
- Vollpipetten mit unterschiedlichen Nennvolumina
- Pasteurpipetten aus Glas

Probenvorbereitung

- Entfällt, da Direktinjektionsverfahren

HPLC-MS Bedingungen

- Chromatographiesäule Waters Acquity HSS C18, 2,1 x 100 mm, 1,8 µm
- Säulentemperatur 40 °C
- Injektionsvolumen 50 µl
- Fluss 0,36 ml/min
- Laufmittel A = Reinstwasser mit 0,01 % (v/v) Ameisensäure
B = Acetonitril
- Gradientenprogramm

	A	B
0 min:	99,9 %	0,1 %
0,10 min:	90,0 %	10,0 %
2,50 min:	3,0 %	97,0 %
2,60 min:	1,0 %	99,0 %
2,90 min:	1,0 %	99,0 %
3,00 min:	99,9 %	0,1 %
3,60 min:	99,9 %	0,1 %
- Ionisierung ESI positiv

Identifizierungs- und Quantifizierungsmassen:

Parameter	Precursor-Ion m/z	Quantifizierungs-Ion m/z	Identifizierungs-Ion m/z
Ritalinsäure	220	84	56

8.4.7 Parameter: Komplexbildner (EDTA)

Die mit Formaldehyd konservierte Wasserprobe wird zunächst nach Zugabe von Salzsäure zur Trockne eingedampft. Durch Veresterung mit Butanol/Acetylchlorid wird EDTA in den entsprechenden Butylester überführt. Der entstandene Ester wird mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Hexan als Extraktionsmittel angereichert und anschließend gaschromatographisch mit GC-MSD (SIM-Modus) bestimmt. Es erfolgt eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren. Die Durchführung des Verfahrens entspricht der Norm **DIN 38413-3**.

8.4.8 Parameter: Industriechemikalien (Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, 4-Nonylphenol, Isomerengemisch, 4-tert.-Octylphenol)

Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, 4-Nonylphenol (Isomerengemisch) und 4-tert.-Octylphenol werden mittels Festphasenextraktion aus der angesäuerten Wasserprobe (pH 2) angereichert. Anschließend wird eine Derivatisierung mit MSTFA durchgeführt, danach erfolgt die gaschromatographische Bestimmung mittels GC-MSD (SIM-Modus). Es wird eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt. Die Durchführung des Verfahrens entspricht der Norm **DIN EN ISO 18857-2**.