

# Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen

ARW/VCI-Forschungsvorhaben

**Entwicklung von Verfahren zur  
Bestimmung und Beurteilung der  
Trinkwassergängigkeit von organischen  
Einzelstoffen**

**Abschlußbericht**

**2000**

Klaus Lindner

Arbeitsgemeinschaft  
Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW)  
Postfach 10 15 43  
50455 Köln

Thomas P. Knepper  
Jutta Müller

ESWE-Institut für Wasserforschung und  
Wassertechnologie GmbH  
Söhnleinstraße 158  
65201 Wiesbaden

Friedhelm Karrenbrock  
Ocke Rörden

GEW-Werke Köln AG  
Parkgürtel 24  
50823 Köln

Heinz-Jürgen Brauch  
Frank Sacher

DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Organisation des Forschungsvorhabens</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Untersuchte Einzelverbindungen</b> .....	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Entwicklung eines standardisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen</b> .....	<b>9</b>
4.1	Einführung .....	9
4.2	Aufbau und Einarbeitung der Testfiltersysteme .....	10
4.3	Mikrobiologische Untersuchungen zur Charakterisierung der Testfilter .....	13
4.3.1	<i>Bestimmung von mikrobiellen Enzymaktivitäten</i> .....	13
4.3.2	<i>Ergebnisse der Enzymaktivitätsbestimmungen</i> .....	15
4.3.3	<i>Charakterisierung des Biofilms über mikrobiologische Parameter</i> .....	17
4.4	Abbauversuche ausgewählter Einzelverbindungen auf eingearbeiteten Testfiltern .....	19
4.4.1	<i>Durchführung der Abbauversuche</i> .....	19
4.4.2	<i>Ausschluß der Adsorption</i> .....	19
4.4.3	<i>Abbauverhalten organischer Komplexbildner</i> .....	20
4.4.4	<i>Abbauverhalten der Phenylsulfonamide</i> .....	21
4.4.5	<i>Abbauverhalten der aromatischen Sulfonsäuren</i> .....	23
4.4.6	<i>Abbauverhalten der Bisethylisooctanollacton-Isomere</i> .....	23
4.4.7	<i>Abbauverhalten von 3-Nitrobenzolsulfonsäure</i> .....	24
4.4.8	<i>Abbauverhalten von Diaceton-L-sorbose, Atrazin und Bentazon</i> .....	25
4.4.9	<i>Begleitende Untersuchungen</i> .....	25
4.5	Untersuchungen mit Industrieabwasser.....	27
4.6	Adaptation.....	31
4.6.1	<i>Isoproturon</i> .....	31
4.6.2	<i>Triphenylphosphinoxid</i> .....	32
4.6.3	<i>N-Methyl-N-phenylsulfonyl-e-aminohexansäure</i> .....	33
4.7	Zwischenergebnis der Abbauversuche auf Testfiltern mit Einlaufphase .....	35

---

4.7.1	<i>Zusammenstellung der Ergebnisse</i> .....	35
4.7.2	<i>Auswahl des Carrier-Materials</i> .....	36
4.7.3	<i>Auftreten und Ausschluß von Adaptation</i> .....	36
4.8	Untersuchungen auf gereinigten Testfiltern .....	38
4.9	Überprüfung der Reproduzierbarkeit .....	39
4.10	Zusammenfassung .....	42
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen</b> .....	<b>44</b>
5.1	Bestimmung und Auswertung von Adsorptionsisothermen .....	44
5.1.1	<i>Einleitung</i> .....	44
5.1.2	<i>Experimentelles Vorgehen</i> .....	44
5.1.3	<i>Einführung einer Methode zur Beurteilung der Trinkwasserrelevanz von Einzelstoffen anhand der FREUNDLICH-Parameter</i> .....	46
5.1.4	<i>Einfluß verschiedener Parameter auf die Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen</i> .....	48
5.1.5	<i>Adsorptionsversuche mit ausgewählten Einzelsubstanzen</i> .....	50
5.1.6	<i>Versuche mit beladenen Aktivkohlen</i> .....	51
5.1.7	<i>Beurteilung der Trinkwasserrelevanz von Einzelstoffen</i> .....	59
5.1.8	<i>Anwendung der erarbeiteten Methode zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen</i> .....	62
5.2	Adsorbierbarkeit und Retentionsverhalten .....	64
5.2.1	<i>Einleitung</i> .....	64
5.2.2	<i>Versuche mit unbeladenen Kohlen</i> .....	64
5.2.3	<i>Versuche mit beladenen Kohlen</i> .....	70
5.3	Adsorptionsuntersuchungen mit einer Aktivkohlefilteranlage .....	73
5.3.1	<i>Aufbau der Aktivkohlefilteranlage und Durchführung der Versuche</i> .....	73
5.3.2	<i>Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Matrix</i> .....	74
5.3.3	<i>Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Konzentration</i> .....	74
5.3.4	<i>Reproduzierbarkeit</i> .....	75
5.3.5	<i>Einteilung der Einzelsubstanzen bezüglich ihrer Trinkwassergängigkeit</i> .....	76
5.3.6	<i>Vergleich von FREUNDLICH-Parametern und Durchbruchsvolumina</i> .....	77
5.4	Zusammenfassung .....	78

<b>6</b>	<b>Begleitende Analytik.....</b>	<b>80</b>
6.1	GC/MS-Screening.....	80
6.2	LC/MS-Screening.....	81
6.3	Analytik abwasserrelevanter Einzelsubstanzen.....	83
6.3.1	<i>Bisethylisooctanollacton-Isomere</i> .....	83
6.3.2	<i>Identifizierung einer unbekanntes Cyano-Verbindung</i> .....	86
6.4	Vorkommen ausgewählter Substanzen in Rhein und Main .....	88
6.4.1	<i>Bisethylisooctanollacton-Isomere</i> .....	88
6.4.2	<i>Phenylsulfonamide</i> .....	89
6.4.3	<i>4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-(1-cyanoethyl)naphthalin</i> .....	91
6.4.4	<i>Triphenylphosphinoxid</i> .....	92
6.4.5	<i>Tris(2-chlorethylphosphat) und Tris(2-chlorpropylphosphat)</i> .....	93
6.4.6	<i>Synthetische organische Komplexbildner</i> .....	94
6.4.7	<i>Tetramethylsuccinonitril</i> .....	95
6.5	Zusammenfassung.....	96
<b>7</b>	<b>Stoffbeurteilungen mit den neuen Testsystemen .....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung des Forschungsvorhabens und Schluss folgerungen .....</b>	<b>99</b>
	<b>Zitierte Literatur .....</b>	<b>100</b>
	<b>Weitere verwendete Literatur .....</b>	<b>102</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>103</b>



## Vorwort

Der Abschlussbericht zum ersten gemeinsamen Forschungsvorhaben der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW) und des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) eröffnete 1996 als erster Band die neue Publikationsreihe "Rheinthemen" der IAWR. Das Forschungsvorhaben diente der Erweiterung von Methoden zur Erfassung und Identifizierung von potentiell trinkwassergängigen Einzelstoffen in Abwässern und im Gewässer selbst. Die Forschungsergebnisse begründeten die Notwendigkeit, in einem weiteren Vorhaben die Verfahren zur Bestimmung und Beurteilungen der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen weiter zu entwickeln.

Es wurde in diesem neuen Forschungsvorhaben ein standardisierter Miniaturtestfilter für biologische Abbaute tests entwickelt, der speziell in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen eingesetzt werden kann. Mit einem neuen Filtermaterial konnte ausgeschlossen werden, dass Adsorptions- und Desorptionsvorgänge den mikrobiellen Abbau überlagern. Dabei wurde als neues Phänomen entdeckt, dass beim mikrobiellen Abbau in niedrigen, umweltrelevanten Konzentrationsbereichen einzelne Substanzen nach Mehrfachdotierung beschleunigt abgebaut werden. Für die Bestimmung der Trinkwasserrelevanz erwiesen sich Untersuchungen an vorbeladenen Aktivkohlen als weitaus aussagekräftiger. Eine neu entwickelte Auswertemethode erlaubt nunmehr die Klassifizierung der Adsorbierbarkeit anhand eines einzigen Parameters.

Das entwickelte System aus Testfilter- und Adsorptionsuntersuchungen ermöglicht nunmehr die Beurteilung eines Stoffes hinsichtlich seiner Wasserwerks- und seiner Trinkwasserrelevanz. Voraussetzung ist, dass dieser Stoff bekannt und auch in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen analytisch erfassbar ist.

Die gute Kooperation von Wasserwerken und Chemischer Industrie hat so zu einem erfolgreichen Abschluß des Forschungsvorhabens geführt. Ein besonderer Dank gilt den beteiligten Industrieunternehmen, die Forschungsergebnisse zum Teil direkt in Verfahrensverbesserungen umgesetzt haben. Herzlich gedankt sei natürlich auch den ausführenden Forschungsinstituten:

Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe,  
ESWE-Institut in Wiesbaden,  
Labor der GEW-Werke Köln AG.

Köln/Frankfurt im Dezember 2000





## **1 Aufgabenstellung**

Das in den Jahren 1993 bis 1995 durchgeführte Forschungsvorhaben „*Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein*“, das zu gleichen Teilen von der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW) und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) gefördert wurde, hat eine Reihe von wichtigen und neuartigen Erkenntnissen erbracht [1]. So konnten in den Zu- und Abläufen von Industrietestfiltern mit Hilfe von weiterentwickelten und optimierten Anreicherungs- und Detektionsverfahren verschiedene, bislang unbekannte organische Einzelsubstanzen identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

Den Schwerpunkt des zweiten ARW/VCI-Forschungsvorhabens „*Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen*“, das in den Jahren 1997 bis 1999 bearbeitet wurde und dessen Ergebnisse in dem vorliegenden Bericht präsentiert werden, bildeten neu zu erarbeitende Bewertungskriterien und Maßstäbe für Einzelsubstanzen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung. Hierzu sollten ausgehend von der Definition nach SONTHEIMER einfache und aussagekräftige Laborverfahren entwickelt bzw. optimiert werden, um für organische Einzelsubstanzen die Wasserwerks- bzw. Trinkwasserrelevanz eindeutig bestimmen zu können. Durch diese Vorgehensweise sollte es zukünftig möglich sein, neu identifizierte organische Einzelstoffe hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Trinkwasseraufbereitung unter praxisnahen Bedingungen zuverlässig zu beurteilen.

Im einzelnen sollten folgende Arbeitsziele bearbeitet werden:

- *Auswahl der zu untersuchenden Einzelsubstanzen*

Ausgehend von den Ergebnissen des abgeschlossenen ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens sollten Einzelstoffe ausgewählt werden, die als Modellverbindungen für die durchzuführenden Untersuchungen dienen. Zusätzlich wurden weitere, für den Rhein relevante Stoffe in die Untersuchungen einbezogen.

- *Entwicklung eines miniaturisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von organischen Einzelsubstanzen*

Ausgangspunkt für die Untersuchungen waren verkleinerte Testfiltersysteme, bei denen die durchgesetzte Wassermenge und das Filtervolumen deutlich verringert wurden. Es soll eine kürzere Versuchszeit erreicht und Adsorptions- und Desorptionsvorgänge im Filtermaterial vermieden werden. Der Testfilter sollte so zum Studium des mikrobiellen Abbaus und damit zur Bestimmung der Wasserwerksrelevanz herangezogen werden können. Durch Vergleich mit Ergebnissen von Messungen an Zu- und Abläufen der In-

industrietestfilter sollte die Aussagekraft der mit den miniaturisierten Testfiltern erhaltenen Ergebnisse beurteilt werden. Die Untersuchungen sollten überwiegend mit Rheinwasser erfolgen und die ausgewählten Einzelstoffe in praxisnahen Konzentrationen getestet werden. Aus den Abbaukurven sollten Faktoren bestimmt werden, die für die mikrobielle Abbaubarkeit der untersuchten Einzelsubstanzen charakteristisch sind.

Mit der Aufgabenstellung war verbunden, dass nicht länger nur die Industrietestfilter zur Beurteilung der Wasserwerksrelevanz herangezogen wurden, sondern Kleinfilter in den Forschungslaboratorien zum Einsatz kamen. Der als Forschungsergebnis entwickelte Standardtestfilter sollte sowohl für die Einleiter als auch für die Wasserwerke die Möglichkeit eröffnen, wasserwerks- und trinkwasserrelevante Wasserinhaltsstoffe zu erfassen.

- *Entwicklung einer modifizierten Methode zur Bestimmung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelsubstanzen*

Die bislang für die Beurteilung der Adsorbierbarkeit eines Einzelstoffes praktizierte Vorgehensweise sollte modifiziert werden, ohne dabei das Gesamtkonzept grundlegend zu ändern. Es sollte ein standardisiertes Verfahren zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen für Einzelstoffe erarbeitet werden, das die Ermittlung von einfachen Adsorptionskonstanten zur Bewertung der Adsorbierbarkeit der Einzelsubstanzen erlaubt. Systematische Untersuchungen zum Einfluß der Ausgangskonzentration sollten bei unterschiedlichen Matrices unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt werden.

- *Weitere Untersuchungen*

Die weiteren geplanten Untersuchungen umfaßten die begleitende Analytik zu den Testfilter- und Adsorptionsuntersuchungen, weitere Messungen an den Zu- und Abläufen der Industrietestfilter, Untersuchungen zum Vorkommen und zur Bildung von Metaboliten in den Labor- und Industrietestfiltern sowie Messungen mittels LC/MS-Kopplung.

Im Laufe des Vorhabens ergaben sich weitere Fragestellungen, welche die Entwicklung eines Schnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen, den Vergleich mit Wasserwerksdaten sowie begleitende mikrobiologische Untersuchungen betrafen, und die ebenfalls im Rahmen des Forschungsvorhabens bearbeitet wurden.

## **2 Organisation des Forschungsvorhabens**

Die Laufzeit des Projektes betrug 3 Jahre (01.01.1997 bis 31.12.1999). Das Vorhaben wurde zu gleichen Teilen von ARW und VCI bezuschußt. Darüber hinaus wurden von den beteiligten Laboratorien Eigenleistungen erbracht.

Die Projektleitung wurde von der ARW übernommen. Mit der Durchführung des Projekts waren drei Laboratorien betraut:

- das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe,
- das ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH in Wiesbaden-Schierstein und
- die Gas-, Elektrizitäts- und Wasserwerke (GEW) Köln AG.

Die beteiligten Industrieunternehmen waren:

- die BASF AG in Ludwigshafen,
- die Bayer AG in Leverkusen und
- die Hoechst AG in Frankfurt/Main.

Zur Abstimmung und wissenschaftlichen Begleitung des Forschungsvorhabens wurde eine Projektgruppe gebildet. Ihr gehörten je ein Vertreter der drei mit der Durchführung des Vorhabens beauftragten Laboratorien, der drei beteiligten Industrieunternehmen sowie der ARW und des VCI an. Die Projektgruppe tagte

- am 12.12.1996 bei der GEW AG in Köln,
- am 03.06.1997 bei der BASF AG in Ludwigshafen,
- am 28.01.1998 bei der Bayer AG in Leverkusen,
- am 26.05.1998 beim TZW in Karlsruhe,
- am 20.01.1999 bei der InfraServ GmbH & Co. Höchst KG in Frankfurt-Höchst,
- am 01.06.1999 beim ESWE-Institut in Wiesbaden,
- am 13.01.2000 beim VCI in Frankfurt und
- am 17.05.2000 bei der ARW in Köln.

Die Beprobungen der Industrietestfilter erfolgten in folgenden Zeiträumen:

Februar 1997	Februar 1998	März 1999
Mai 1997	Mai 1998	Juni 1999
August 1997	August 1998	September 1999.
November 1997	November 1998	

Die Probenahme umfaßte für jedes der drei beteiligten Institute jeweils 4 l des Testfilterzulaufs (Kläranlagenablaufs) und 4 l des Testfilterablaufs. Zu dem Probenahmetermin im August 1997 wurden zusätzlich von jedem Industrieunternehmen 30 l des Testfilterzulaufs zur Verfügung gestellt.

### 3 Untersuchte Einzelverbindungen

Die Untersuchungen zur Entwicklung standardisierter Methoden zur Beurteilung der mikrobiellen Abbaubarkeit und der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle wurden mit Hilfe von ausgewählten Modellverbindungen durchgeführt. Bei der Auswahl dieser Modellverbindungen wurden zum einen die Ergebnisse des abgeschlossenen ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens berücksichtigt, indem vor allem solche Stoffe betrachtet wurden, die in diesem Vorhaben als abwasserrelevant erkannt wurden. Als abwasserrelevant wurden im ersten ARW/VCI-Forschungsvorhaben solche Einzelstoffe charakterisiert, die im Ablauf mindestens eines Industrietestfilters der beteiligten Unternehmen nachgewiesen werden konnten. Desweiteren wurden Verbindungen ausgewählt, die für den Rhein relevant sind, d.h. im Rhein regelmäßig nachgewiesen werden, wobei während der Projektlaufzeit aktuell diskutierte Einzelstoffe wie z.B. Arzneimittelwirkstoffe oder die 3-Nitrobenzolsulfonsäure in den Untersuchungsumfang einbezogen wurden.

Darüber hinaus wurden in den Erprobungsphasen der einzelnen Methoden insbesondere solche Stoffe betrachtet, deren Verhalten im Gewässer, bei der Uferpassage und bei der Aktivkohlefiltration bekannt ist. Auf diese Weise konnte die Qualität der Ergebnisse, die mit den Labortestverfahren erhalten wurden, laufend überprüft werden, indem die Ergebnisse der Testverfahren mit dem Verhalten der jeweiligen Verbindung in der Umwelt und bei der Trinkwasseraufbereitung verglichen werden konnten.

In Tabelle 3.1 sind alle untersuchten Einzelstoffe zusammen mit den in diesem Bericht verwendeten Abkürzungen und ihren Strukturformeln zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Untersuchte Einzelverbindungen

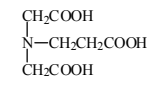
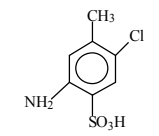
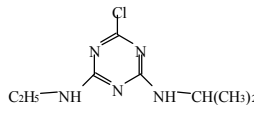
<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Strukturformel</b>
β-Alanindiacetat	ADA	
5-Amino-2-chlortoluol-4-sulfonsäure	-	
Atrazin	-	 <p style="text-align: center;">...</p>

Tabelle 3.1 Fortsetzung: Untersuchte Einzelverbindungen

Verbindung	Abkürzung	Strukturformel
Bentazon	-	
Bisethylisooctanolacton (Isomerengemisch)	BIOL	z.B.:
Bromacil	-	
Carbamazepin	-	
Diacetonketogulonsäure	DAG	
Diaceton-L-sorbose	DAS	
2,4-Dichlor-5-sulfamoylbenzoesäure	-	
Diethyltrinitrilopentaacetat	DTPA	
Diphenylsulfon	DPS	
Ethylendinitrilotetraessigsäure	EDTA	
2-Ethylhexansäure	-	
Glyphosat	-	
		...

Tabelle 3.1 Fortsetzung: Untersuchte Einzelverbindungen

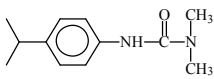

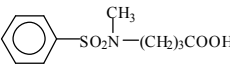
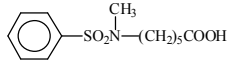
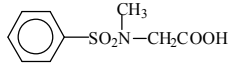
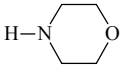
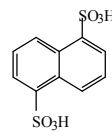
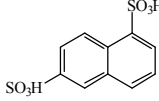
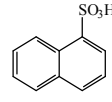
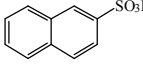
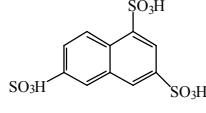
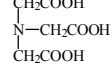
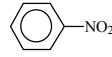
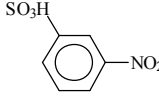

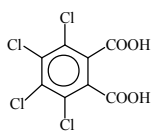
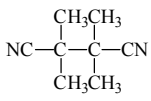
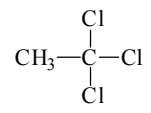
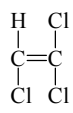
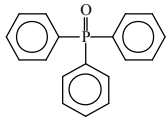
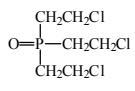
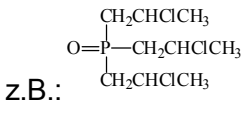
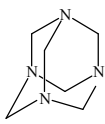
<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Strukturformel</b>
Isoproturon	-	
Methylamin	-	
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)-ε-aminobuttersäure	BPS	
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)-ε-aminohexansäure	HPS	
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)glycin	SPS	
Morpholin	-	
1,5-Naphthalindisulfonsäure	-	
1,6-Naphthalindisulfonsäure	-	
1-Naphthalinsulfonsäure	-	
2-Naphthalinsulfonsäure	-	
1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure	-	
Nitrilotriessigsäure	NTA	
Nitrobenzol	-	
3-Nitrobenzolsulfonsäure	3-NBS	
Tetrachlorethen	-	
		...



Tabelle 3.1 Fortsetzung: Untersuchte Einzelverbindungen

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Strukturformel</b>
Tetrachlorphthalsäure	TCPA	
Tetramethylsuccinonitril	TMSN	
1,1,1-Trichlorethan	-	
Trichlorethen	-	
Triphenylphosphinoxid	TPPO	
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	TCPP	
Urotropin	-	

## **4 Entwicklung eines standardisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen**

### **4.1 Einführung**

Die chemische Großindustrie in Deutschland nutzt seit fast zwanzig Jahren das von SONTHEIMER entwickelte Testfilterkonzept zur Bestimmung des Anteils wasserwerksrelevanter Substanzen in Abwässern [2-4]. Die von der Industrie verwendeten Testfilter sind mit Voraktivat (VA Koks) oder Aktivkohle gefüllt. Das poröse Füllmaterial bietet Mikroorganismen gute Siedlungsbedingungen. Nach einer bestimmten Laufzeit der Filter hat sich auf der Materialoberfläche ein Biofilm gebildet, in dem der mikrobielle Abbau stattfindet. Man ging ferner davon aus, dass die Adsorptionskapazität des Filtermaterials nach einer Betriebszeit der Testfilter von über 10 Jahren weitgehend erschöpft ist, sodass die Entfernung organischer Substanzen nur noch auf mikrobiellem Abbau beruht. Die Abbauleistung im Filter wird üblicherweise durch Untersuchung organischer Summenparameter wie DOC, AOX und SAK(254 nm) im Filterzu- und -ablauf bestimmt.

Im Rahmen des ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens „*Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein*“ zeigte sich, dass die Industrietestfilter zur Untersuchung des Abbauverhaltens organischer Einzelsubstanzen in vielen Fällen nicht geeignet sind [1]. Auch nach mehreren Jahren Betriebsdauer weisen solche Filter nachweisbare Sorptions- und Desorptionseffekte für Einzelsubstanzen auf. Zwischen dem mikrobiellen Abbau und der Sorption von Einzelsubstanzen kann daher bei diesen Filtern nicht eindeutig unterschieden werden. Aussagen über die Wasserwerksrelevanz von Einzelverbindungen sind deshalb mit Industrietestfiltern nur eingeschränkt möglich.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens lag es daher nahe, ein Testfiltersystem zu entwickeln, das im Labormaßstab mit möglichst geringem, für die Entnahme spurenanalytischer Proben jedoch ausreichendem Wasservolumen betrieben werden kann. Die Filterschüttung sollte aus einem inertem Trägermaterial bestehen, das für mikrobielle Besiedlung geeignet ist, jedoch keine Adsorptionskapazität besitzt. Alle Abbauveruche sollten im Bereich geringer, gewässerrelevanter Konzentrationen durchgeführt werden können. Zur Erprobung des neuen Testfiltersystems wurden Einzelstoffe ausgewählt, die in Oberflächengewässern häufig auftreten und deren mikrobielles Abbauverhalten vergleichsweise gut bekannt ist. Durch diese Vorgehensweise sollte es zukünftig möglich sein, auch neu identifizierte organische Einzelstoffe hinsichtlich ihres mikrobiellen Abbauverhaltens bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewäs-

ern unter praxisnahen Bedingungen zu beurteilen. Mit Hilfe eines standardisierten Testfiltersystems könnten somit auch neue, bisher unbekannte Stoffe hinsichtlich ihrer Wasserwerksrelevanz charakterisiert werden. Zusätzlich sollte geprüft werden, wie der mikrobielle Abbau unter den gewählten Bedingungen – nanomolare Konzentrationen, keine weitere Nährstoffzugabe – stattfindet. Hierbei auftretende Fragen wie Co-Metabolismus oder Adaptation sollten genauer untersucht werden.

## 4.2 Aufbau und Einarbeitung der Testfiltersysteme

Der Aufbau der Testfiltersysteme und die Versuchsdurchführung wurden von den drei beteiligten Laboratorien in gleicher Weise gehandhabt, sodass ein direkter Vergleich der Ergebnisse und damit eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Verfahrens möglich ist. In jedem der beteiligten Laboratorien wurden jeweils drei Testfiltersysteme aus handelsüblichen, preiswerten Komponenten aufgebaut (siehe Bild 4.1). Als Vorratsbehälter dient eine 10 l Steilbrustflasche mit Schliff, die mit einem Bodenauslauf versehen ist. Der Schliffaufsatz enthält vier Durchführungen für Luftzufuhr, Rücklauf des Versuchswassers, Einsatz von Messsonden und Entlüftung. Das Wasser wird mit Hilfe einer regelbaren Membranpumpe (CFG Prominent, Heidelberg) von unten nach oben im Kreislauf durch die Filtersäule gepumpt, die ein Leervolumen von ca. 465 ml aufweist. Das Filterbett wird von einem Lochboden aus Glas getragen. Als Material für alle Schlauchverbindungen und Hähne wurde PTFE gewählt. Die Belüftung erfolgt mit gereinigter Luft. Die Schütthöhe der Filtermaterialien beträgt 18 cm. Das Filterbett wurde mit einem Volumenstrom von 17 ml/min durchströmt. Alle Testfiltersysteme wurden bei Raumtemperatur betrieben. Die Probenahmen erfolgten aus dem Vorratsbehälter über einen Dreiwegehahn. Folgende Filtermaterialien kamen zum Einsatz:

- SIRAN-Carrier (Nr. 023/02/300, von Schott Engineering GmbH, Mainz) bestehen aus offenporigem Sinter-Glas mit definierter Porengrößenverteilung. Das Material wird speziell zur Immobilisierung von Mikroorganismen für biotechnologische Anwendungen eingesetzt. Die verwendeten Glaskugeln haben einen Durchmesser von 2 bis 3 mm und eine Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/l bzw. 0,2 m<sup>2</sup>/g. Das Material weist ein hohes Porenvolumen von 55 bis 60 % auf, wobei der Porendurchmesser 60 bis 300 µm beträgt. Die Schüttdichte liegt bei 450 g/l. Die SIRAN-Carrier sind chemisch beständig, leicht zu reinigen und heißdampfsterilisierbar.
- Hydrofilt BS (Kornklasse II, von Akdolit GmbH, Wülfrath) ist ein poröses, silikatisches Material mit einer Körnung von 1,4 bis 2,5 mm, das in der Wasseraufbereitung überwiegend zur Mehrschicht-, aber auch zur Einschichtfiltration eingesetzt wird. Die Porosität beträgt 50 %, die Schüttdichte ca. 650 g/l.

Die getesteten Filtermaterialien sind in anderen biotechnologischen Anwendungen bereits erfolgreich als Träger zur Immobilisierung von Mikroorganismen eingesetzt worden. Als Referenzfilter wurde in allen drei Laboratorien ein Leerfilter ohne Füllmaterial betrieben. Das ESWE-Institut führte ergänzende Versuche mit einem Aktivkohlefilter durch. Alle Filter wurden während des Betriebs durch Abdeckungen oder Schutzhauben vor Lichteinfluß geschützt, um Algenwachstum und andere lichtinduzierte Effekte zu vermeiden.

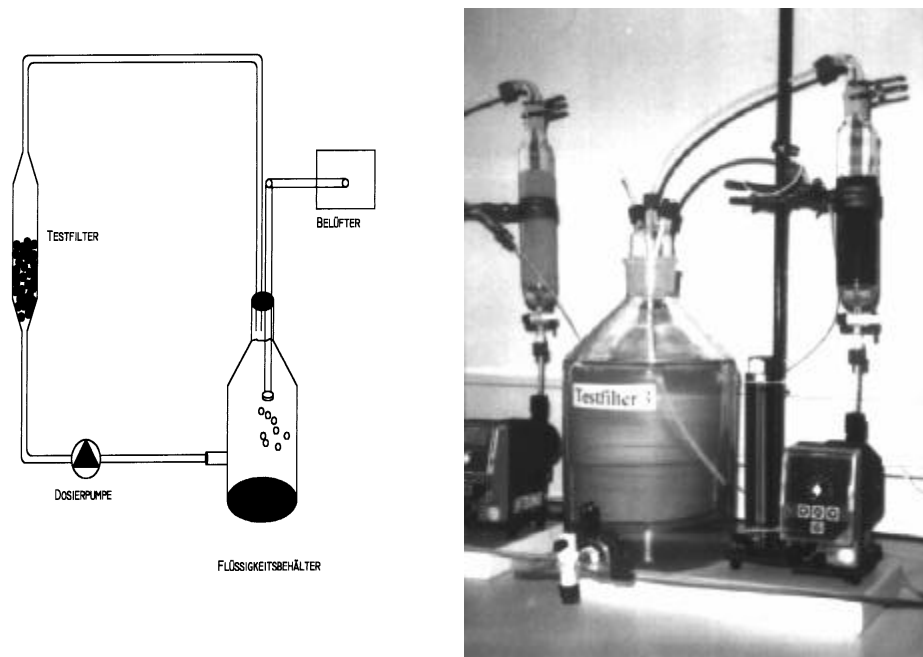


Bild 4.1: Aufbau des Testfiltersystems

Zum Aufbau eines Biofilms wurden die Filtersysteme mit jeweils 10 l frisch entnommenem, unfiltriertem Rheinwasser befüllt und 7 bis 10 Tage unter Belüftung im Kreislauf betrieben. Das Rheinwasser wurde von den drei Laboratorien an den jeweils nächstgelegenen Messstellen in Karlsruhe (Fluss-km 359), Wiesbaden (Fluss-km 507) und Köln (Fluss-km 686) entnommen.

Die Befüllung mit Rheinwasser wurde zwei- bis fünfmal wiederholt, wobei darauf geachtet wurde, dass die im Filter gebildete Biomasse mitsamt dem anhaftenden Wasser jeweils im Kreislauf verblieb. Die zugeführte Luftmenge wurde so eingestellt, dass im Vorratsgefäß stets Sauerstoffsättigung bestand. Während der Einarbeitungsphase wurden regelmäßig die Parameter Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC und SAK(254 nm) bestimmt. Am Ende der Einarbeitungsphase hatte sich in allen Testfiltern ein Biofilm aufgebaut, der auf dem Filtermaterial, teilweise aber auch in Schlauchverbindungen, an Gefäßwänden und als Bodensatz in der Vorratsflasche sichtbar war.

Die zur Befüllung verwendeten Rheinwasserproben wiesen aufgrund der zeitlich schwankenden Salzgehalte im Rhein eine unterschiedliche Leitfähigkeit auf. Während der Versuchsdauer blieb die Leitfähigkeit im Testfiltersystem dann praktisch konstant (siehe Bild 4.2).

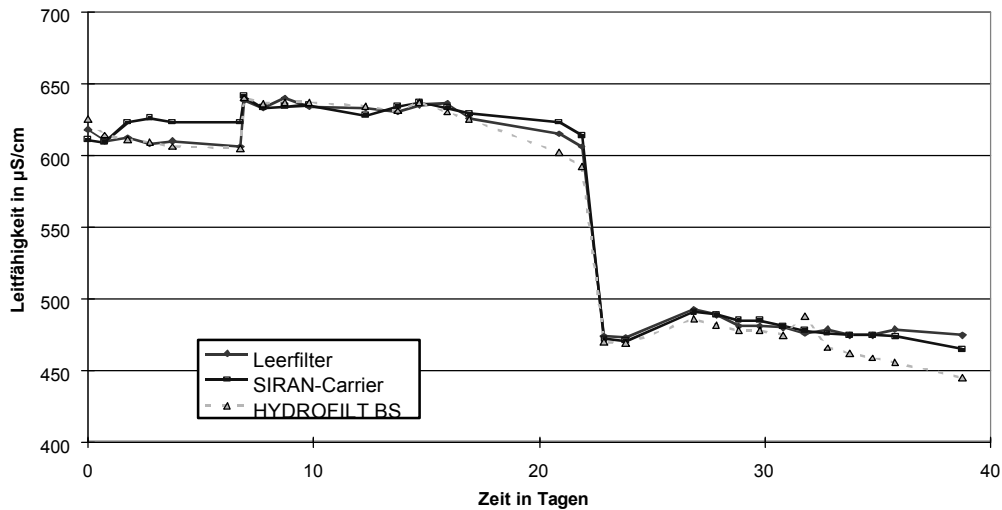


Bild 4.2: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit in den Testfiltern (Wasserwechsel ca. alle sieben Tage)

Der pH-Wert des Rheinwassers lag in dem beobachteten Zeitraum zwischen 7,8 und 8,0. In den Testfiltern kam es zu einer leichten Alkalisierung, die möglicherweise auf einen  $\text{CO}_2$ -Austrag durch die Begasung zurückzuführen war, sodass der pH-Wert nach jeder Befüllung langsam bis etwa 9 anstieg (Bild 4.3).

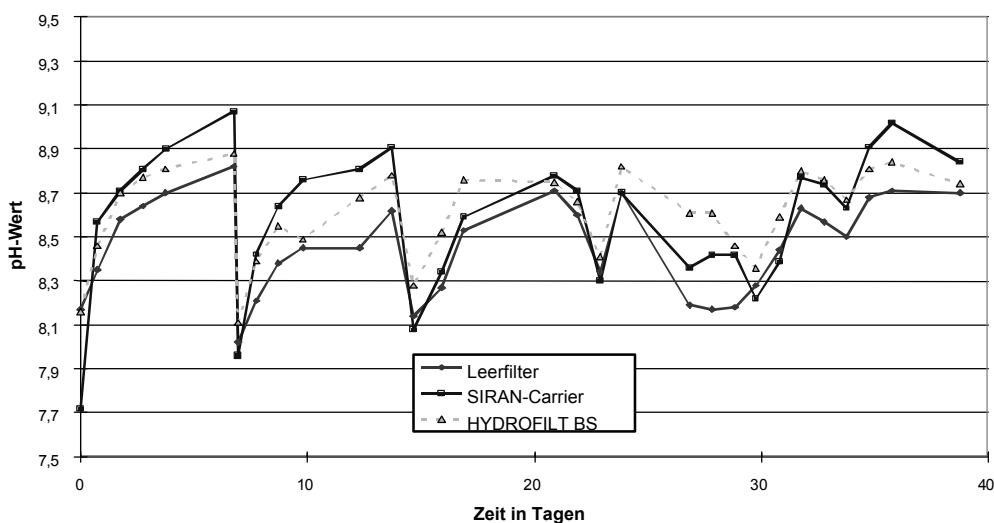


Bild 4.3: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes in den Testfiltern (Wasserwechsel ca. alle sieben Tage)

Bei den Parametern DOC und SAK konnte eine geringe Abnahme mit zunehmender Filterlaufzeit beobachtet werden, wobei SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter nur geringfügige Unterschiede zeigten. Anders verhielt sich der mit Aktivkohle gefüllte Filter, der bereits nach kurzer Betriebszeit durch Adsorption eine fast vollständige Entfernung von DOC und SAK zeigte. Beispielhaft ist der zeitliche Verlauf des SAK(254 nm) in Bild 4.4 abgebildet. Die DOC-Konzentration des Rheinwassers lag im Versuchszeitraum stets bei  $2,2 \pm 0,2$  mg/l.

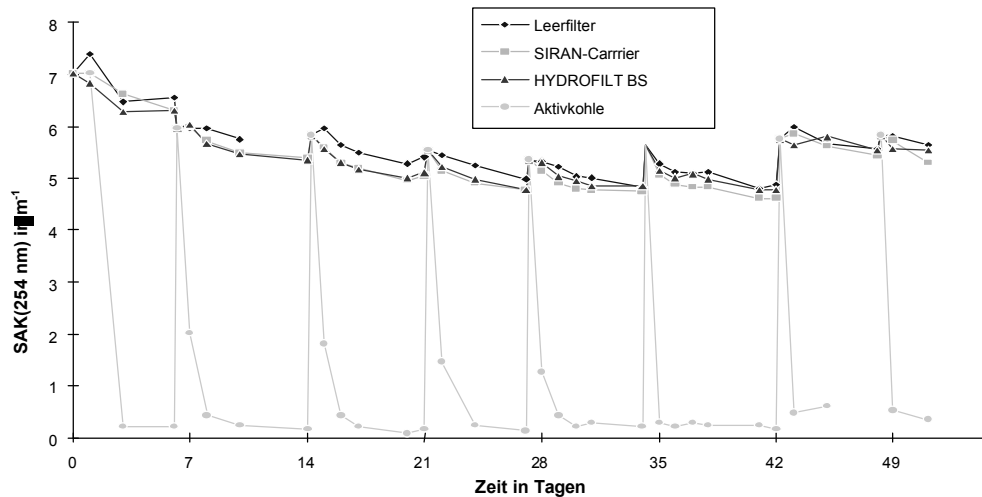


Bild 4.4: Zeitlicher Verlauf des SAK(254 nm) in den Testfiltern (Wasserwechsel ca. alle sieben Tage)

### 4.3 Mikrobiologische Untersuchungen zur Charakterisierung der Testfilter

#### 4.3.1 Bestimmung von mikrobiellen Enzymaktivitäten

Die mikrobielle Enzymaktivität ist ein empfindlicher Indikator für Belastungen. Zur Bestimmung der Aktivitäten in Gewässern werden in der Regel Hydrolasen eingesetzt. In den Testfiltersystemen wurden die Enzyme  $\beta$ -Glucosidase, Arylsulfatase und Esterase untersucht. Als Modellsubstrate für die  $\beta$ -Glucosidasen und die Arylsulfatasen kamen die häufig in der Wasseranalytik verwendeten Methylumbelliferyl-Derivate (MUF-Derivate) MUF-Glucosid und MUF-Sulfat zum Einsatz, zur Untersuchung der Esterasenaktivität wurde das unspezifische Fluoresceindiacetat (FDA) eingesetzt. Schematisch dargestellt sind die enzymatischen Hydrolysen der MUF-Derivate zu Methylumbelliferon und von Fluoresceindiacetat zu Fluorescein in Bild 4.5.

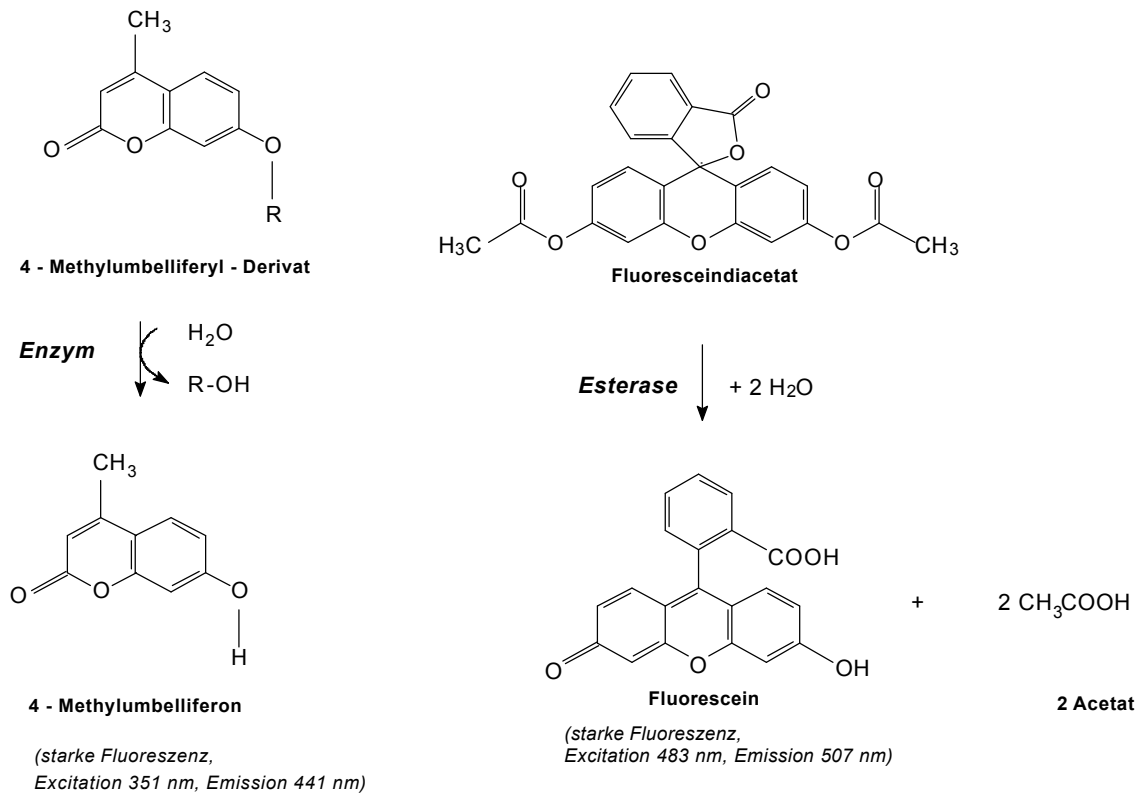


Bild 4.5: Schematische Darstellung der enzymatischen Hydrolyse der Methylumbelliferyl-Derivate (MUF-Derivate) zu Methylumbelliferon (linke Seite) und von Fluoresceindiacetat (FDA) zu Fluorescein (rechte Seite)

Zur Untersuchung der gering besiedelten, natürlichen Wasserproben wurde die Fluoreszenzanalyse ausgewählt. Die Enzyme sollten in der Lage sein, die fluoreszenzmarkierten Modellsubstrate so zu spalten, dass das gewünschte fluoreszierende Produkt entsteht. Die Anzahl der freigesetzten Markierungsmoleküle ist unter Einbeziehung der Zeit ein Maß für die Enzymaktivität. Aus der Fluoreszenzintensität läßt sich der Substratumsatz berechnen.

Die Testfiltersysteme wurden mit  $2,8 \mu\text{mol/l}$  MUF-Glucosid bzw. MUF-Sulfat und  $0,8 \mu\text{mol/l}$  FDA in Rheinwasser dotiert. Die Substrate wurden mit 10 % Ethanol bzw. Aceton angelöst und in MilliQ-Wasser angesetzt. Die Fluoreszenzanalyse wurde wie in [5] beschrieben durchgeführt. Eichreihen wurden täglich entsprechend des erforderlichen Messbereichs angefertigt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurden stichprobenartig Doppelbestimmungen durchgeführt. Aufgrund der gefundenen Linearität der Messwerte wurden die ermittelten relativen Fluoreszenzeinheiten anhand der Kalibrierung in Konzentrationen umgerechnet. Die Darstellung erfolgte als relative Konzentration  $c/c_0$ , wobei  $c_0$  der theoretisch erwarteten maximalen Produktkonzentration und  $c$  der Konzentration zum Zeitpunkt  $t$  entspricht.

### 4.3.2 Ergebnisse der Enzymaktivitätsbestimmungen

- Substratumsatz durch  $\beta$ -Glucosidasen

Die Bestimmung der  $\beta$ -Glucosidasenaktivität konnte nicht reproduzierbar durchgeführt werden. Ein stabiler steady-state (maximaler Substratumsatz) konnte in zwei Versuchsreihen nicht nachgewiesen werden.  $\beta$ -Glucosidasen sind somit für die Bestimmung der Aktivitäten in Testfiltersystemen ungeeignet.

- Substratumsatz durch Arylsulfatasen

Die Arylsulfatasen erreichten in allen Testfiltern nach ca. 40 Stunden den steady-state. (Bild 4.6). Die MUF-Konzentration nahm auch nach 150 Stunden noch stetig zu. Zu diesem Zeitpunkt waren im mit Hydrofilt BS befüllten Testfilter 20 %, im mit SIRAN-Carrier befüllten Testfilter 15 % und im Leerfilter 12 % des Ausgangssubstrats umgesetzt worden. Der Aktivkohlefilter erreichte nicht einmal eine 5 %ige Umsetzung. Aufgrund der extrem langsam verlaufenden Reaktion erweist sich also auch die Bestimmung der Arylsulfatasen zur Charakterisierung der Testfilter als ungeeignet.

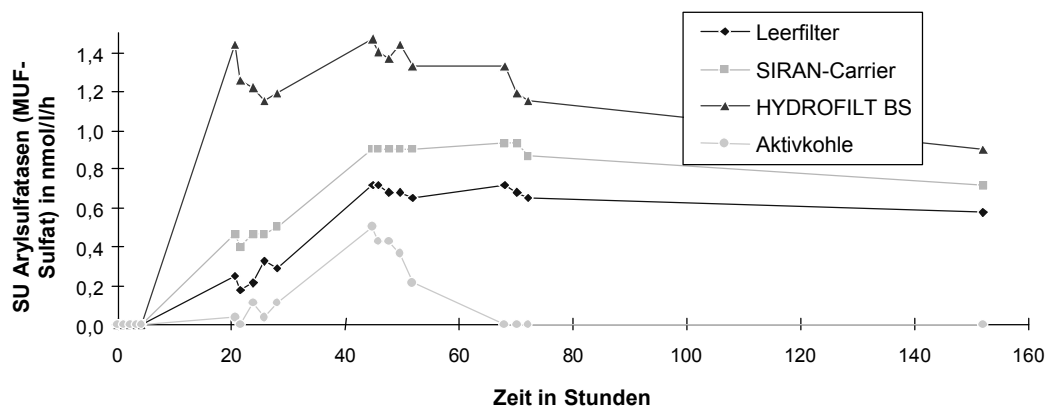


Bild 4.6: Enzymaktivität der Arylsulfatasen in den verschiedenen Testfiltersystemen

- Substratumsatz durch Esterasen

Die Bestimmung der Esterasenaktivität wurde mehrfach reproduzierbar durchgeführt. Exemplarisch ist in Bild 4.7 eine Messreihe zur Bestimmung der Esterasenaktivität dargestellt. Nach 20 bzw. 25 Stunden erreichten SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter ein Maximum an Fluoreszenz. Während eines linearen Reaktionsverlaufs von bis zu fünf Stunden wurden 60 bis 90 % des Substrats umgesetzt. Im Aktivkohlesystem verlief die Reaktion bereits nach einer Stunde nicht mehr linear, die Produktkonzentration erlangte höchstens 50 % des erwarteten Endwertes.



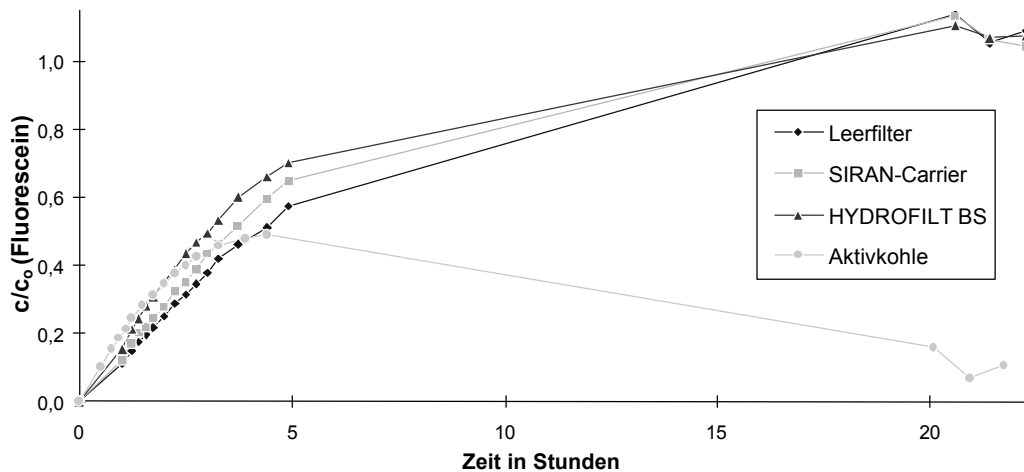


Bild 4.7: Abbau von FDA zu Fluorescein in den Testfiltersystemen

SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter befanden sich bezüglich der Esterasen-Aktivität nach ca. einer Stunde im steady-state. Der Aktivkohlefilter zeichnete sich durch die höchste Aktivität aus, welche nach ca. 30 Minuten erreicht wurde und anschließend langsam abnahm (Bild 4.8). Die beobachtete Verringerung der Enzymaktivität im steady-state bei den Reaktionen, die am schnellsten die maximale Umsatzgeschwindigkeit erreichten, war auf Substraterschöpfung zurückzuführen. Die Produktzunahme verlief hier nicht mehr linear. Sorptive Effekte wurden bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

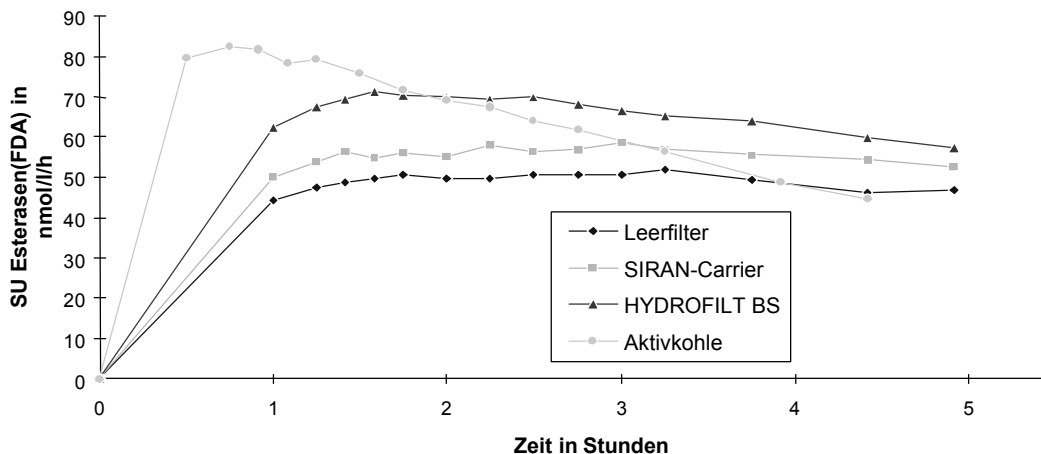


Bild 4.8: Enzymaktivität der Esterasen in den Testfiltersystemen

Die sich fortlaufend verändernden Bedingungen in den Testfiltern (Temperatur, Enzymzusammensetzung, Rheinwasserqualität, etc.) lassen einen Vergleich aller Messserien nicht zu. Dennoch zeigte sich, dass die relativen Unterschiede zwischen den Testfiltern etwa gleich bleiben. Die enzymatische Aktivität der Esterasen im Leerfilter ist immer um den Faktor 0,4 bis 0,6 geringer als die derjenigen Testfilter, welche die höchste Aktivität

aufweisen. Die Bestimmung der Esterasenaktivität erwies sich für Testfilteruntersuchungen als reproduzierbar. Eine Abhängigkeit von der Jahreszeit und somit der temperaturabhängigen Enzymaktivität im Fluß zeigt sich bei genauerer Betrachtung der Substratumsätze im Leerfilter. Der Fehler der Messungen kann anhand der gefundenen Werte von bis zu 120 % für  $c/c_0$  mit  $\pm 20$  % angenommen werden. In Tabelle 4.1 sind die durchschnittlichen Substratumsätze der Esterasen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.1: Durchschnittliche Substratumsätze der Esterasen (FDA) im Überblick

Messreihe	Durchschnittlicher Substratumsatz $m_M/m_K$ in nM/h			
	Leerfilter	SIRAN-Carrier	HYDROFILT BS	Aktivkohle
1	48	55	66	80
2	48	63	73	89
3	34	72	87	50
4	24	40	42	28
5	28	36	39	29
6	26	46	52	16*

\* in Messreihe 6 wurde der mit Aktivkohle befüllte Testfilter durch eine Rheinwasserprobe ersetzt

### 4.3.3 Charakterisierung des Biofilms über mikrobiologische Parameter

- Quantifizierung der stoffwechselaktiven Bakterien

Bei den Versuchen zur Ablösung des Biofilms vom Trägermaterial erwies sich keine der in [5] beschriebenen Methoden als reproduzierbar. Probleme traten vor allem durch den makroskopisch inhomogenen Bewuchs der Trägermaterialien auf. Eine ausreichende Disaggregation der Flocken konnte nicht erreicht werden. Die Quantifizierung der stoffwechselaktiven Bakterien über 5-Cyano-2,3-ditolyltetrazoliumchlorid- und 4,6-Diamidino-2-phenylindoldihydrochlorid-Färbungen (CTC- und DAPI-Färbungen) war daher nicht durchführbar.

- Untersuchung der Besiedlungsdynamik und Besiedlungsmuster auf den Trägermaterialien

Der speziell entwickelte R2A-Agar, der aquatischen Mikroorganismen nach entsprechend langer Inkubationszeit gute Wachstumsbedingungen bietet, wurde zur Darstellung der Koloniendiversität auf den unterschiedlichen Testfiltermaterialien eingesetzt.

Neben der Koloniendiversität auf Nährböden wurde die Polymerase-Ketten-Reaktion (PCR) zur Untersuchung der Besiedlungsmuster der vier Testfiltersysteme verwendet. Im Gegensatz zu den klassischen mikrobiologischen Verfahren charakterisiert die PCR die Biodiversität des Standortes in größerem Umfang. Die PCR wurde dankenswerterweise vom Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund anhand von Trägermaterialproben (200 bis 600 mg) erstellt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Koloniendiversität auf Nähragar decken sich mit denen der PCR-Analyse des Biofilms der Trägermaterialien. Auf den Platten von SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter war ein vergleichbar homogener Bewuchs zu beobachten. Die Kolonien der drei verschiedenen Testfilter erschienen in Aussehen, Größe und Form einheitlich. Farbige Kolonien traten kaum auf.

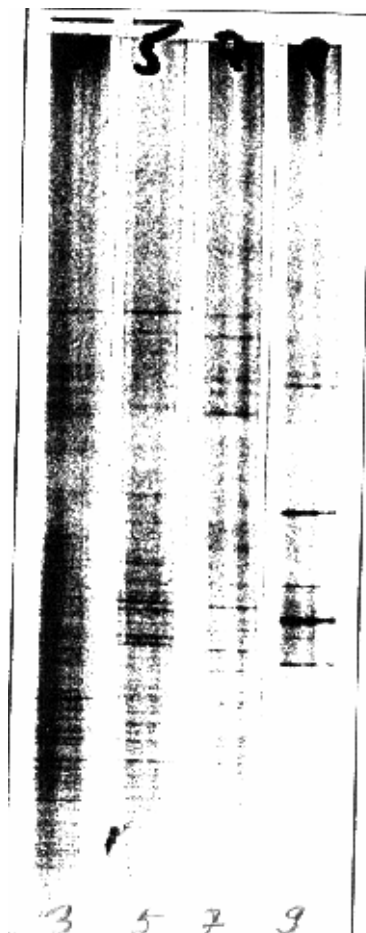


Bild 4.9: PCR-Analyse des Biofilms der verschiedenen Trägermaterialien

Bei der PCR-Analyse wiesen die Bahnen 3 (Leerfilter), 5 (SIRAN-Carrier) und 7 (Hydrofilt BS) zahlreiche gemeinsame Banden auf (siehe Bild 4.9). In Bahn 9 (Aktivkohle) sind ebenfalls einige Gemeinsamkeiten mit den Banden der drei genannten Bahnen zu fin-

den. Die Anzahl der Banden, die nach der PCR nachgewiesen werden konnten, ließ direkte Rückschlüsse auf die Artenanzahl zu, die sich in den Testfiltersystemen etabliert hatte. Demnach war die Artenvielfalt im mit Aktivkohle betriebenen System geringer als in den übrigen untersuchten Testfiltern. Die PCR-Analyse bestätigte damit, dass sich die Bakterienpopulation im Biofilm des Aktivkohlefilters von denen der anderen Testfilter unterscheidet. SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter wiesen im Bandenmuster mehr Gemeinsamkeiten auf. Es trat hier zudem eine größere Bandenzahl bzw. Artenanzahl auf.

#### **4.4 Abbauprobungen ausgewählter Einzelverbindungen auf eingearbeiteten Testfiltern**

##### **4.4.1 Durchführung der Abbauprobungen**

Nach der Einarbeitungsphase wurden die Testfilter mit Einzelsubstanzen in einer Konzentration von 10 µg/l in frisch entnommenes Rheinwasser dotiert. Dieses Konzentrationsniveau erlaubt noch eine ausreichend sichere analytische Verfolgung der Abbauprobungen, entspricht aber mit nanomolaren Konzentrationen den Bedingungen im Rhein. Die Abbauprobungen wurden jeweils über einen Zeitraum zwischen 21 und 40 Tagen beobachtet. Die dem Testfilter in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben (Probenvolumen i.d.R. 200 ml) wurden mit 2 ml einer 37 %igen Formaldehydlösung stabilisiert und bis zur Probenvorbereitung bei 5 °C gelagert. Die Dotierlösungen wurden aus Reinsubstanzen, im Falle der BIOL-Isomere und des HPS aus selbst isolierten bzw. selbst synthetisierten Substanzen in Trink- oder Grundwasser ohne Zugabe von Lösungsvermittlern angesetzt. Die dotierten Volumina lagen zwischen 100 µl und 2 ml/l Rheinwasser. Die Analytik der untersuchten Einzelverbindungen ist in [1] beschrieben.

##### **4.4.2 Ausschluß der Adsorption**

Zur speziellen Untersuchung des Sorptionsverhaltens wurde TCPA in einer Konzentration von 1 mg/l dotiert. Bild 4.10 veranschaulicht das Verhalten von TCPA im Leerfilter. Der gefundene Konzentrationsverlauf für TCPA bestätigt, dass im Biofilm weder eine Sorption noch ein Abbau der als nicht abbaubar geltenden Phthalsäure stattgefunden hat. Weitere Belege dafür, dass in den Testfiltern keine Sorption stattfindet, sind die Konzentrationsverläufe für EDTA, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, DAS, Atrazin und Bentazon in mikromolaren Konzentrationen, aber auch das Verhalten von TCEP und TPPO auf den mit Industrieabwasser betriebenen Testfiltern (siehe Kapitel 4.5). In allen Fällen fand keine Elimination statt, das Verhältnis von  $c/c_0$  blieb bei etwa 100 %.

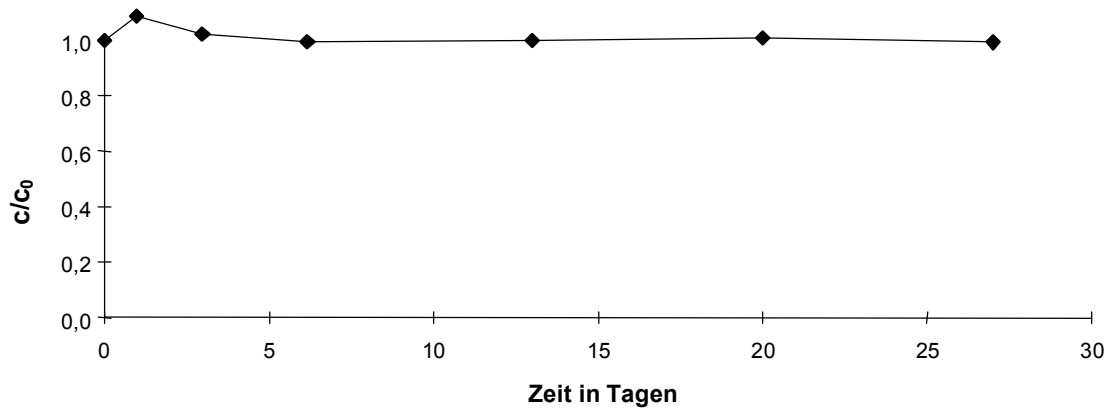


Bild 4.10: Verhalten von TCPA im Leerfilter, Ausgangskonzentration: 1 mg/l

#### 4.4.3 Abbauverhalten organischer Komplexbildner

NTA wurde in den Testfiltern in etwa 10 Tagen vollständig abgebaut (Bild 4.11). Nach 5 bis 6 Tagen lagen noch etwa 50 % der Ausgangskonzentration vor. Die Versuchsergebnisse der einzelnen Laboratorien stimmten sehr gut überein. Bei allen Versuchen zeigte der mit dem SIRAN-Carrier befüllte Testfilter die beste Abbauleistung, jedoch war der Unterschied zu den anderen Filtern recht gering.

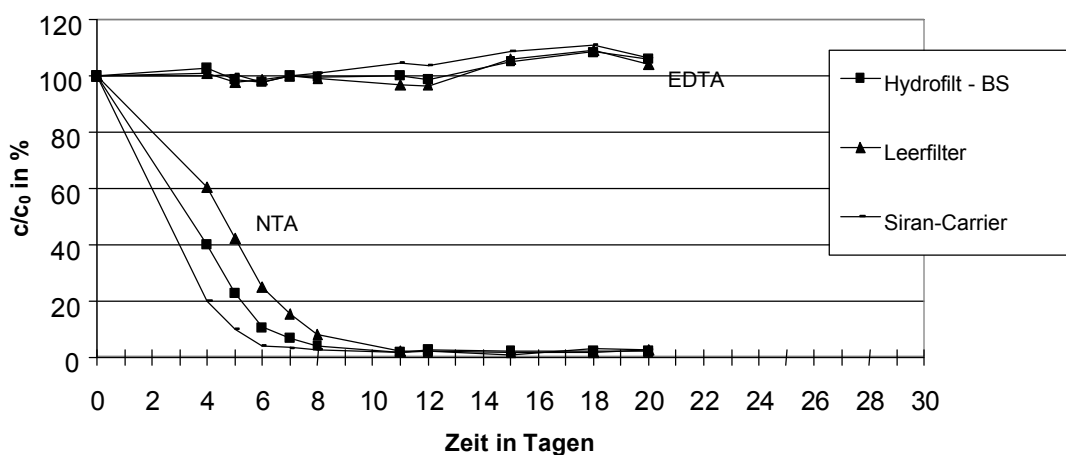


Bild 4.11: Abbauverhalten von NTA und EDTA in den Testfiltern

Das ebenfalls untersuchte EDTA erwies sich dagegen in allen Filtern als nicht abbaubar (siehe Bild 4.11). Als schwer abbaubar muß auch der synthetische Komplexbildner ADA eingestuft werden (Bild 4.12). In diesem Fall war die Leistung bei Verwendung des Hydrofilt BS-Materials geringfügig besser als bei Verwendung des SIRAN-Carriers. Der Leerfilter wurde bei diesem Versuch nicht eingesetzt.

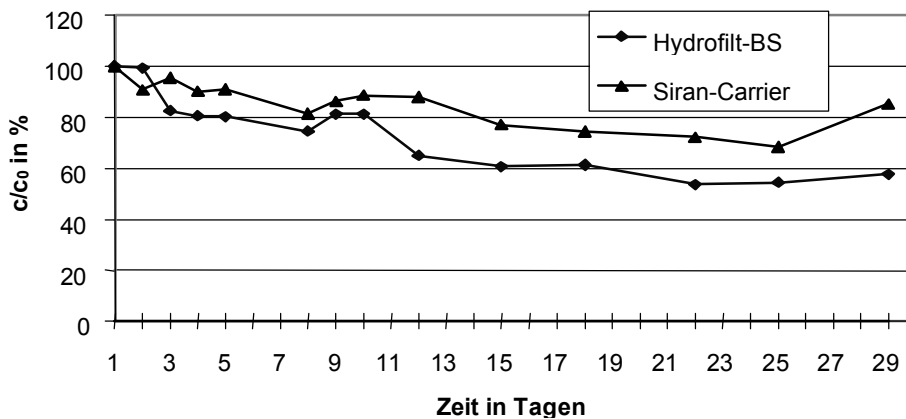


Bild 4.12: Abbauverhalten von ADA in den Testfiltern

#### 4.4.4 Abbauverhalten der Phenylsulfonamide

Besonders interessante Ergebnisse wurden aus Abbaueversuchen des Sulfonamids HPS erhalten. Der Metabolismus von HPS ist in Bild 4.13 dargestellt. Die Zwischenstufe SPS wird relativ langsam abgebaut und ist daher in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern nachweisbar.

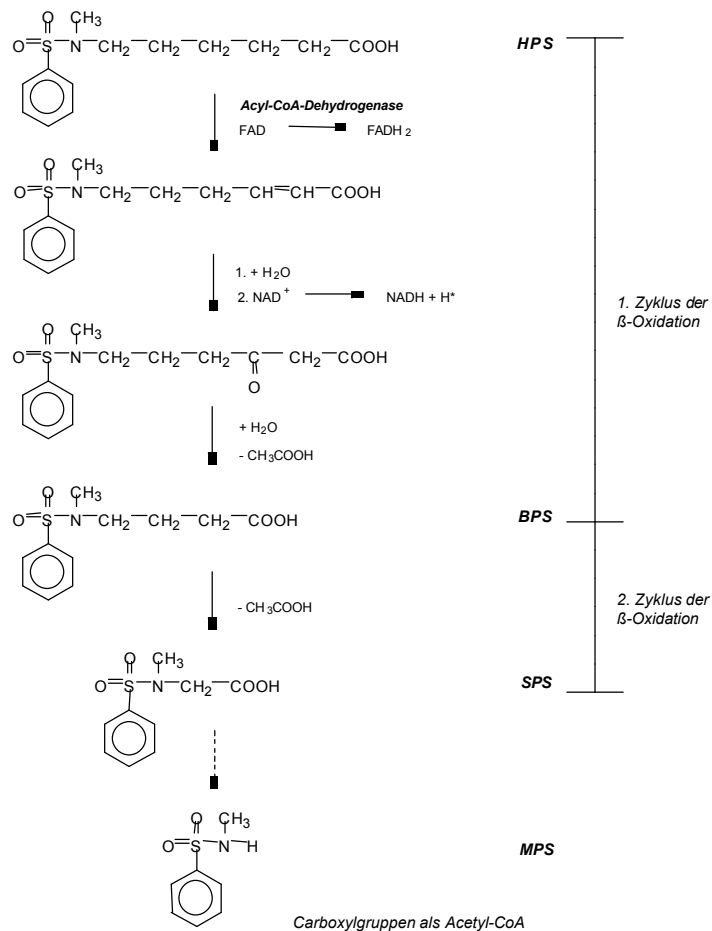


Bild 4.13: Metabolismus von HPS über BPS zu SPS und MPS

HPS wurde in allen Testfiltern nach einem Tag vollständig abgebaut (siehe Bild 4.14). Bereits nach 4 - 5 Stunden war die maximale Konzentration für BPS erreicht, die dann sehr schnell abnahm. In dem Maße, in dem BPS verschwand, wurde SPS im Testfilter gefunden. Nach drei Tagen war – bezogen auf die eingesetzte Menge an HPS – eine maximale Konzentration von etwa 90 % SPS erreicht, die dann langsam abnahm. MPS erreichte nach 8 Tagen einen Höchstwert von etwa 10 - 13 %. Der SPS-Abbau verlief im mit dem SIRAN-Carrier befüllten Testfilter am schnellsten.

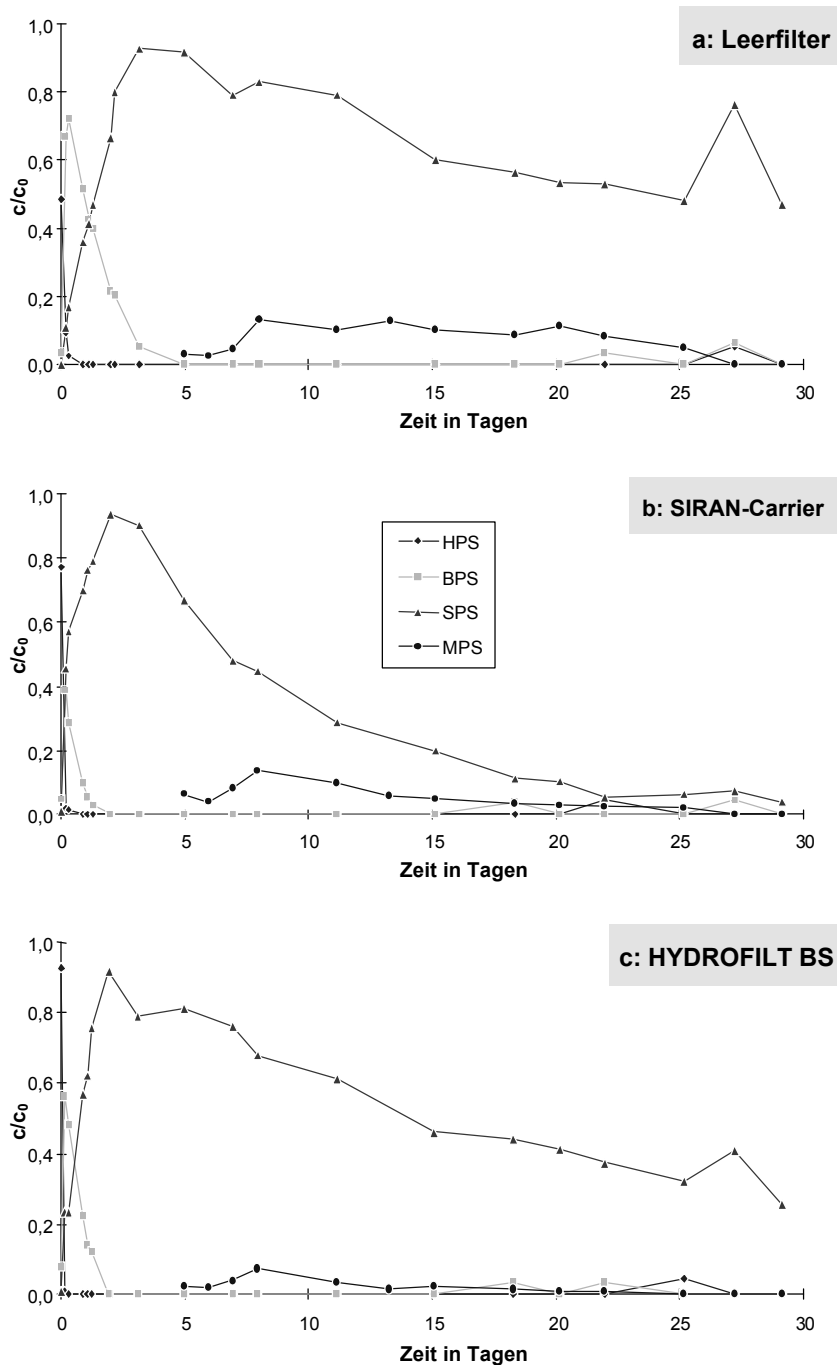


Bild 4.14: Abbauverhalten von HPS in den Testfiltern

#### 4.4.5 Abbauverhalten der aromatischen Sulfonsäuren

In Bild 4.15 werden die Abbaukurven von 1,5-Naphthalindisulfonsäure und Naphthalin-1-sulfonsäure gezeigt. Während die Disulfonsäure keinem Abbau unterlag, war die Monosulfonsäure bereits nach einem Tag zur Hälfte und nach zwei Tagen vollständig abgebaut, wobei der Abbau in allen Testfiltern gleich schnell war.

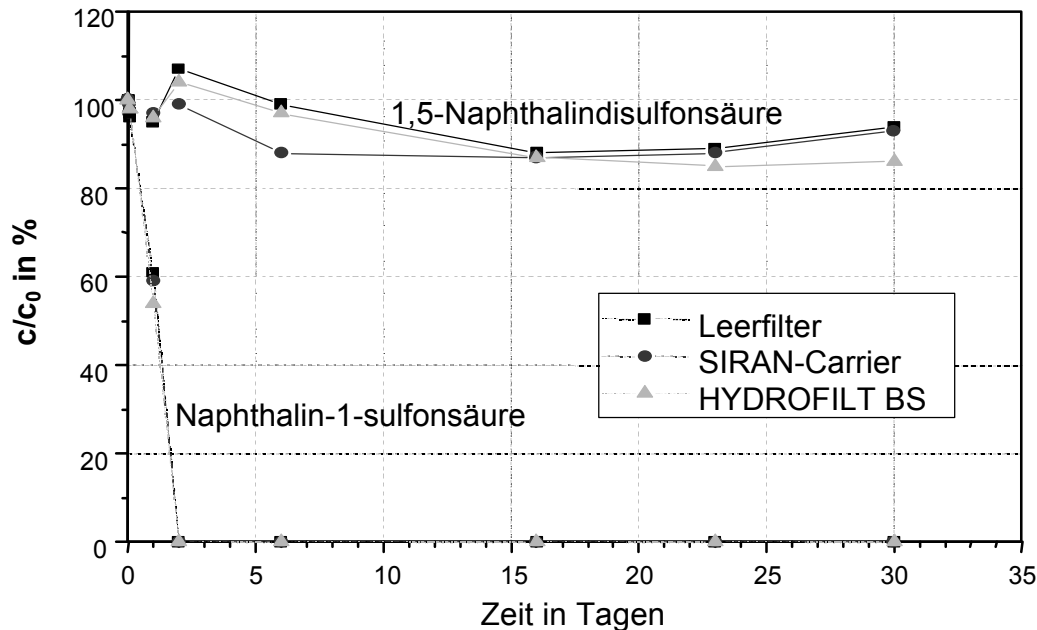


Bild 4.15: Abbauverhalten von 1,5-Naphthalindisulfonsäure und Naphthalin-1-sulfonsäure in den Testfiltern

#### 4.4.6 Abbauverhalten der Bisethylisooctanollacton-Isomere

Als Beispiel für abwasserrelevante, nichtionische polare Verbindungen wurde das Abbauverhalten der Bisethylisooctanollacton-Isomere (BIOL-Isomere; Nomenklatur und Zusammensetzung siehe Kapitel 6.3.1) im Testfilter untersucht. Die eingesetzte Konzentration lag bei 100 µg/l BIOL-Isomerengemisch. Die Abbauverläufe der BIOL-Isomere A und B auf den verschiedenen Trägermaterialien zeigten eine große Ähnlichkeit. In Bild 4.16 ist exemplarisch der Verlauf von BIOL A dargestellt. Alle Kurven weisen eine sigmoide Form auf. Die Halbwertszeiten betragen für BIOL A beim mit SIRAN-Carrier befüllten Testfilter 10 und beim mit Hydrofilt BS befüllten Testfilter 8 Tage, während sie für BIOL C bei 8 bzw. 6 Tagen lagen. Die Versuche zeigten, dass die BIOL-Isomere innerhalb von 30 Tagen metabolisiert wurden, wobei der Abbau von BIOL C schneller erfolgte als der Abbau von BIOL A und BIOL B.



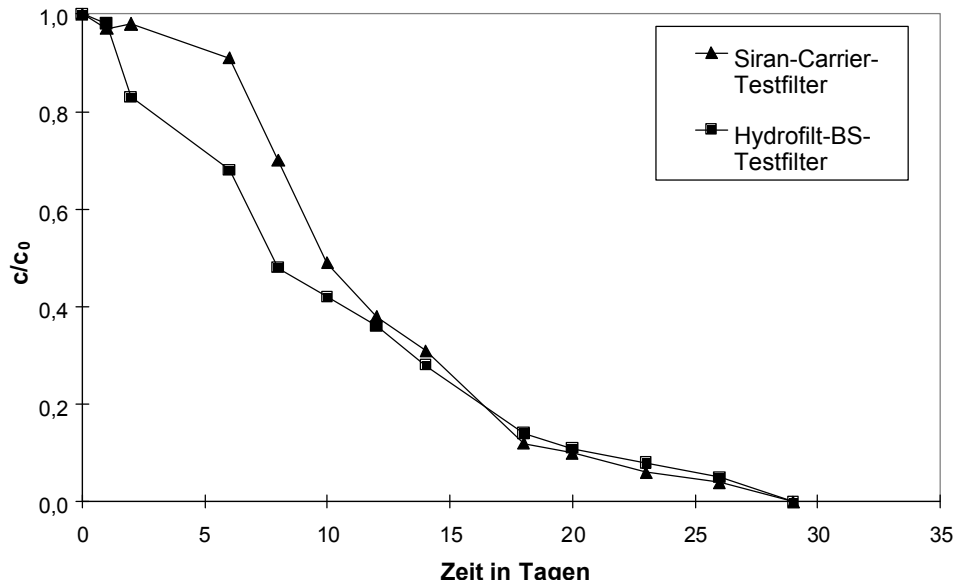


Bild 4.16: Abbauverhalten von BIOL-Isomer A auf den Testfiltern; Ausgangskonzentration: 100 µg/l BIOL-Isomerenmischung

#### 4.4.7 Abbauverhalten von 3-Nitrobenzolsulfonsäure

3-Nitrobenzolsulfonsäure (3-NBS) [6] erwies sich auf den mit SIRAN-Carrier und Hydrofilt BS-Material befüllten Testfiltern als gut abbaubar. Die Halbwertszeiten lagen bei 4 und 3 Tagen. Ab dem 12. Tag konnte in beiden Testfiltersystemen kein 3-NBS mehr nachgewiesen werden (siehe Bild 4.17).

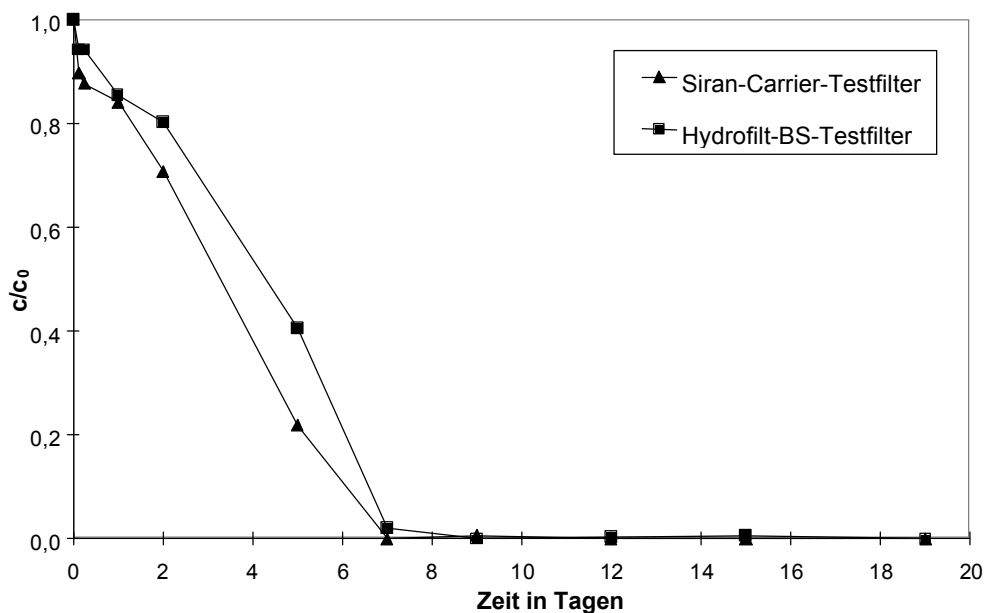


Bild 4.17: Abbauverhalten von 3-NBS auf den Testfiltern

#### 4.4.8 Abbauverhalten von Diaceton-L-sorbose, Atrazin und Bentazon

Als Beispielsubstanzen für im Boden mikrobiell abbaubare Verbindungen, deren Metabolismus bekannt ist, wurden Diaceton-L-sorbose (DAS), Atrazin und Bentazon in den Testfiltern untersucht. DAS erwies sich in allen drei Laboratorien als im Testfilter schwer abbaubar. Nach einer Versuchsdauer von 15 Tagen waren noch etwa 80 % der Ausgangskonzentration vorhanden (Bild 4.18). Der Metabolit DAG konnte selbst nach einer Versuchsdauer von 30 Tagen nur in Spuren nachgewiesen werden. In den Konzentrationsverläufen für SIRAN-Carrier, Hydrofilt BS und Leerfilter zeigten sich geringe Unterschiede, die jedoch eher auf analytische Messwertschwankungen als auf eine unterschiedliche Abbauleistung zurückzuführen waren.

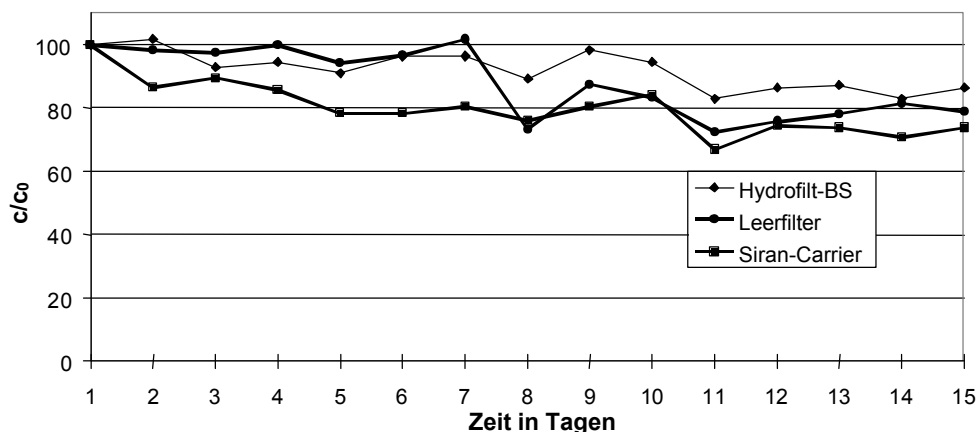


Bild 4.18: Abbauverhalten von DAS auf den Testfiltern

Atrazin und Bentazon erwiesen sich auf dem mit dem SIRAN-Carrier befüllten Testfilter innerhalb von 4 Wochen als nicht abbaubar und es wurden keine Metabolite wie Desethylatrazin, Desisopropylatrazin oder Anthranilsäureisopropylamid gefunden.

#### 4.4.9 Begleitende Untersuchungen

Während der Untersuchung des Abbauverhaltens von Atrazin auf dem Testfilter wurden parallel der DOC-Verlauf und die Konzentrationen der zum mikrobiellen Abbau notwendigen Nährstoffe bestimmt (siehe Bilder 4.19 bis 4.21). Hierbei zeigte sich, dass die DOC-Abnahme in der gleichen Größenordnung lag wie bei der Einarbeitung der Testfilter beschrieben. Der DOC-Abbau war in Testfilter 2 (Laufzeit: 19 Monate) schneller als in Testfilter 1 (Laufzeit: 2 Monate). Die Nitratkonzentration änderte sich während des Abbauversuchs von 30 Tagen nicht signifikant. Bei der Phosphatkonzentration konnte hingegen ein Anstieg beobachtet werden. Nährstoffmangel bezogen auf Nitrat und Phosphat konnte damit bei den durchgeführten Versuchen ausgeschlossen werden.

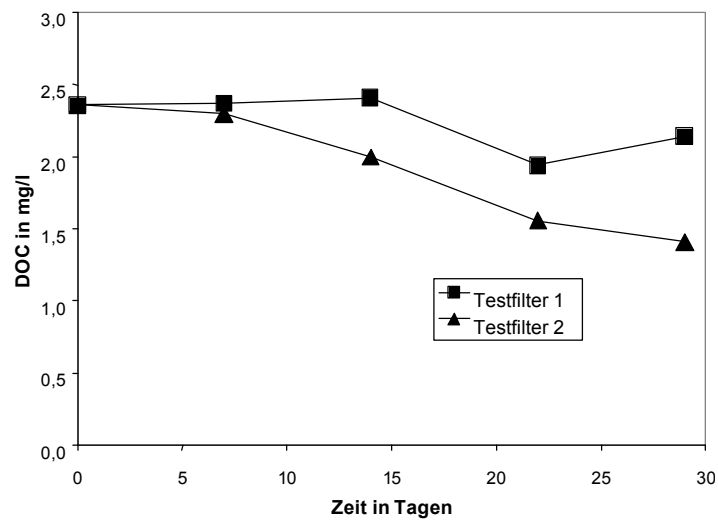


Bild 4.19: DOC-Verlauf während der Atrazin-Dotierung in zwei Testfiltern

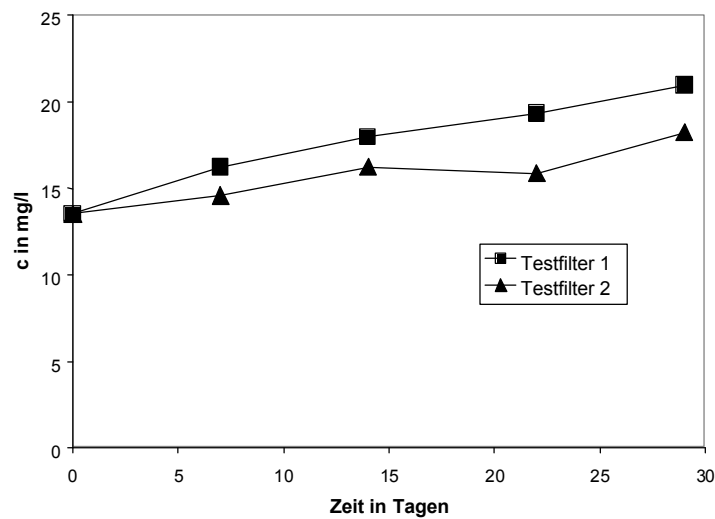


Bild 4.20: Nitratkonzentrationen während der Atrazin-Dotierung in zwei Testfiltern



Bild 4.21: o-Phosphatkonzentrationen während der Atrazin-Dotierung in zwei Testfiltern

#### 4.5 Untersuchungen mit Industrieabwasser

Nach der Einarbeitungsphase und den ersten Abbauversuchen mit dotiertem Rheinwasser wurden die Testfilter in den Labors mit Ablaufwasser je einer Industriekläranlage (entspricht dem Zulauf der Industrietestfilter) befüllt. Über einen Zeitraum von 30 Tagen wurden die Parameter Leitfähigkeit, pH-Wert, DOC, SAK(254 nm), O<sub>2</sub>-Gehalt und AOX regelmäßig gemessen. Die Ergebnisse für die Parameter DOC, SAK(254 nm) und AOX sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Vergleich der Abnahme von DOC, SAK(254 nm) und AOX in Abhängigkeit vom verwendeten Testfilter für drei Industrieabwässer innerhalb von 30 Tagen (-: keine Abnahme beobachtet)

Abwasser 1	DOC		SAK(254 nm)		AOX	
	c <sub>0</sub> in mg/l	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in 1/m	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in µg/l	Abnahme in %
Leerfilter	57	18	250	-	740	20
SIRAN-Carrier	57	18	250	-	740	9
Hydrofilt BS	57	16	250	-	740	9
Abwasser 2	DOC		SAK(254 nm)		AOX	
	c <sub>0</sub> in mg/l	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in 1/m	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in µg/l	Abnahme in %
Leerfilter	46	-	285	-	1050	-
SIRAN-Carrier	46	-	285	-	1050	-
Hydrofilt BS	46	-	285	-	1050	-
Abwasser 3	DOC		SAK(254 nm)		AOX	
	c <sub>0</sub> in mg/l	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in 1/m	Abnahme in %	c <sub>0</sub> in µg/l	Abnahme in %
Leerfilter	31	29	88	24	460	-
SIRAN-Carrier	31	29	88	23	460	15
Hydrofilt BS	31	29	88	25	460	-

Analog zur Einarbeitungsphase der Testfilter (siehe Bilder 4.2 bis 4.4) befand sich das System während dieser Versuche mit industriellem Abwasser bei annähernd 100 %iger Sauerstoffsättigung, der pH-Wert veränderte sich während der Versuchsdauer von 7,6 zu 8,4 und die Leitfähigkeit blieb ungefähr gleich. Die Abnahme des DOC variierte je nach Testfilter und Industrieabwasser zwischen 0 und 20 %. Beim SAK(254 nm) und beim AOX wurde ebenfalls nur eine geringe Abnahme festgestellt.

Zur Verfolgung des Verhaltens einzelner Substanzen auf den Testfiltern wurde parallel zu den Bestimmungen der Summenparameter ein GC/MS-Screening durchgeführt. In Bild 4.22 ist das Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines Industrieabwassers nach Anreicherung und Derivatisierung mit Diazomethan vor dem Befüllen der Testfilter dargestellt. Dominiert wird das Chromatogramm von drei intensiven Signalen, zwei unbekannt Substanzen mit  $m/z = 216,232$  bzw.  $m/z = 77,141,150$  und der bekannten Substanz SPS, einem Metaboliten des HPS.

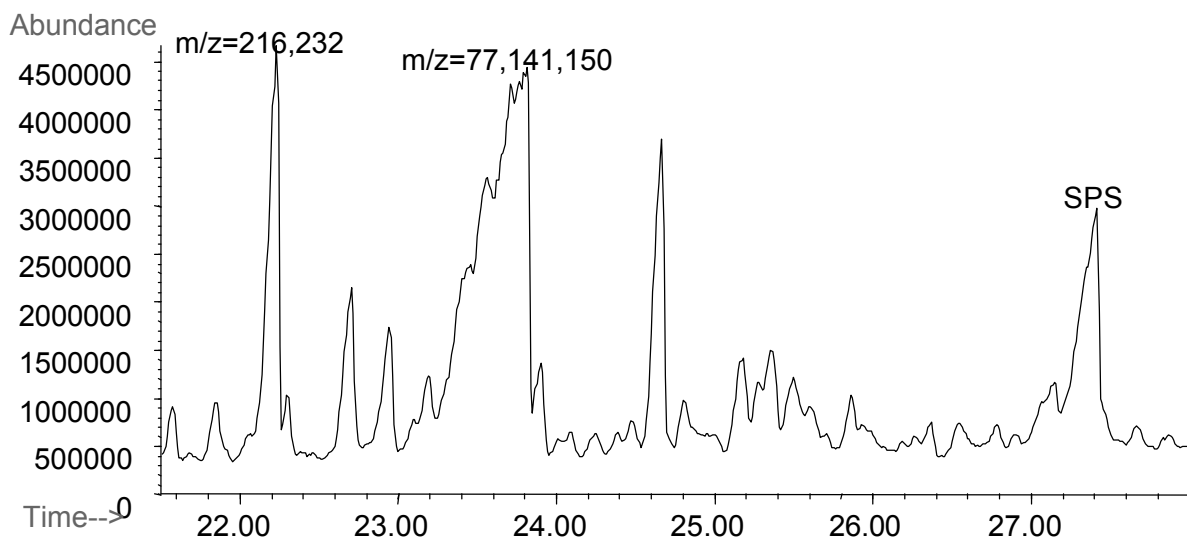


Bild 4.22: Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines Industrieabwassers nach Derivatisierung mit Diazomethan

Im Vergleich zu dem in Bild 4.22 dargestellten Totalionenstromchromatogramm des untersuchten Abwassers sind in Bild 4.23 die Chromatogramme nach Abbau in einem mit dem SIRAN-Carrier befüllten Testfilter an vier verschiedenen Probenahmedaten (Tage 3, 9, 13 und 34) gezeigt.

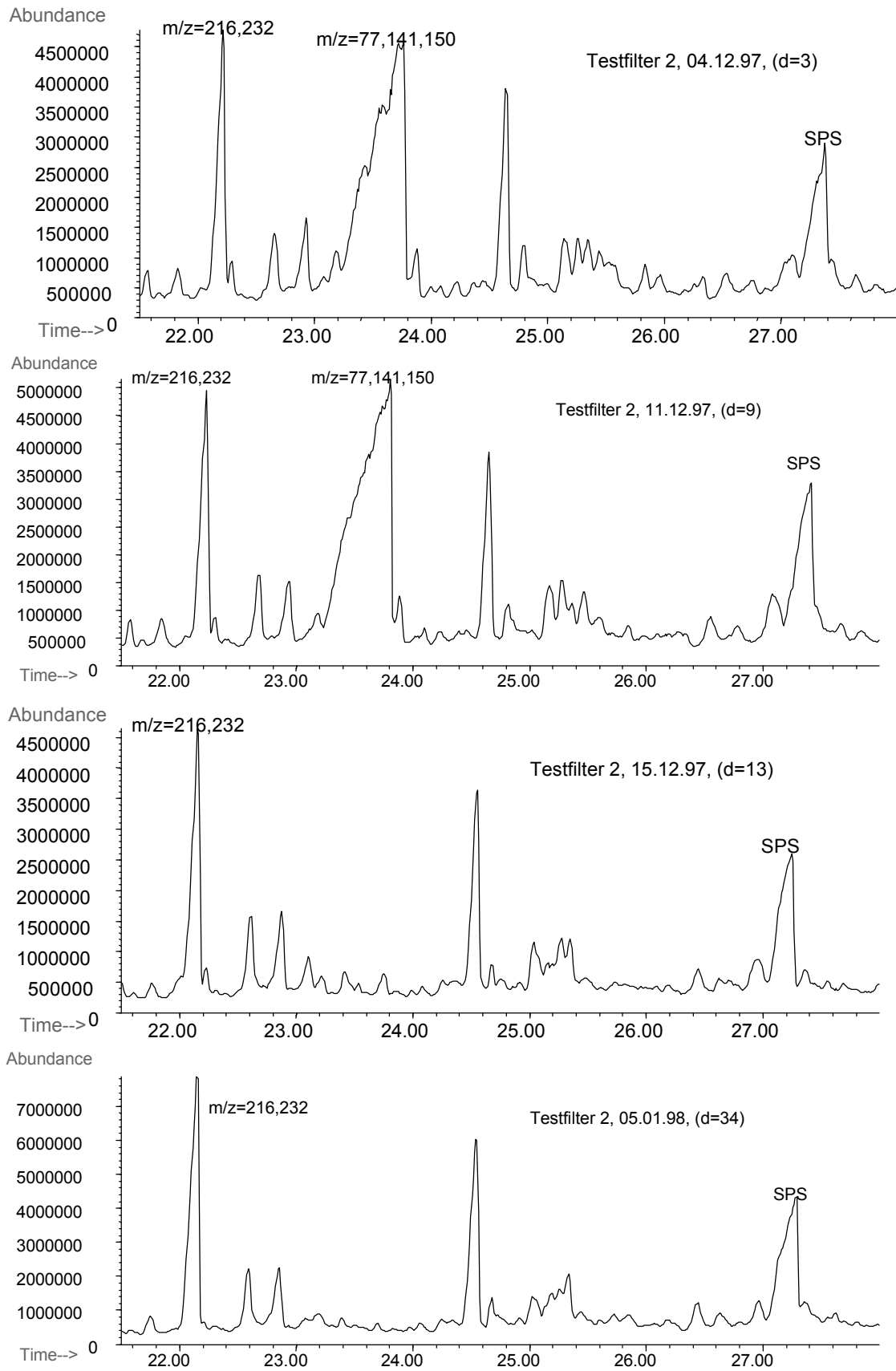


Bild 4.23: Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines Industrieabwassers nach Abbau im Testfilter (gefüllt mit SIRAN-Carrier)

Durch Vergleich der Chromatogramme läßt sich die Eliminierung der Substanz, die durch  $m/z = 77,141,150$  und der Retentionszeit  $RT = 23,5$  min charakterisiert wird, verfolgen. Nach 16 Tagen war diese Verbindung nicht mehr nachweisbar. Die unbekannte Substanz mit  $m/z = 216,232$  wurde im Versuchszeitraum nicht abgebaut (siehe auch [1]). SPS, das bei der Einzelstoffdotierung von  $10 \mu\text{g/l}$  HPS als Metabolit aufgetreten war und in diesem Konzentrationsbereich auf allen Testfiltern auch weiter abgebaut wurde, zeigte ein gegensätzliches Verhalten im Industrieabwasser. Hier war nach 30 Tagen kein Abbau zu erkennen.

Bei weiteren Versuchen mit einem Industrieabwasser wurde der Abbau von Methylphenylsulfon, Chlornitroanilin und einer unbekanntem Substanz mit  $m/z = 255$  von etwa 40 % festgestellt, wobei nach dem 14. Tag keine weitere Abnahme mehr beobachtet wurde. TCPF wurde zu 100 % eliminiert (siehe Tabelle 4.3). Bereits zuvor als abwasserrelevant eingestufte Einzelsubstanzen, wie z.B. TPPO oder die BIOL-Isomere, waren auf keinem der Testfilter abbaubar (siehe Bild 4.24).

Tabelle 4.3: Prozentuale Konzentrationsabnahme verschiedener Verbindungen auf einem mit Industrieabwasser betriebenen Testfilter (alle Angaben in %)

Zeit in Tagen	Testfilter	TCPF	Methylphenylsulfon	Chlornitroanilin	unbekannte Substanz mit $m/z = 255$
0		100	100	100	100
6	Leerfilter	84	100	115	116
	Hydrofilt BS	73	99	105	102
	SIRAN-Carrier	67	116	130	122
14	Leerfilter	<1	64	62	78
	Hydrofilt BS	<1	69	51	68
	SIRAN-Carrier	<1	70	56	68
20	Leerfilter	<1	72	60	64
	Hydrofilt BS	<1	51	34	56
	SIRAN-Carrier	<1	67	47	61
27	Leerfilter	<1	50	39	47
	Hydrofilt BS	<1	77	50	70
	SIRAN-Carrier	<1	67	47	56
49	Leerfilter	<1	64	43	54
	Hydrofilt BS	<1	116	50	69
	SIRAN-Carrier	<1	54	55	46

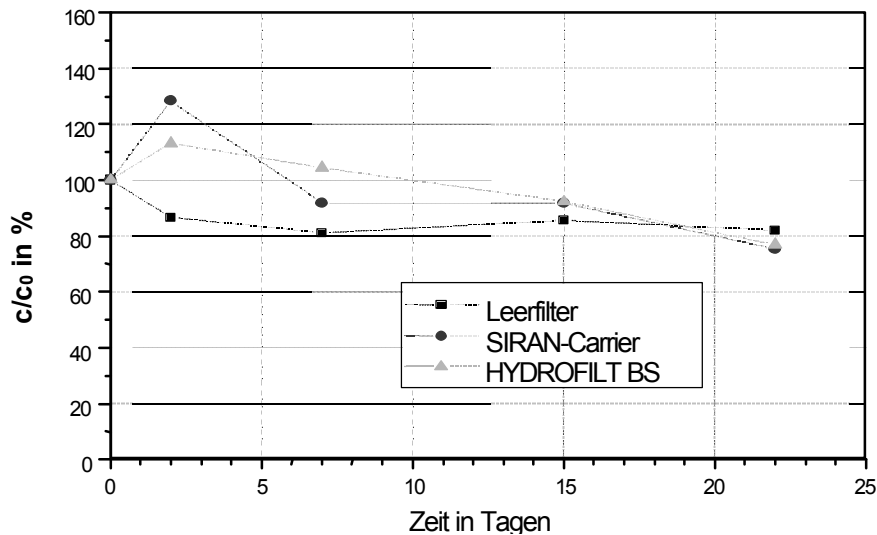


Bild 4.24: Verhalten der BIOL-Isomere auf einem mit Industrieabwasser betriebenen Testfilter

## 4.6 Adaptation

### 4.6.1 Isoproturon

Um eine Standardisierung der Testfiltersysteme zu erzielen, mußten Adaptationseffekte möglichst ausgeschlossen werden. Zur Untersuchung, ob Adaptationseffekte auch im untersuchten nanomolaren Konzentrationsbereich auftreten, wurde Isoproturon (IPU) auf Testfilter mit unterschiedlicher Laufzeit dotiert.

Dabei zeigte sich, dass Isoproturon nach einmaligem Dotieren auf zwei mit SIRAN-Carrier befüllten Testfiltern unterschiedlicher Laufzeit (3 und 20 Monate) fast gleich schnell mit einer Halbwertszeit von ca. 7 Tagen abgebaut wurde (siehe Bild 4.25). Beim erstmaligem Dotieren spielte die Laufzeit der Testfilter und somit das Alter und die „Geschichte“ des Biofilms nur eine untergeordnete Rolle.

Jedoch bewirkte diese erste Beaufschlagung mit Isoproturon eine signifikante Adaptation der Mikroorganismen. Nach der ersten Dotierung wurden die Testfilter etwa eine Woche mit frischem, undotierten Rheinwasser gespült, danach erfolgte eine zweite Dotierung in frisches Rheinwasser. Bei der zweiten Dotierung war Isoproturon auf beiden Testfiltern innerhalb von drei Tagen zu 50 % abgebaut. Dies bedeutet gegenüber der Erstdotierung eine Beschleunigung des Abbaus um etwa 100 %.



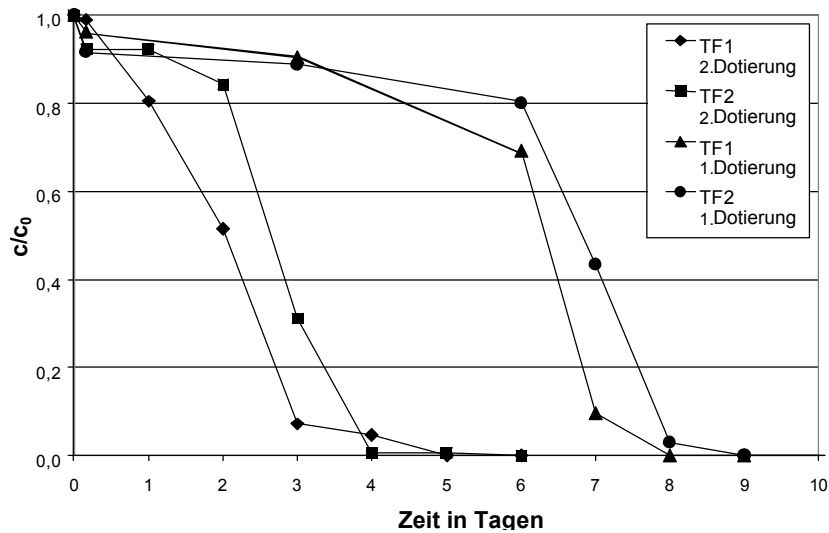


Bild 4.25: Zweimalige Dotierung von Isoproturon auf zwei Testfiltern, Laufzeit Testfilter 1: 20 bzw. 21 Monate, Laufzeit Testfilter 2: 3 bzw. 4 Monate

### 4.6.2 Triphenylphosphinoxid

Zur Untersuchung der Adaptationsprozesse wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. So wurde TPPO dreimal in einen Testfilter dotiert, wobei vor der dritten Dotierung der Filter 14 Tage lang mit Rheinwasser (ohne Dotierung) gespült wurde. Nach der ersten Dotierung konnte nach Ablauf des Versuchszeitraums von 30 Tagen kein Abbau von TPPO beobachtet werden. Die Erkenntnisse aus den Versuchen mit Isoproturon veranlaßten zur erneuten Dotierung von TPPO. Wie in Bild 4.26 dargestellt ist, trat ein Abbau von TPPO nach der zweiten Dotierung nach ca. 23 Tagen und nach der dritten Dotierung nach etwa 6 Tagen ein. Der vor der dritten Dotierung vorgenommene Spülzyklus mit Rheinwasser wirkte sich dabei auf die schnellere Abbaubarkeit nicht aus.

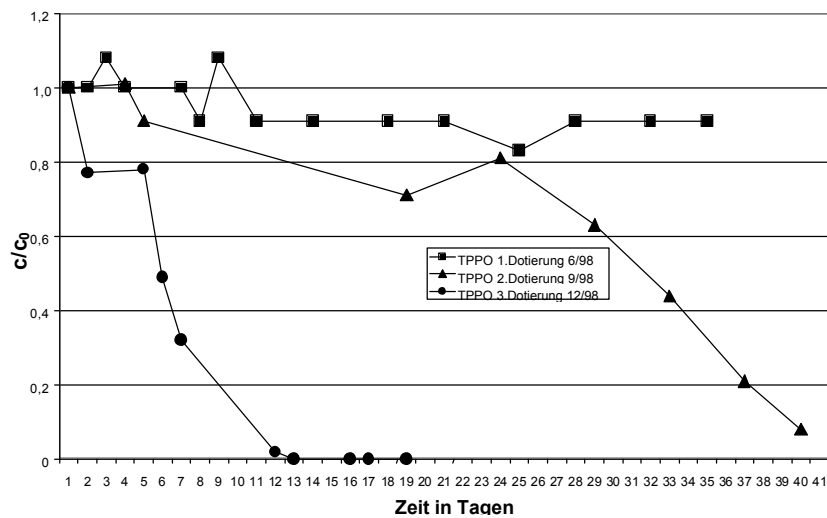


Bild 4.26: Dreimalige Dotierung von TPPO auf einen Testfilter

### 4.6.3 N-Methyl-N-phenylsulfonyl-e-aminohexansäure

N-Methyl-N-phenylsulfonyl-e-aminohexansäure (HPS) wurde in den Testfiltern über BPS und SPS zu MPS metabolisiert (Bild 4.13). Die Geschwindigkeit dieser Abbaukaskade hing dabei stark von der Anzahl der Dotierungen auf dem jeweiligen Testfilter ab (siehe Bilder 4.27 bis 4.29). Nach der 1. Dotierung von HPS ließ sich dieses nach einem Tag nicht mehr nachweisen. Die Bildung und der Abbau von BPS erfolgten über einen Zeitraum von 3 Tagen. Das entstehende SPS war auch nach 30 Tagen noch nachweisbar. Mit jeder weiteren Dotierung von HPS nahm die Abbaugeschwindigkeit der HPS-Metabolite zu. Dabei ist zu beobachten, dass der Primärabbau von HPS zu BPS stets gleich schnell ist, SPS jedoch mit jeder weiteren Dotierung signifikant schneller abgebaut wird (Halbwertszeiten 15 und 8 Tage).

Die Gesamtbilanzen der HPS-Abbauversuche dokumentieren einen erfolgreichen Abbau. Während bei dem ersten Abbauversuch mit einer HPS-Ausgangskonzentration von 10 µg/l am Ende der Versuchsdauer nur noch eine SPS-Konzentration  $c/c_0$  von 4 % vorhanden war (siehe Bild 4.27), wurde bei einem Abbauversuch mit einer Anfangskonzentration von 100 µg/l HPS lediglich ein  $c/c_0$  von 40 % erreicht (siehe Bild 4.30). Nach diesem Ergebnis scheint die Bildung und Abnahme von SPS bei der 10-fach höheren Ausgangskonzentration von HPS stark verzögert zu sein. Theoretisch sollte die Abbaugeschwindigkeit bei den gewählten Konzentrationen nicht von der Substratkonzentration abhängen. Die für den HPS-Abbau gefundene Konzentrationsabhängigkeit ist unter Umständen auf Inhibierungseffekte zurückzuführen. Ein Mangel an Nährstoffen kann ausgeschlossen werden, da eine Reihe von Untersuchungen mit mikrobiell gut abbaubaren Substanzen bei Konzentrationen von 10 mg/l durchgeführt wurden, für die jeweils eine vollständige Elimination festzustellen war.

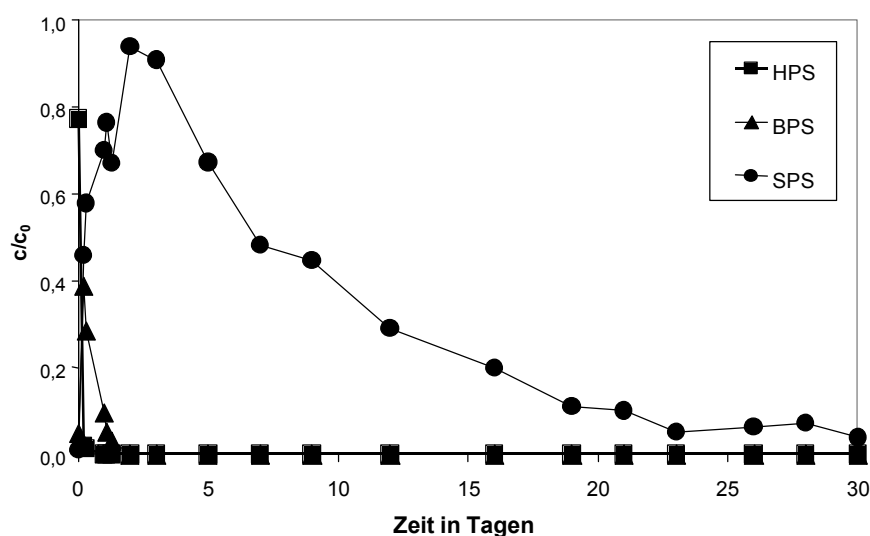


Bild 4.27: HPS-Abbau im Testfilter bei der 1. Dotierung

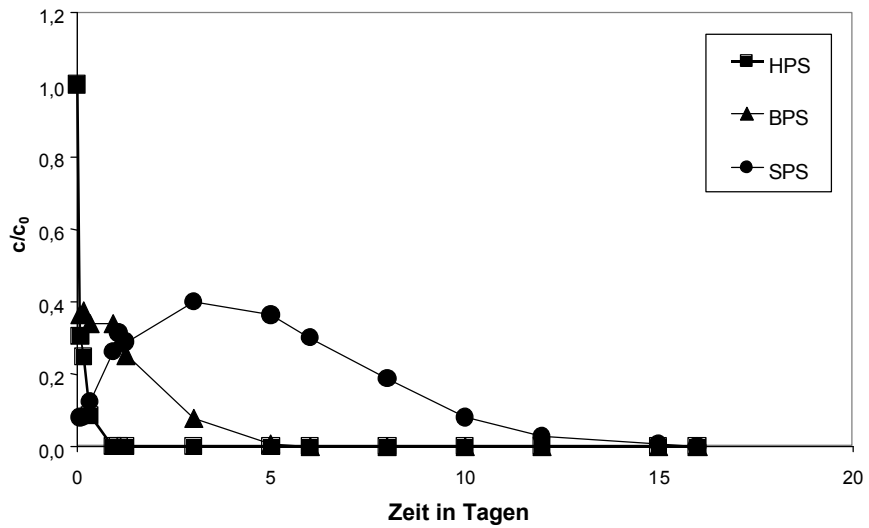


Bild 4.28: HPS-Abbau im Testfilter bei der 2. Dotierung

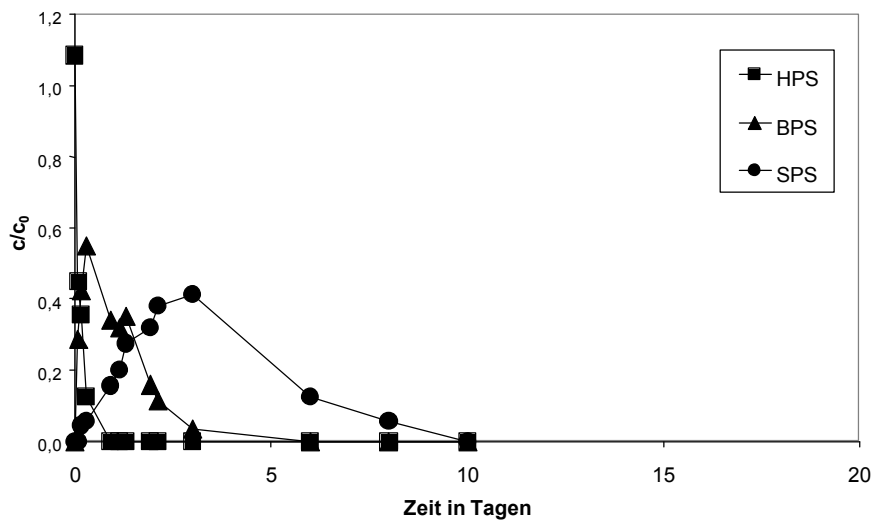


Bild 4.29: HPS-Abbau im Testfilter bei der 3. Dotierung

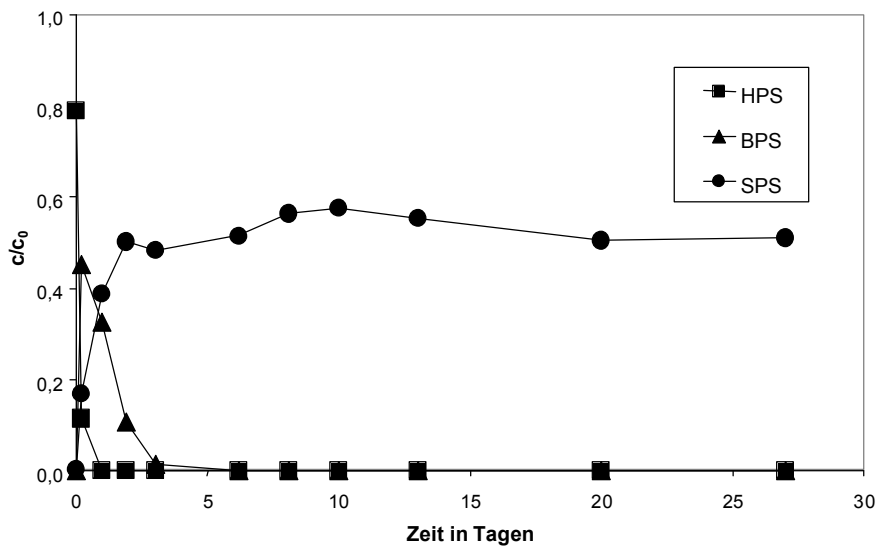


Bild 4.30: HPS-Abbau im Testfilter (c<sub>0</sub> = 100 µg/l)

## 4.7 Zwischenergebnis der Abbauprobungen auf Testfiltern mit Einlaufphase

### 4.7.1 Zusammenstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse für alle mittels Testfilter auf ihre mikrobielle Abbaubarkeit hin untersuchten Einzelstoffe sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ergebnisse für alle mittels Testfilter auf ihre mikrobielle Abbaubarkeit hin untersuchten Einzelstoffe

Substanz	Abbau innerhalb 30 Tage	Abbau nach Adaptation	Abbau im Industrietestfilter
1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure	Nein	-	-
1,5-Naphthalindisulfonsäure	Nein	-	Ja
1,6-Naphthalindisulfonsäure	Ja	Ja	-
2-Ethylhexansäure	Ja	-	-
3-NBS	Ja	-	-
5-Amino-2-chlortoluol-4-sulfonsäure	Nein	-	-
ADA	Nein	Nein	Ja (c = 50 µg/l)
Atrazin	Nein	-	-
Bentazon	Nein	-	-
BIOL-Isomere	Ja	Ja	-
Bromacil	Nein	-	-
Carbamazepin	Nein	Nein	-
DAS	Nein	Nein	-
DPS	Ja	Ja	-
EDTA	Nein	Nein	-
Glyphosat	Ja	-	-
HPS	Ja	Ja	-
IPU	Ja	Ja	-
Naphthalin-1-sulfonsäure	Ja	-	-
Naphthalin-2-sulfonsäure	Ja	Ja	-
Nitrobenzol	Ja	Ja	-
			...

Tabelle 4.4 Fortsetzung: Ergebnisse für alle mittels Testfilter auf ihre mikrobielle Abbaubarkeit hin untersuchten Einzelstoffe

Substanz	Abbau innerhalb 30 Tage	Abbau nach Adaptation	Abbau im Industrietestfilter
NTA	Ja	Nein	-
TCEP	Nein	Nein	-
TCPA	Nein	Nein	-
T CPP	Nein	Nein	-
TPPO	Nein	Ja	Ja
Urotropin	Nein	-	Ja (pH = 7)

#### 4.7.2 Auswahl des Carrier-Materials

Nach den erhaltenen Ergebnissen sind Aufwuchsmaterialien zur Immobilisierung von Mikroorganismen Leerfiltern aufgrund des schnelleren Abbaus und der höheren enzymatischen Aktivität vorzuziehen. Dabei sind SIRAN-Carrier und Hydrofilit BS-Material für die Untersuchung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen gleichermaßen geeignet. Dies wird einerseits durch das Verhalten der ausgewählten Einzelsubstanzen und andererseits durch die Bestimmung der enzymatischen Substratumsatzraten dokumentiert. Die Untersuchung des Besiedlungsmusters mittels PCR und Koloniendiversität bestätigt ebenfalls für beide Materialien übereinstimmende Ergebnisse.

Als wiederverwertbares Material und aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit sind SIRAN-Carrier dem Hydrofilit BS-Material vorzuziehen. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Versuche ausschließlich mit SIRAN-Carrier als Trägermaterial durchgeführt.

#### 4.7.3 Auftreten und Ausschluß von Adaptation

Mehrmaliges Dotieren einer Testsubstanz führte zu einer Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus im Testfilter. Die Mikroorganismen im Biofilm adaptierten sich auf Testsubstanzen, wie z.B. für Isoproturon und TPPO gezeigt wurde. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit den Testfiltern zu erreichen, wurde in den weiteren Untersuchungen der gebildete Biofilm nach jedem Versuch entfernt. Hierzu wurden die Testfilter nach jedem Versuch mit 5 %iger Salzsäure und destilliertem Wasser gereinigt. Teilweise wurde auch eine 5 %ige Wasserstoffperoxidlösung über Nacht durch das gesamt-

te System gepumpt, die abschließende Reinigung fand auch hier mit destilliertem Wasser statt. Die SIRAN-Carrier wurden derselben Prozedur unterzogen und zusätzlich bei 110 °C über Nacht ausgeheizt.

#### 4.8 Untersuchungen auf gereinigten Testfiltersystemen

Um die Ergebnisse, die mit den entsprechend der in Kapitel 4.7.3 beschriebenen Vorgehensweise gereinigten Testfiltern erhalten wurden, vergleichen zu können mit den Ergebnissen von eingefahrenen Testfiltern, wurden einige Substanzen mit den gereinigten Testfiltern erneut untersucht.

In Bild 4.31 sind die Ergebnisse für die synthetischen Komplexbildner NTA und EDTA mit dem gereinigten Testfilter (ohne Einlaufphase) dargestellt. Zum Vergleich ist für NTA auch die Abbaukurve, die zuvor mit dem eingelaufenen Testfilter erhalten wurde, abgebildet. Man erkennt, dass NTA in beiden Testfiltern abgebaut wird, dass der Abbau im gereinigten Testfilter aber geringfügig langsamer abläuft. Die Halbwertszeit für den mikrobiellen Abbau von NTA beträgt im gereinigten Testfilter etwa 9 Tage, während im Testfilter mit Einlaufphase die Halbwertszeit zu etwa 5 Tagen bestimmt wurde. EDTA ist auch im gereinigten Testfilter nicht abbaubar.

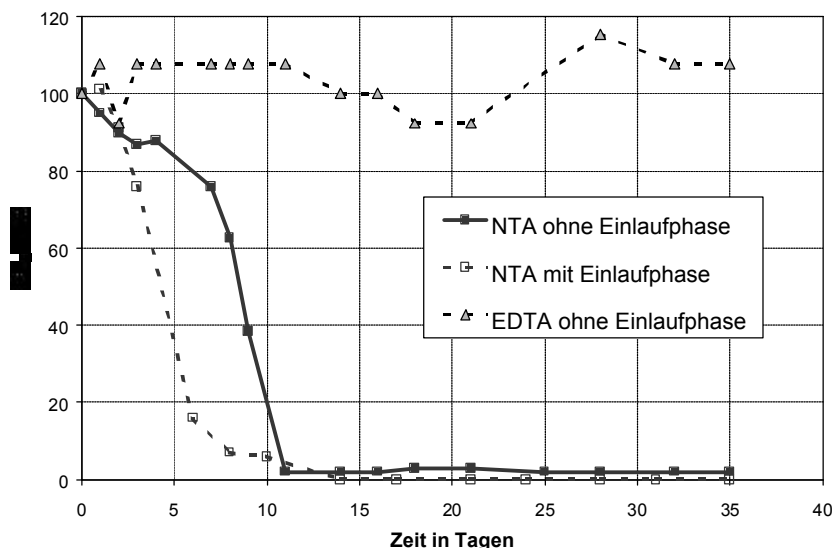


Bild 4.31: Abbau synthetischer Komplexbildner im Testfilter ( $c_0 = 10 \mu\text{g/l}$ )

Ein vergleichbares Ergebnis wurde für die aromatischen Sulfonsäuren erhalten (siehe Bild 4.32). 1-Naphthalinsulfonsäure, das im eingelaufenen Testfilter als gut abbaubar eingestuft wurde, wird auch im gereinigten Testfilter rasch abgebaut, während 1,5-Naphthalindisulfonsäure auf beiden Testfiltern nicht abgebaut wird.

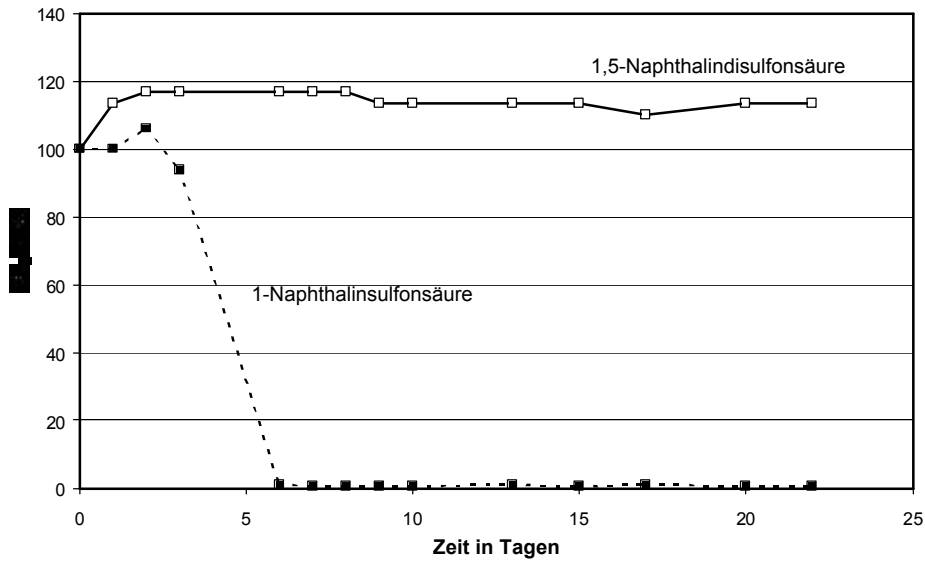


Bild 4.32: Abbau aromatischer Sulfonsäuren im Testfilter (c<sub>0</sub> = 10 µg/l)

Bei der Dotierung von Isoproturon in einen gereinigten Testfilter wurde ebenfalls ein Abbau festgestellt. Die Halbwertszeit lag mit 11 Tagen um vier Tage höher als bei der ersten Dotierung in einen Testfilter, der eine Einlaufphase hinter sich hatte (Bild 4.33). Der Versuch wurde im Mai 1999 durchgeführt, Isoproturon konnte im Rheinwasser aus Wiesbaden unterhalb der Bestimmungsgrenze von 30 ng/l nachgewiesen werden.

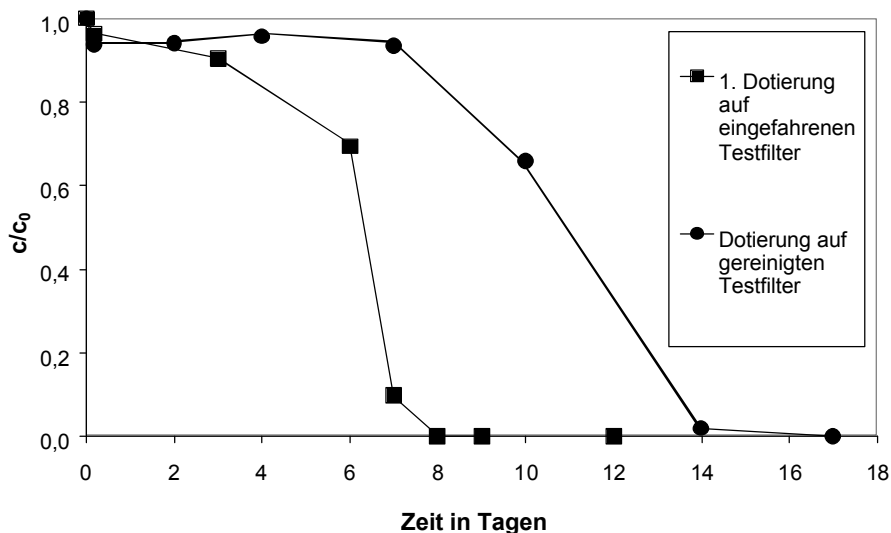


Bild 4.33: Vergleich der Dotierung von Isoproturon in einen gereinigten Testfilter und in einen Testfilter nach Einlaufphase

Der HPS-Abbau in einem gereinigten Testfilter ist in Bild 4.34 dargestellt. HPS wird mit der gleichen Geschwindigkeit wie auf dem eingefahrenen Testfilter abgebaut, während die Bildung und der Abbau von BPS und SPS langsamer sind. SPS erreicht nach etwa 10 Tagen ein c/c<sub>0</sub> von 0,6, welches bis zum Ende der Untersuchungen konstant bleibt.

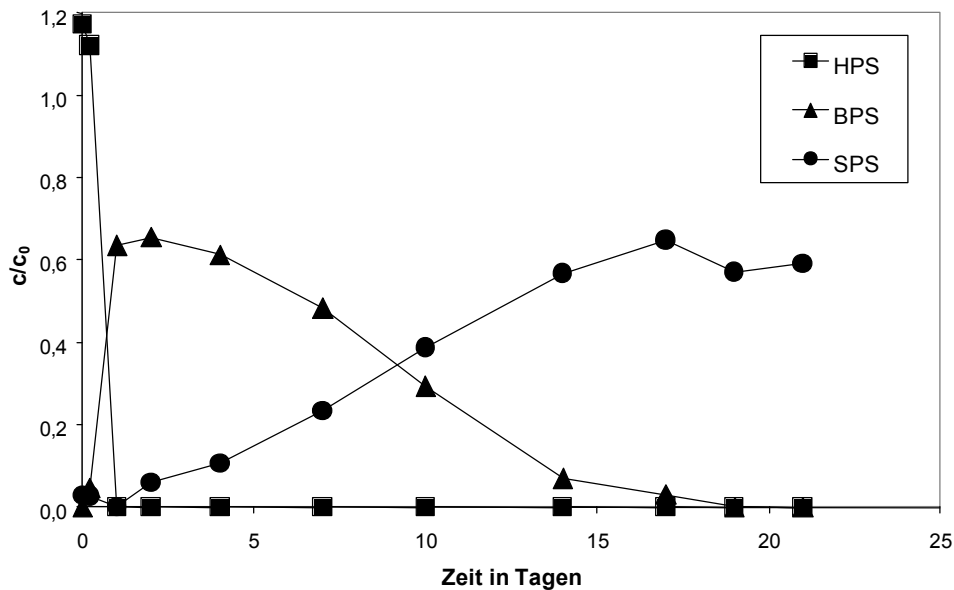


Bild 4.34: Dotierung von HPS in einen gereinigten Testfilter

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Verbindungen, die im eingefahrenen Testfilter als mikrobiell abbaubar eingestuft werden, auch im gereinigten Testfilter abgebaut werden, dass allerdings die Halbwertszeiten i.d.R. im gereinigten System etwas länger sind. Da jedoch durch die Reinigung der Testfilter die Adaptation ausgeschlossen werden konnte, wurde die nicht wesentlich längere Laufzeit zur Erzielung von reproduzierbaren Abbaudaten akzeptiert.

#### 4.9 Überprüfung der Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der erarbeiteten Methode wurden in jedem Laboratorium drei gereinigte Testfilter parallel betrieben. Es wurde unter identischen Bedingungen der Abbau von IPU in dotiertem Rheinwasser untersucht, wobei zunächst in jedem Laboratorium Rheinwasser von der nächstliegenden Probenahmestelle eingesetzt wurde. Dabei wurde in allen drei Labors ein IPU-Abbau festgestellt. Exemplarisch ist in Bild 4.35 der Abbau von IPU mit Rheinwasser aus Wiesbaden dargestellt. Bei diesen parallelen Versuchen mit Rheinwasser von derselben Probenahmestelle wurde eine Halbwertszeit von  $9 \pm 0,5$  Tagen bestimmt.

Die Reproduzierbarkeit der Testfiltermethode mit Rheinwasser von einer Probenahmestelle ist nach diesen Ergebnissen gegeben. Allerdings lagen die Halbwertszeiten mit Rheinwasser aus Karlsruhe bei etwa 18 Tagen und mit Rheinwasser aus Köln bei 11 Tagen (die entsprechenden Abbaukurven sind hier nicht dargestellt), während mit Rheinwasser aus Wiesbaden ja eine Halbwertszeit von 9 Tagen bestimmt wurde.



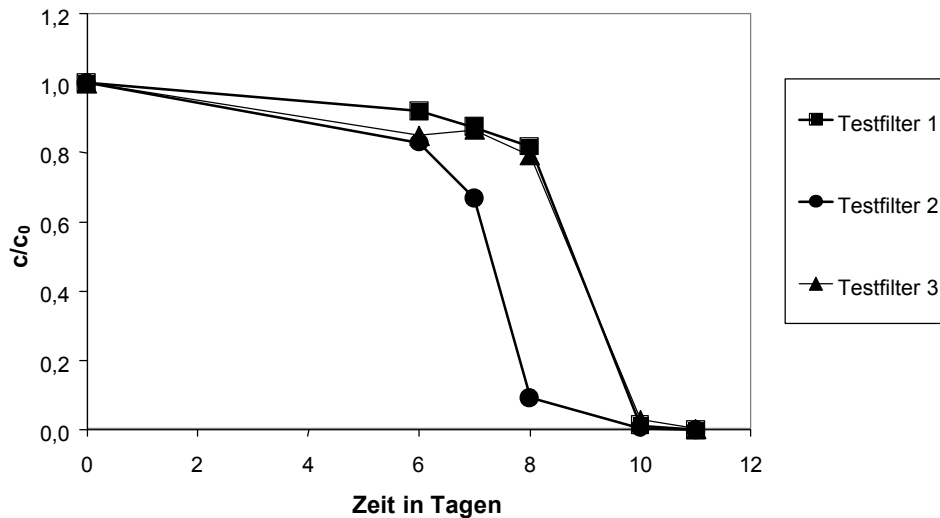


Bild 4.35: Dotierung von IPU auf drei parallel betriebene gereinigte Testfilter (Rheinwasser aus Wiesbaden, November 1999)

Um die unterschiedlichen Halbwertszeiten näher zu untersuchen, wurden in allen Labors drei gereinigte Testfilter mit drei verschiedenen Rheinwässern parallel betrieben. Das Rheinwasser wurde an den Probenahmestellen Karlsruhe, Wiesbaden und Köln zur gleichen Zeit entnommen. Die Lagerung erfolgte in Glasflaschen ohne zusätzliche Stabilisierung. Nach dem Austausch der Proben zwischen den Labors fand die Dotierung von IPU nach einer Homogenisierung der einzelnen Rheinwässer zeitgleich in allen drei Labors statt. Die Ergebnisse eines Labors sind exemplarisch in Bild 4.36 dargestellt. In den anderen beiden Laboratorien wurden die Ergebnisse bestätigt.

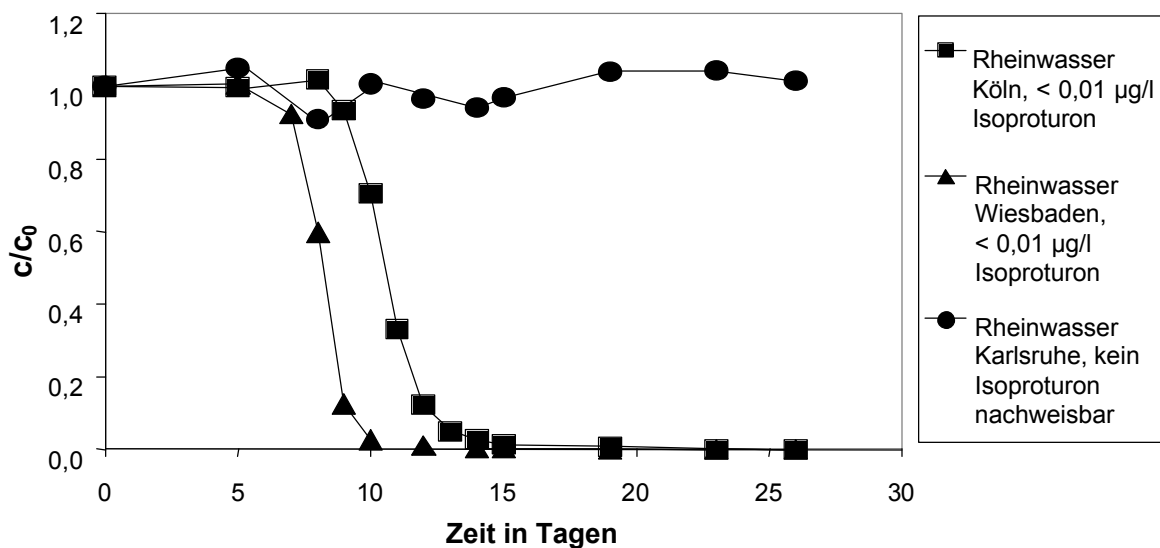


Bild 4.36: Dotierung von IPU ( $c_0 = 10 \mu\text{g/l}$ ) auf drei parallel betriebene, gereinigte Testfilter mit Rheinwasser der Probenahmestellen Karlsruhe, Wiesbaden und Köln

Bild 4.36 zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Abbaubarkeit des zudotierten IPU vom verwendeten Rheinwasser. Mit Rheinwasser aus Wiesbaden betrug die Halbwertszeit 9 Tage, mit Rheinwasser aus Köln 11 Tage und mit Rheinwasser aus Karlsruhe konnte auch nach einer Laufzeit von 26 Tagen kein Abbau festgestellt werden. Parallel dazu bestimmte Konzentrationen ergaben Werte für IPU in undotiertem Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln unterhalb der Bestimmungsgrenze von 30 ng/l. Im undotierten Rheinwasser aus Karlsruhe war kein IPU nachweisbar. Ein Vergleich von IPU-Dotierungen auf gereinigte Testfilter zu verschiedenen Jahreszeiten ist in Bild 4.37 zu sehen.

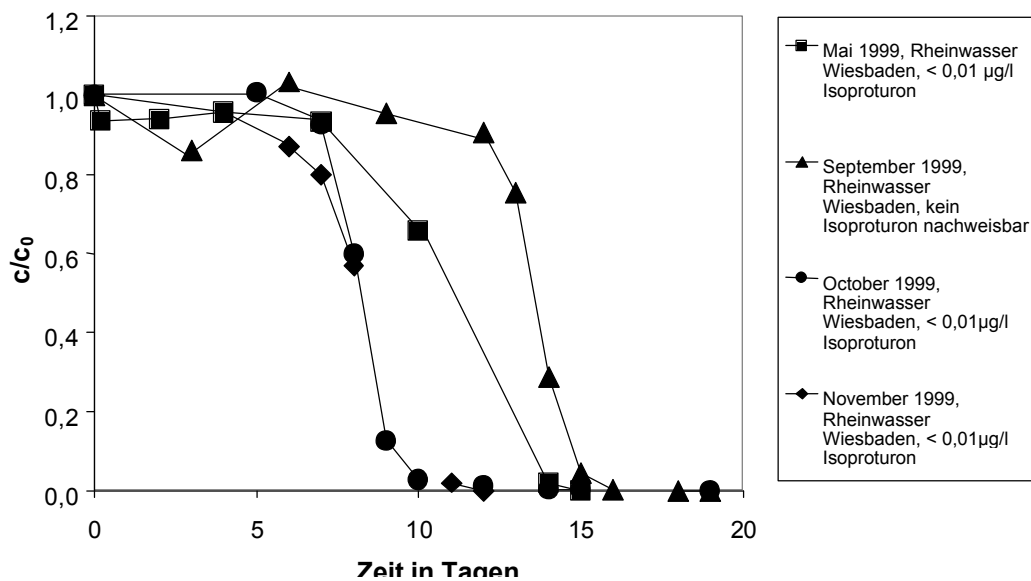


Bild 4.37: Abhängigkeit des IPU-Abbaus auf gereinigten Testfiltern von der IPU-Konzentration im Rheinwasser aus Wiesbaden (Mai, September, Oktober und November 1999)

Isoproturon ist ein Herbizid, welches sowohl im Frühjahr als auch im Spätherbst ausgebracht wird. Dementsprechend schwanken auch die gemessenen Konzentration im Rheinwasser. Die höchsten Konzentrationen werden regelmäßig im Frühjahr und Herbst gemessen, wobei im Oberlauf des Rheins bei Karlsruhe IPU nur selten detektiert werden kann [7, 8]. In den Sommermonaten Juli und August kann IPU auch flussabwärts von Karlsruhe nicht mehr nachgewiesen werden.

Es zeigt sich, dass scheinbar eine Korrelation zwischen den Gehalten an IPU und den mit dem jeweiligen Rheinwasser erhaltenen Abbaudaten besteht. Mit Rheinwasser aus Karlsruhe, wo IPU nur selten nachgewiesen wird, läßt sich i.d.R. auch kein Abbau des zudotierten IPU im Testfilterversuch feststellen. Hingegen ist IPU im Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln stets abbaubar, wenn auch mit längerer Halbwertszeit zu solchen Probenahmeterminen, zu denen die Substanz im Rhein nicht gefunden wird. Da dies

jedoch im Rheinwasser bei Wiesbaden nur etwa ein Monat im Jahr ist, scheint dies auszureichen, damit die adaptierten Mikroorganismen weiterhin präsent sind. Anders ist dies in Karlsruhe, wo IPU über einen wesentlich längeren Zeitraum nicht detektiert werden kann. Damit ist IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln eine mikrobiell mittelschwer abbaubare Substanz, in Rheinwasser aus Karlsruhe dagegen eine schwer abbaubare Verbindung.

#### 4.10 Zusammenfassung

Es wurde ein Testfiltersystem im Labormaßstab entwickelt, welches es erlaubt, organische Einzelsubstanzen in nanomolaren Konzentrationen auf ihre mikrobielle Abbaubarkeit hin zu untersuchen.

In einer ersten Testphase wurden verschiedene Trägermaterialien auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich der Bildung eines Biofilms sowie auf den Ausschluß von Adsorptionseffekten hin untersucht. Hierzu wurden eine Auswahl organischer Verbindungen in nanomolaren Konzentrationen zudotiert. Dass es sich bei den festgestellten Eliminationen um einen mikrobiellen Abbau handelt, wurde anhand verschiedener mikrobiologischer Parameter, die an den Testfiltern parallel gemessen wurden, überprüft. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse konnte die Adsorption in den Testfiltern weitestgehend ausgeschlossen werden.

Als wiederverwertbares Material und aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit wurde als Trägermaterial für alle zukünftigen Versuche der SIRAN-Carrier ausgewählt.

Mehrmaliges Dotieren einer Testsubstanz führte zu einer Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus im Testfilter. Die Mikroorganismen im Biofilm adaptierten sich an Testsubstanzen, wie z.B. Isoproturon und TPPO. Durch Entfernung des Biofilms vor jeder erneuten Dotierung konnten Adaptationseffekte ausgeschlossen werden, was zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Abbauprobe führte.

Es wurden Abbaudaten für eine Reihe rheinrelevanter und zuvor auch als „abwasserrelevant“ eingestuft Verbindungen erhalten. So zeigte sich z.B. NTA als gut abbaubar ( $t_{1/2} = 2$  d), Nitrobenzol ( $t_{1/2} = 7$  d) als mittelgut abbaubar und SPS ( $t_{1/2} > 25$  d) als nicht abbaubar unter den gewählten Bedingungen.

Besonders interessante Ergebnisse wurden bei den Abbauprobe mit Isoproturon erzielt. Hier zeigte sich eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von den bereits vorhandenen Konzentrationen im Rhein selbst. Diese Ergebnisse sind deshalb so bemerkenswert, da Adaptationsprozesse im Fluß – zumal bei so niedrigen Konzentrationen

nen im pikomolaren Bereich - bisher nicht beobachtet und wohl auch nicht vermutet wurden.

## **5 Untersuchungen zur Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen**

### **5.1 Bestimmung und Auswertung von Adsorptionsisothermen**

#### **5.1.1 Einleitung**

Nach SONTHEIMER werden diejenigen Anteile eines Summen- bzw. Gruppenparameters als trinkwasserrelevant bezeichnet, die mikrobiell nicht leicht abgebaut und gleichzeitig schlecht an Aktivkohle adsorbiert werden. Der Begriff der Trinkwasserrelevanz nach SONTHEIMER ist also direkt verknüpft mit der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle. In enger Anlehnung an diese Definition kann zur Beurteilung der Trinkwassergängigkeit eines Einzelstoffes die Adsorptionsisotherme dieser Verbindung herangezogen werden. Da nach allen vorliegenden Erfahrungen eine direkte Übertragung der aus Adsorptionsisothermen gewonnenen Daten auf reale Wasserwerksverhältnisse nicht möglich ist, kann eine Beurteilung der Trinkwassergängigkeit einer neuen Verbindung nur durch eine relative Einordnung der Isothermendaten in das Datennetz bekannter Verbindungen erfolgen. Ein Vergleich der Daten verschiedener Stoffe ist aber nur dann aussagekräftig und sinnvoll, wenn die Adsorptionsisothermen unter genau festgelegten, standardisierten Bedingungen aufgenommen werden.

#### **5.1.2 Experimentelles Vorgehen**

Basierend auf diesen Überlegungen wurden zunächst die folgenden experimentellen Bedingungen zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen für Einzelstoffe festgelegt.

- Matrix: 200 ml deionisiertes, weitgehend DOC-freies Wasser
- Einzelstoffkonzentration: 100 µg/l
- Aktivkohle: F 300 (Frischkohle)
- Kohlemengen: je nach Adsorbierbarkeit; die Konzentrationsabnahme über die gesamte Isotherme soll mind. 2 Größenordnungen betragen; Dosierung kleiner Mengen als Suspension (z.B. 0,2 g/l)
- 24 h Schütteln in 250 ml-Steilbrustflaschen auf einer Horizontalschüttelmaschine
- Filtration über 0,45 µm-Polycarbonatfilter
- Einzelstoffanalytik

Die Festlegung auf deionisiertes, möglichst DOC-freies Wasser als Matrix anstelle von Rheinwasser, Uferfiltrat oder Trinkwasser trägt der Standardisierung der experimentellen Bedingungen Rechnung und führt nach den vorliegenden Erfahrungen nicht zu einer Einschränkung der Aussagekraft der Resultate. Die gewählte Einzelstoffkonzentration von 100 µg/l stellt einen Kompromiß dar zwischen dem Wunsch nach praxisrelevanten Konzentrationen und der sicheren analytischen Nachweisbarkeit der Einzelverbindungen, die auch nach einer Reduzierung der Anfangskonzentration um mehr als zwei Größenordnungen noch gewährleistet sein muß. Die Aktivkohle F 300 stellt eine in der Wasserwerkspraxis übliche Kohlesorte dar. Es handelt sich um eine auf Steinkohlebasis hergestellte und mit Wasserdampf aktivierte Bruchkohle. Diese Kohle wurde in einer Labormühle vorgemahlen und 4 h in einer Achat-Kugelmühle feingemahlen. Anschließend wurde die Kohle 24 h in einer Soxhlet-Apparatur mit deionisiertem Wasser gewaschen. Bei der Aufnahme der Isothermen sollen die zugegebenen Mengen an Aktivkohle so gewählt werden, dass die Restkonzentrationen in der flüssigen Phase sich über einen Bereich von mindestens zwei Größenordnungen erstrecken. Kleine Aktivkohlemengen werden zweckmäßigerweise als Suspension dosiert.

Die Auswertung der Isothermen erfolgt nach FREUNDLICH, d.h. in doppelt-logarithmischem Maßstab wird die Beladung der Aktivkohle als Funktion der Restkonzentration in der Lösung aufgetragen. Man erhält so eine Gerade, deren Steigung den n-Wert und deren Ordinatenwert bei einer Restkonzentration in der Lösung von 1 mg/l den K-Wert angibt. In Bild 5.1 ist exemplarisch die Adsorptionsisotherme für Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) dargestellt, wie sie mit dem beschriebenen Verfahren erhalten wurde.

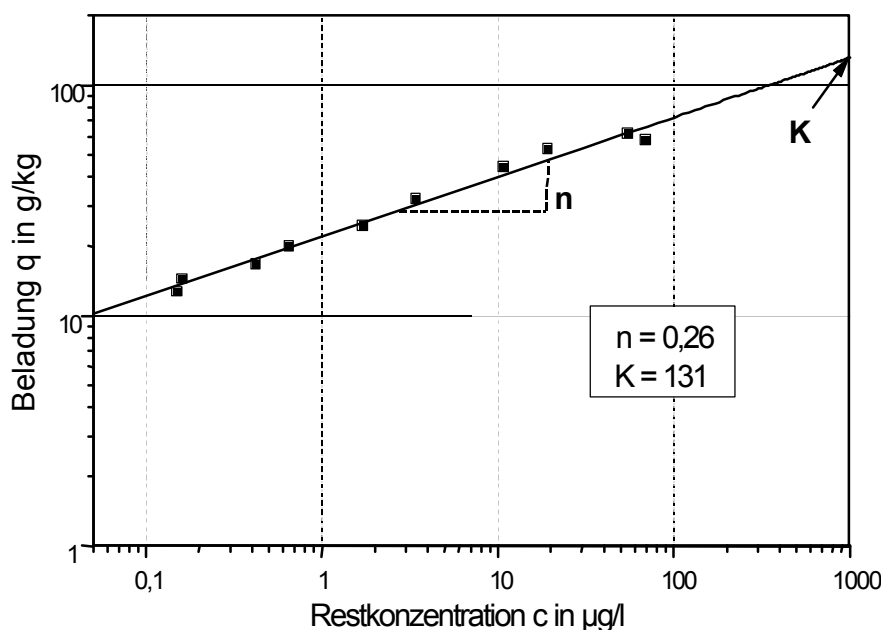


Bild 5.1: Adsorptionsisotherme für Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)

Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in verschiedenen Laboratorien zu überprüfen, wurden die Adsorptionsisothermen für TCEP und Triphenylphosphinoxid (TPPO) in den drei beteiligten Instituten bestimmt. Die erhaltenen FREUNDLICH-Parameter sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 gegenübergestellt. Die FREUNDLICH-Parameter für TCEP wurden an einem Institut durch Aufnahme von zwei unabhängigen Isothermen doppelt bestimmt, um die Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors beurteilen zu können.

Tabelle 5.1: FREUNDLICH-Parameter für TCEP

	<i>n</i>	<i>K</i>
Labor 1 (1. Bestimmung)	0,26	131
Labor 1 (2. Bestimmung)	0,26	98
Labor 2	0,23	117
Labor 3	0,27	105

Tabelle 5.2: FREUNDLICH-Parameter für TPPO

	<i>n</i>	<i>K</i>
Labor 1	0,22	212
Labor 2	0,28	205

Man erkennt, dass die Werte der einzelnen Laboratorien gut übereinstimmen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Anwendung des Verfahrens in verschiedenen Laboratorien reproduzierbare Ergebnisse liefert, die als Grundlage für eine vergleichende Beurteilung des Adsorptionsverhaltens von Einzelstoffen dienen können.

### **5.1.3 Einführung einer Methode zur Beurteilung der Trinkwasserrelevanz von Einzelstoffen anhand der FREUNDLICH-Parameter**

Zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen reicht die Betrachtung des *K*-Wertes allein nicht mehr aus. Vielmehr muß auch der *n*-Wert herangezogen werden, der deutlich von dem von SONTHEIMER für vergleichsweise unpolare Verbindungen gefundenen Zahlenwert von 0,2 abweichen und für manche Einzelstoffe auch Werte über 1 annehmen kann. Aus diesem Grund soll im folgenden ein Verfahren vorgestellt werden, durch das die Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen unter Berücksichtigung von beiden FREUNDLICH-Parametern, *K* und *n*, beurteilt werden kann.

Zur Ableitung des Verfahrens sind die folgenden beiden Grundgleichungen der Adsorption erforderlich:

$$q = K \cdot c^n \quad (1)$$

$$q = \frac{L}{m} \cdot (c_0 - c) \quad (2)$$

Gleichung (1) beschreibt nach FREUNDLICH den Zusammenhang zwischen der Beladung der Aktivkohle  $q$  und der Restkonzentration  $c$  in der Lösung.  $n$  und  $K$  sind die FREUNDLICH-Parameter. Gleichung (2) stellt die Massenbilanz für das System Aktivkohle-Lösung dar.  $c_0$  ist die Ausgangskonzentration des untersuchten Einzelstoffes in der Lösung und  $c$  dessen Restkonzentration nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts.  $L$  ist das Flüssigkeitsvolumen,  $m$  die Masse der eingesetzten Aktivkohle. Den Quotienten  $L/m$  bezeichnet man als Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis oder als spezifischen Durchsatz.

Durch Gleichsetzen von (1) und (2) und Umformen erhält man:

$$\frac{m}{L} = \frac{1}{K} \cdot \frac{c_0 - c}{c^n} \quad (3)$$

Gleichung (3) gibt die Menge an Aktivkohle pro Flüssigkeitsvolumen an, die man benötigt, um die Konzentration eines Einzelstoffs, dessen Adsorbierbarkeit durch die FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  beschrieben wird, von einem Ausgangswert  $c_0$  auf einen Wert  $c$  zu verringern.

Gibt man für eine Einzelsubstanz eine Anfangskonzentration  $c_0$  von 100  $\mu\text{g/l}$  vor, die um 90 %, also auf eine Konzentration  $c$  von 10  $\mu\text{g/l}$  reduziert werden soll, so errechnet sich die hierfür erforderliche Aktivkohlekonzentration zu:

$$\frac{m}{L} = \frac{1}{K} \cdot \frac{90}{0,01^n} \quad (4)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die für die vorgegebene Entfernungsleistung benötigte theoretische Aktivkohlemenge als Funktion der FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  graphisch darstellen, wie dies Bild 5.2 zeigt.

Der Quotient  $m/L$  entsprechend der Darstellung in Bild 5.2 erlaubt nun eine vergleichende Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen, auch wenn diese sich in  $n$ - und  $K$ -Wert unterscheiden. Kennt man für einen Einzelstoff die FREUNDLICH-Parameter, so lässt sich nach Gleichung (4) der Quotient  $m/L$  berechnen. Je größer dieser Wert für einen gegebenen Stoff ist, um so schlechter ist er an Aktivkohle adsorbierbar.



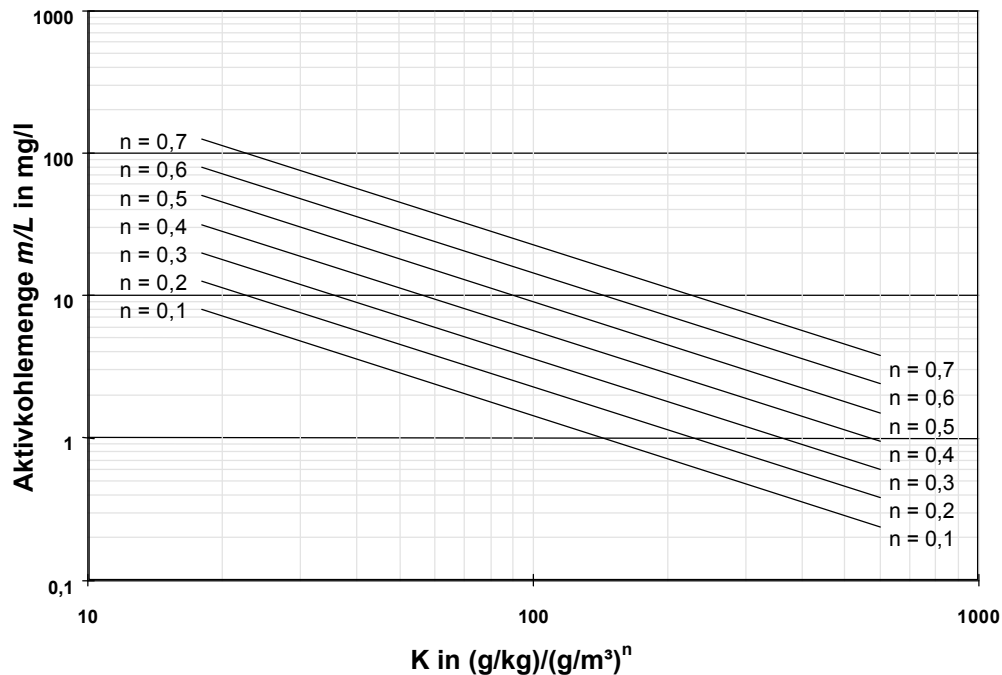


Bild 5.2: Aktivkohlekonzentration  $m/L$  als Funktion der FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die angegebenen Zahlenwerte für die Aktivkohlemengen nur eine relative Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelverbindungen ermöglichen können und sollen. Quantitative Aussagen zu benötigten Aktivkohlemengen im realen Wasserwerksbetrieb oder die exakte Vorhersage des Durchbruchverhaltens sind aus diesen Zahlen nicht möglich, da verschiedene Einflußfaktoren wie die tatsächliche Konzentration des Einzelstoffes, die organische Hintergrundbelastung oder die aktuelle Adsorptionskapazität der Aktivkohle bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt werden. Desweiteren ist zu beachten, dass die Berechnung des Quotienten  $m/L$  nach Gleichung (4) eine Anfangskonzentration von  $100 \mu\text{g/l}$  und eine 90 %ige Elimination impliziert. Für andere Werte von  $c_0$  und andere Eliminationsraten ergeben sich selbstverständlich auch andere Zahlenwerte für  $m/L$ .

#### 5.1.4 Einfluß verschiedener Parameter auf die Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen

Um den Einfluß von Lösungsvermittlern und der Parameter Salzgehalt und DOC-Wert des Wassers auf die Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen beurteilen zu können, wurden die Adsorptionsisothermen von TCEP und TPPO unter verschiedenen experimentellen Bedingungen aufgenommen und die resultierenden FREUNDLICH-Parameter sowie der Quotient  $m/L$  verglichen. In den Tabellen 5.3 und 5.4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 5.3: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für TCEP unter verschiedenen experimentellen Bedingungen

	n	K	$m/L$ in mg/l
Standardbedingungen	0,26	131	2,3
+ 1 g/l Methanol	0,53	373	2,8
+ 1 g/l Aceton	0,49	320	2,7
+ 82 mg/l NaCl + 61 mg/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 79 mg/l NaNO <sub>3</sub>	0,28	93	3,5
+ 164 mg/l NaCl + 122 mg/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 158 mg/l NaNO <sub>3</sub>	0,32	142	2,8
+ 2 mg/l Fuhrberg-Huminstoff	0,27	133	2,3
+ 10 mg/l Fuhrberg-Huminstoff	0,36	226	2,1
+ 2 mg/l Aldrich-Huminsäuren	0,35	182	2,5
+ 11 mg/l Aldrich-Huminsäuren	0,30	121	3,0

Tabelle 5.4: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für TPPO unter verschiedenen experimentellen Bedingungen

	n	K	$m/L$ in mg/l
Standardbedingungen	0,22	212	1,2
+ 1 g/l Methanol	0,26	138	2,2
+ 1 g/l Aceton	0,30	167	2,1
+ 82 mg/l NaCl + 61 mg/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 79 mg/l NaNO <sub>3</sub>	0,25	112	2,5
+ 164 mg/l NaCl + 122 mg/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 158 mg/l NaNO <sub>3</sub>	0,27	104	3,0

Abhängig von den Versuchsbedingungen lassen sich teilweise deutliche Unterschiede in den FREUNDLICH-Parametern erkennen. Aufgrund der gleichzeitigen Änderung von n und K ist eine Beurteilung dieser Unterschiede und ihrer Auswirkungen auf die Adsorbierbarkeit jedoch schwierig. Betrachtet man den Quotienten  $m/L$ , so ergeben sich nur geringe Unterschiede, sodass anhand der zur Entfernung der Einzelstoffe erforderlichen Aktivkohlemenge keine eindeutige Beeinflussung der Adsorbierbarkeit von TCEP und TPPO durch die Änderungen der experimentellen Bedingungen abgeleitet werden kann.

### 5.1.5 Adsorptionsversuche mit ausgewählten Einzelsubstanzen

Um eine Datenbasis für die Beurteilung der Trinkwasserrelevanz von Einzelstoffen zu haben, wurden die Adsorptionsisothermen für weitere Einzelstoffe unter den standardisierten Bedingungen bestimmt. Es wurden dabei verschiedene Einzelstoffe ausgewählt, die sich in ihrem Adsorptionsverhalten in der Wasserwerkspraxis deutlich unterscheiden. Die Liste der ausgewählten Einzelstoffe, die aus den aufgenommenen Isothermen erhaltenen FREUNDLICH-Parameter sowie die berechneten Quotienten  $m/L$  sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe unter Standardbedingungen

	n	K	$m/L$ in mg/l
TCEP	0,26	131	2,3
TPPO	0,22	212	1,2
1,5-Naphthalindisulfonsäure	0,15	54	3,3
NTA	0,22	56	4,4
EDTA	0,34	100	4,3
Trichlorethen	0,43	64	10,2
Tetrachlorethen	0,51	246	3,8
Nitrobenzol	0,36	146	3,2
Bromacil	0,32	133	3,0
SPS	0,38	104	5,0

Wie bereits bei den Daten, die für TCEP und TPPO unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhalten wurden, lassen sich in Tabelle 5.5 für die verschiedenen Einzelstoffe zwar Unterschiede in den FREUNDLICH-Parametern  $n$  und  $K$  erkennen, der Quotient  $m/L$  zeigt jedoch keine grossen Differenzen. In Bild 5.3 sind alle berechneten Werte für  $m/L$ , die in den Tabellen 5.3 bis 5.5 angegeben sind, gegenübergestellt. Man erkennt, dass die  $m/L$ -Werte für die meisten Verbindungen sehr eng beieinander liegen. Alle Werte liegen zwischen 1,5 und 5,0 mg/l, nur für Trichlorethen ergibt sich ein geringfügig höherer Quotient von 10,2 mg/l. Eine vergleichende Beurteilung der Adsorbierbarkeit der untersuchten Einzelstoffe („ranking“) ist somit anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Zudem lassen sich keine Konkurrenzeffekte mit anderen Stoffen (DOC, Lösungsvermittler) nachweisen.

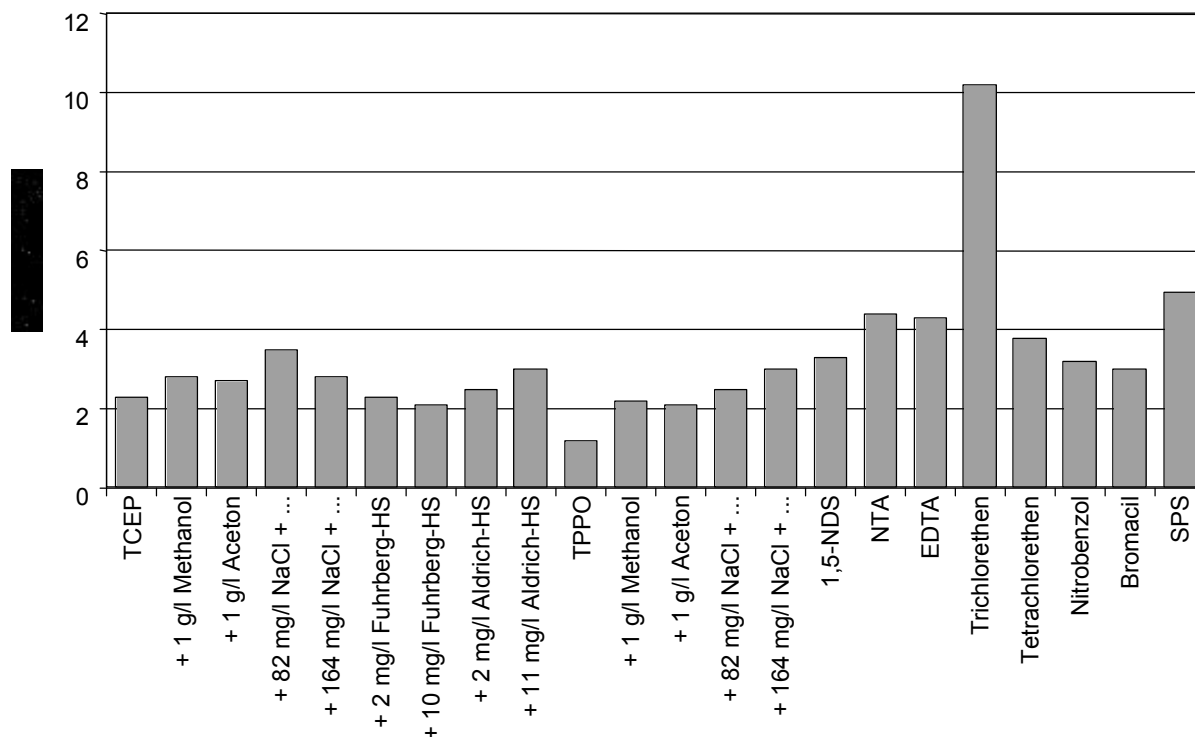


Bild 5.3: Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe und unter verschiedenen experimentellen Bedingungen

Berücksichtigt man, dass sich die untersuchten Einzelstoffe bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens in der Praxis deutlich unterscheiden, so zeigt dieses Ergebnis, dass die gewählte Vorgehensweise nicht geeignet ist, um die Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen in Wasserwerken zu beurteilen und vorherzusagen. Bei Verwendung von unbeladenen Kohlen treten keine signifikanten Unterschiede auf, die zur Charakterisierung der Adsorbierbarkeit herangezogen werden können. Es wurden deshalb im weiteren Verlauf des Vorhabens Untersuchungen mit bereits beladenen Aktivkohlen durchgeführt.

### 5.1.6 Versuche mit beladenen Aktivkohlen

Da die zunächst festgelegte Arbeitsvorschrift für unbeladene Kohlen reproduzierbare Ergebnisse lieferte (siehe Kapitel 5.1.2), wurden die Bedingungen für die Versuche mit beladenen Kohlen weitgehend übernommen. Um allerdings der längeren Zeit bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an beladenen Kohlen Rechnung zu tragen, wurde die Schüttelzeit von 24 auf 72 h verlängert. Damit ergeben sich die folgenden experimentellen Bedingungen für die Aufnahme von Adsorptionsisothermen für Einzelstoffe an beladenen Aktivkohlen:

- Matrix: 200 ml deionisiertes, weitgehend DOC-freies Wasser

- Einzelstoffkonzentration: 100 µg/l
- Aktivkohle: beladene Wasserwerkskohle
- Kohlemengen: je nach Adsorbierbarkeit; die Konzentrationsabnahme über die gesamte Isotherme soll mindestens zwei Zehnerpotenzen betragen
- 72 h Schütteln in 250 ml-Steilbrustflaschen auf einer Horizontalschüttelmaschine
- Filtration über 0,45 µm-Polycarbonatfilter
- Einzelstoffanalytik

Die beladenen Kohlen stammten aus Wasserwerksfiltern und wurden für die Aufnahme der Isothermen gemahlen. Für die Versuche kamen drei verschiedene Kohlen zum Einsatz:

- **Kohle A:** F300, Wasserwerk 1, Vorbeladung: ca. 10 m<sup>3</sup>/kg, Iodzahl: 910 mg/g
- **Kohle B:** F300, Wasserwerk 1, Vorbeladung: ca. 50 m<sup>3</sup>/kg, Iodzahl: 630 mg/g
- **Kohle C:** F300, Wasserwerk 2, Vorbeladung: ca. 50 m<sup>3</sup>/kg, Iodzahl: 630 mg/g.

Die Vorbeladung der Kohlen entspricht der bis zum Zeitpunkt der Entnahme durchgesetzten Wassermenge bezogen auf die Aktivkohlemenge im Filter. Die Wasserwerke 1 und 2 bereiten Wasser unterschiedlicher Zusammensetzung auf. Die Kohlen A und B wurden aus einem Wasserwerk entnommen, das Rheinuferfiltrat aufbereitet.

In den Bildern 5.4 und 5.5 sind die experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen der organischen Komplexbildner NTA und EDTA für die drei vorbeladenen Kohlen und eine Frischkohle F300 im Vergleich dargestellt.

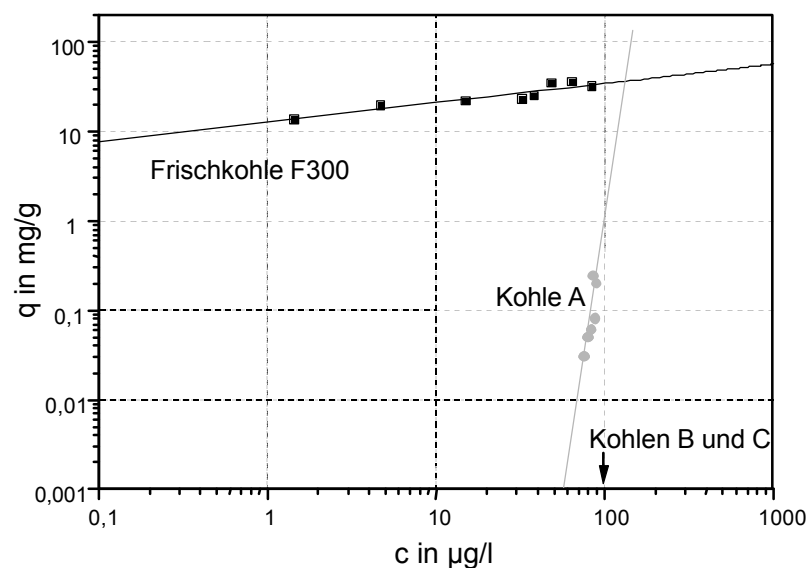


Bild 5.4: Adsorptionsisothermen für NTA mit verschiedenen beladenen Kohlen

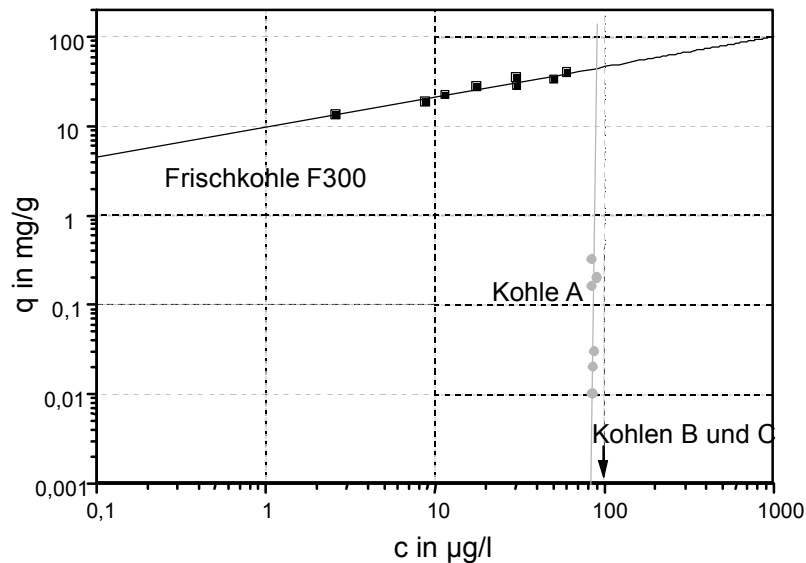


Bild 5.5: Adsorptionsisothermen für EDTA mit verschieden beladenen Kohlen

Man erkennt, daß die Isothermen für NTA und EDTA mit den beladenen Kohlen sehr steil verlaufen, d.h. die erreichbaren Beladungen waren auch für sehr große Kohlemengen nur gering. Mit der frischen Kohle F300 wurden dagegen sehr viel höhere Beladungen für NTA und EDTA erhalten und der Isothermenverlauf ist wesentlich flacher. Für die im Vergleich zu Kohle A höher beladenen Kohlen B und C ließ sich auch bei Zugabe großer Kohlemengen keine Abnahme der NTA- bzw. EDTA-Konzentration in den Lösungen feststellen. Dies entspricht in der graphischen Darstellung nach FREUNDLICH einer senkrechten Isotherme. Die Bestimmung der FREUNDLICH-Parameter ist in diesem Fall nicht möglich.

Zunächst wurde geprüft, ob die geringe Beladung der vorbeladenen Kohlen mit NTA und EDTA darauf zurückzuführen ist, dass die gewählte Schüttelzeit von 72 h nicht ausreicht, um eine vollständige Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zu gewährleisten. Wie aus den in Bild 5.6 dargestellten Daten jedoch hervorgeht, lassen sich die Messpunkte, die für Schüttelzeiten von 170 h und 72 h mit Kohle A erhalten wurden, im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit durch dieselbe Isotherme beschreiben. Eine signifikant höhere Beladung der Kohle durch die längere Schüttelzeit läßt sich nicht feststellen.

Dies zeigt, dass eine Schüttelzeit von 72 h für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts ausreichend ist. Damit ist die geringe Beladung, die für NTA und EDTA bei beladenen Kohlen erhalten wurde, auf die Lage des Gleichgewichts und auf die schlechte Adsorbierbarkeit dieser beiden Verbindungen an der beladenen Kohle zurückzuführen.

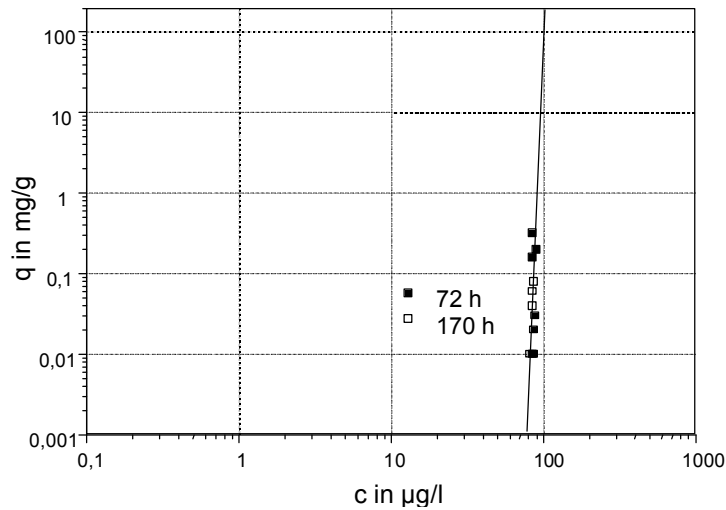


Bild 5.6: Adsorptionsisothermen für EDTA mit Kohle A bei unterschiedlichen Schüttelzeiten

In den Bildern 5.7 bis 5.9 sind die Adsorptionsisothermen für die Halogenkohlenwasserstoffe Tri- und Tetrachlorethen sowie für den PBSM-Wirkstoff Bromacil dargestellt, die mit einer Frischkohle F300 sowie mit den drei vorbeladenen Kohlen A, B und C erhalten wurden. Wie die Bilder zeigen, sind für die drei Verbindungen die Unterschiede zwischen den Isothermen mit den beladenen Kohlen und der frischen Kohle wesentlich geringer, als dies für NTA und EDTA der Fall war. Die Isothermen liegen jeweils eng zusammen und insbesondere die Steigungen sind sehr ähnlich. Für Trichlorethen wird noch ein Unterschied zwischen den Isothermen mit Kohle A (Vorbeladung 10 m<sup>3</sup>/kg) und den Kohlen B und C (Vorbeladung 50 m<sup>3</sup>/kg) gefunden, während für Tetrachlorethen und Bromacil die Unterschiede zwischen den Isothermen mit allen verschieden vorbeladenen Kohlen nur gering sind.

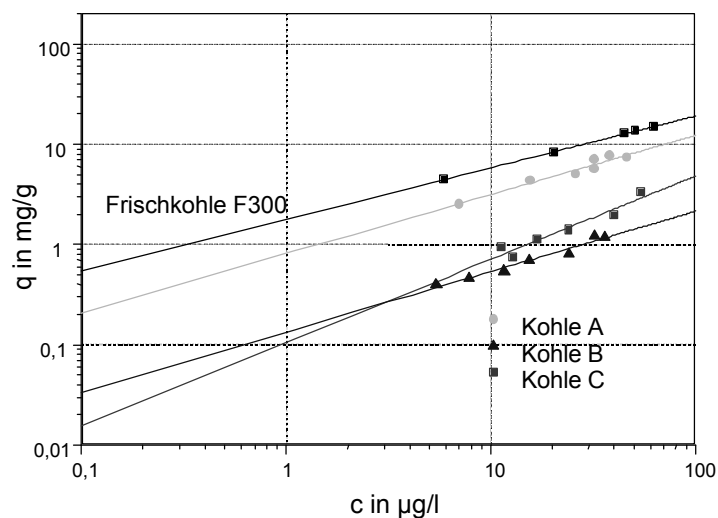


Bild 5.7: Adsorptionsisothermen für Trichlorethen mit beladenen Kohlen

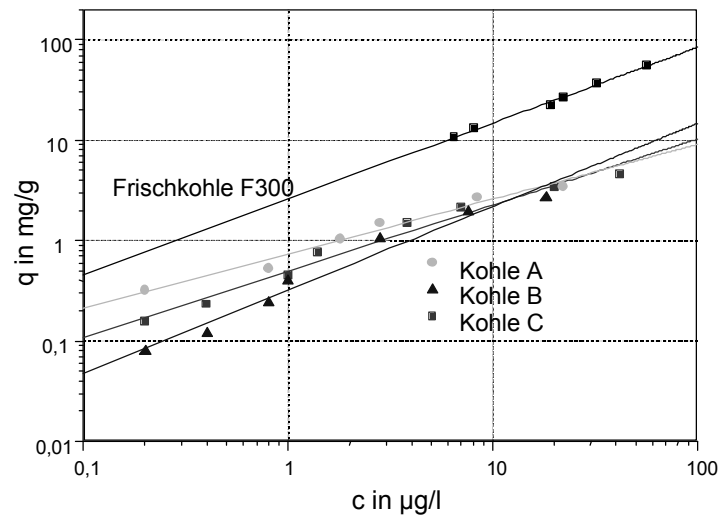


Bild 5.8: Adsorptionsisothermen für Tetrachlorethen mit beladenen Kohlen

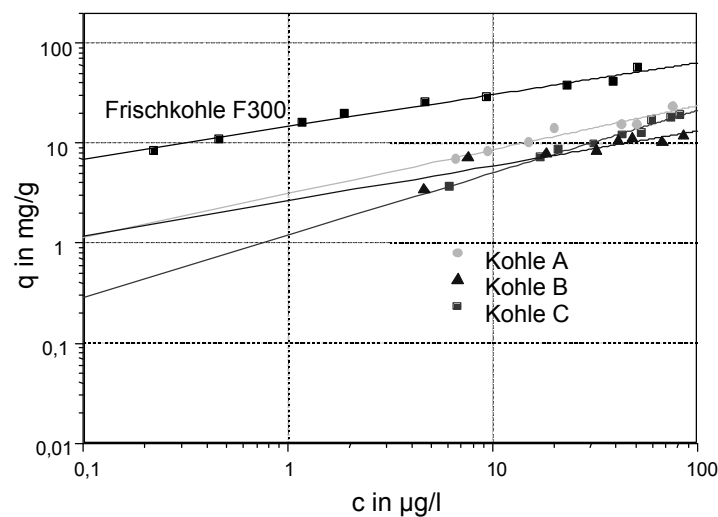


Bild 5.9: Adsorptionsisothermen für Bromacil mit beladenen Kohlen

Die Ergebnisse, die für NTA und EDTA auf der einen Seite sowie Trichlorethen, Tetrachlorethen und Bromacil auf der anderen Seite erhalten wurden, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Für schlecht adsorbierbare Einzelstoffe wie NTA und EDTA ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit von der Beladung der Kohle. Während diese Stoffe an Frischkohle noch gut adsorbieren, reicht bereits eine geringe Vorbeladung der Kohle aus, um die Adsorbierbarkeit sehr stark herabzusetzen. Als Folge ergeben sich für solche Stoffe in der Isothermendarstellung nach FREUNDLICH nahezu senkrechte Isothermen. Für gut adsorbierbare Stoffe wie Tetrachlorethen oder Bromacil ist der Einfluß der Vorbeladung der Kohle auf die Adsorbierbarkeit geringer. Für diese Stoffe tritt mit zunehmender Vorbeladung der Kohle nur eine leichte Verschiebung der Isothermen zu niedrigeren Beladungen auf.



Um zusätzliche Daten und Informationen zur Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an beladenen Aktivkohlen zu erhalten, wurden weitere Isothermen aufgenommen. In den Tabellen 5.6 bis 5.8 sind die resultierenden FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  sowie die berechneten Quotienten  $m/L$  aus allen mit den Kohlen A, B und C durchgeführten Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 5.6: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit der beladenen **Kohle A**

	$n$	$K$	$m/L$ in mg/l
TCEP	0,48	146	5,6
TPPO	0,24	110	2,5
NTA	s. l.		
EDTA	s. l.		
Trichlorethen	0,59	48	28
Tetrachlorethen	0,55	32	35
Nitrobenzol	0,44	46	15
Bromacil	0,44	65	11
Tetramethylsuccinonitril	0,78	0,90	3600

s. l.: nahezu senkrechte Isotherme; Bestimmung von  $n$  und  $K$  sowie Berechnung von  $m/L$  nicht möglich

Tabelle 5.7: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit der beladenen **Kohle B**

	$n$	$K$	$m/L$ in mg/l
TPPO	0,31	83	4,5
NTA	s. l.		
EDTA	s. l.		
Trichlorethen	0,60	8,6	166
Tetrachlorethen	0,83	100	41
Nitrobenzol	0,40	40	14
Bromacil	0,34	30	15
Tetramethylsuccinonitril	s. l.		

s. l.: nahezu senkrechte Isotherme; Bestimmung von  $n$  und  $K$  sowie Berechnung von  $m/L$  nicht möglich

Tabelle 5.8: FREUNDLICH-Parameter sowie Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit der beladenen **Kohle C**

	n	K	$m/L$ in mg/l
TPPO	0,29	107	3,2
NTA	s. l.		
EDTA	s. l.		
Trichlorethen	0,83	33	130
Tetrachlorethen	0,66	47	40
Nitrobenzol	0,36	28	18
Bromacil	0,63	90	18
Tetramethylsuccinonitril	s. l.		

s. l.: nahezu senkrechte Isotherme; Bestimmung von n und K sowie Berechnung von  $m/L$  nicht möglich

In Bild 5.10 sind die berechneten Quotienten  $m/L$  aus den Tabellen 5.5 bis 5.8 dargestellt, wobei die Daten für jede Kohle in einer separaten Spalte angeordnet wurden. Man erkennt sehr gut, dass durch die Verwendung vorbeladener Kohlen eine wesentlich deutlichere Differenzierung zwischen schlecht und gut adsorbierbaren Verbindungen möglich ist als bei der Frischkohle. Während für die Frischkohle die Datenpunkte sehr eng beieinander liegen, ist bereits bei der mit  $10 \text{ m}^3/\text{kg}$  vorbeladenen Kohle A eine deutliche Aufweitung zu erkennen. Insbesondere die sehr schlecht adsorbierbaren Verbindungen wie NTA oder EDTA weisen sehr hohe  $m/L$ -Werte auf ( $>1000 \text{ mg/l}$ ) und sind daher gut von den anderen Verbindungen zu unterscheiden. Noch stärker wird der Effekt bei den höher beladenen Kohlen B und C. Hier wird zusätzlich eine Unterscheidung zwischen den im Vergleich zu NTA oder EDTA gut adsorbierbaren Verbindungen möglich. So zeigt sich beispielsweise erst bei den Kohlen B und C eine signifikant unterschiedliche Adsorbierbarkeit von Tri- und Tetrachlorethen.

Wie Bild 5.10 zeigt, sind die Unterschiede in den  $m/L$ -Werten zwischen den Kohlen B und C für alle untersuchten Verbindungen gering. Um genauer zu untersuchen, inwieweit die Art oder die Vorbeladung der Kohle einen Einfluß auf das Ergebnis hat, wurden die Isothermen der Halogenkohlenwasserstoffe 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen mit verschiedenen Kohlearten und mit verschiedenen vorbeladenen Kohlen gleicher Art durchgeführt. Aus den dabei erhaltenen FREUNDLICH-Parametern wurde dann wieder der Quotient  $m/L$  berechnet. Dieser ist in Bild 5.11 für zwölf verschiedene Kohlen dargestellt.

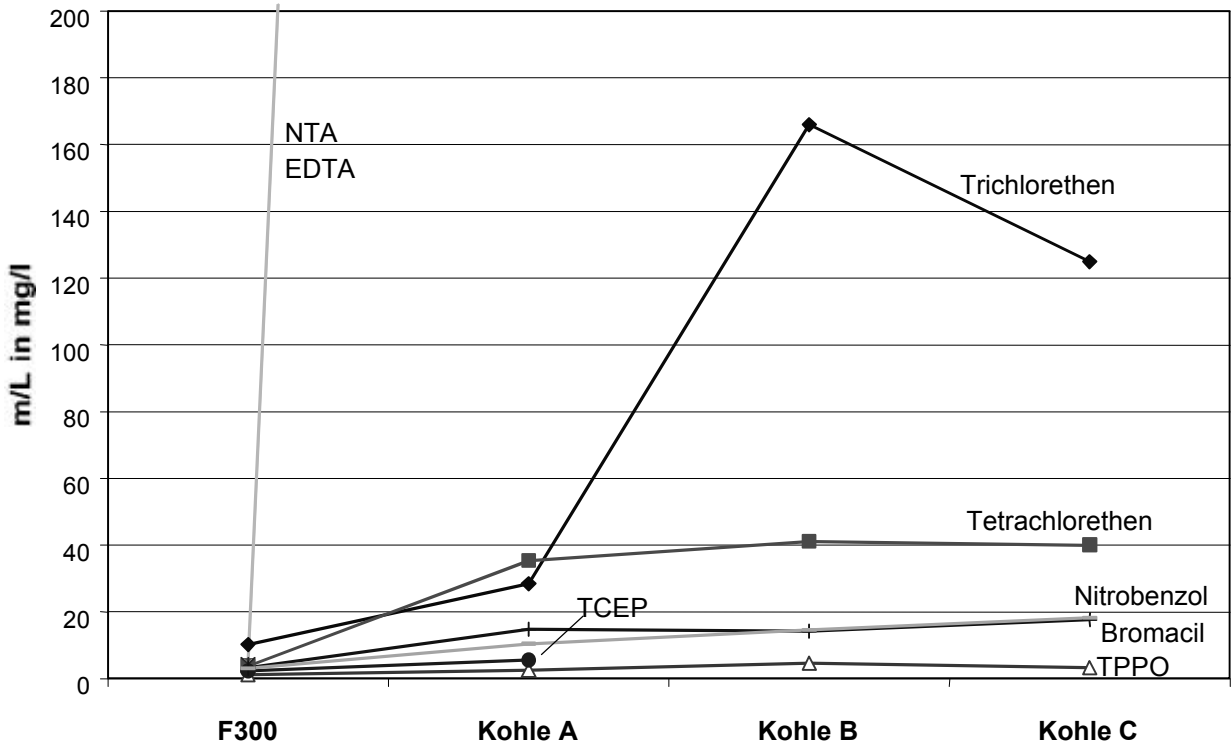


Bild 5.10: Quotient *m/L* für verschiedene Einzelstoffe und verschiedene Beladungen der Kohlen

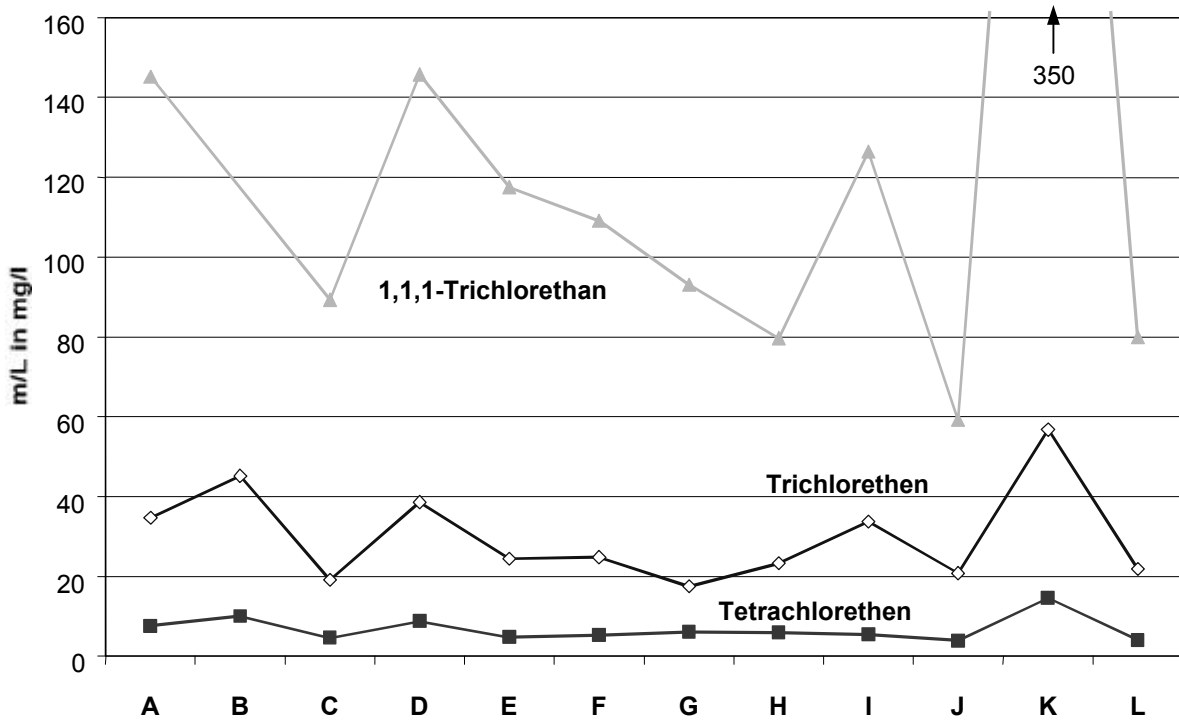


Bild 5.11: Quotient *m/L* für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen für verschiedene Kohlen

Bild 5.11 zeigt, dass zwar die Absolutwerte von  $m/L$  für die zwölf verschiedenen Kohlen nicht genau übereinstimmen, dass aber die relative Abfolge für die drei untersuchten Verbindungen bei allen Kohlen dieselbe ist. Unabhängig von der eingesetzten Kohle ergibt sich für 1,1,1-Trichlorethan der größte  $m/L$ -Wert und für Tetrachlorethan der kleinste, d.h. 1,1,1-Trichlorethan erweist sich als die am schlechtesten adsorbierbare Verbindung, während Tetrachlorethan stets am besten adsorbierbar ist. Dieses Ergebnis steht auch in Einklang mit den Erfahrungen aus der Praxis der Wasserwerke bezüglich der Entfernbarekeit von Halogenkohlenwasserstoffen mit Aktivkohle.

Die in den Bildern 5.10 und 5.11 dargestellten Ergebnisse belegen, dass durch die Verwendung vorbeladener Kohlen das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Verbindungen wesentlich deutlicher wird, als es bei der Frischkohle der Fall war. Die relative Einordnung von Einzelstoffen bezüglich ihrer Adsorbierbarkeit an Aktivkohle wird damit einfacher und eindeutiger. Gleichzeitig weisen die erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass die Art der Vorbeladung nur von untergeordneter Bedeutung ist, solange man sich auf eine vergleichende Beurteilung beschränkt. Bei der Standardisierung der Methode muß daher die Art der Kohle und die Art der Vorbeladung nicht zwingend vorgeschrieben werden, was die praktische Anwendung des Verfahrens wesentlich vereinfacht. Um zumindest eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sollten allerdings gewisse Vorgaben über die Art der Kohlen gemacht werden. Beispielsweise könnte eine mit Rheinuferfiltrat oder ähnlicher Matrix vorbeladene Kohle eingesetzt werden, deren Vorbeladung zwischen 25 und 75 m<sup>3</sup>/kg liegen sollte.

### **5.1.7 Beurteilung der Trinkwasserrelevanz von Einzelstoffen**

Die erarbeitete Methode erlaubt nach den vorliegenden Ergebnissen die zuverlässige und eindeutige Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen. Da es sich jedoch um keine Absolutmethode handelt, muß für eine praktische Anwendung der Methode ein Raster erstellt werden, in das neu zu beurteilende Verbindungen eingeordnet werden können. Dieses Raster wird nach den in Bild 5.11 dargestellten Ergebnissen von der verwendeten Aktivkohle abhängen, aber eine relative Beurteilung von Einzelstoffen ermöglichen. Um ein solches Raster für die in Kapitel 5.1.6 als Kohle B bezeichnete vorbeladene Aktivkohle zu erstellen, sind in Bild 5.12 die in Tabelle 4.7 für diese Kohle berechneten  $m/L$ -Werte für verschiedene Einzelstoffe graphisch dargestellt.

Verbindungen wie NTA oder EDTA, die in der Wasserwerkspraxis bekanntermaßen schlecht durch Aktivkohle entfernt werden, besitzen  $m/L$ -Werte, die weit über 1000 mg/l liegen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die Grenze für sehr schlecht adsorbierbare Verbindungen bei  $m/L = 200$  mg/l zu ziehen. Verbindungen mit  $m/L$ -Werten zwi-

schen 50 und 200 mg/l, wie beispielsweise Trichlorethen, würden als schlecht adsorbierbar beurteilt. Die Überschreitung eines  $m/L$ -Wertes von 50 mg/l wäre für wasserwerksrelevante, d.h. mikrobiell schlecht abbaubare Einzelstoffe gleichbedeutend mit ihrer Einstufung als trinkwasserrelevant. Darüber hinaus könnte man Stoffe, die einen  $m/L$ -Wert zwischen 50 und 25 mg/l haben, als mäßig adsorbierbar und Stoffe mit  $m/L$ -Werten kleiner als 25 mg/l als sehr gut adsorbierbar bezeichnen. Eine noch feinere Unterteilung ist nicht sinnvoll, wenn man die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Adsorptionsisothermen und der Berechnung der FREUNDLICH-Parameter berücksichtigt.

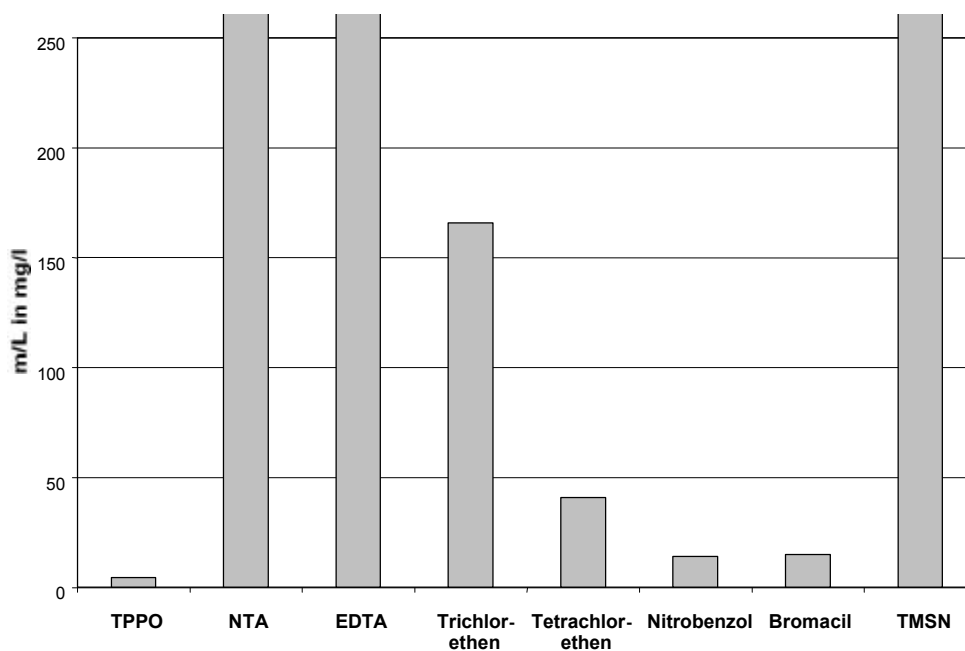


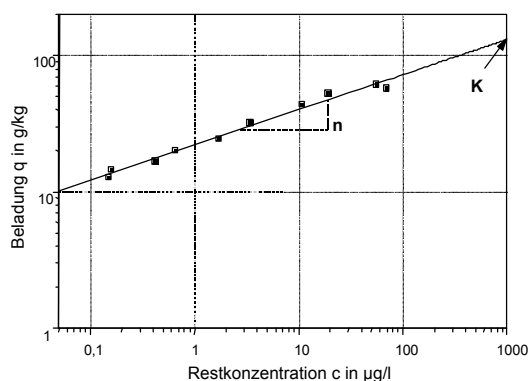
Bild 5.12: Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit Kohle B

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die angegebenen Grenzen für  $m/L$  zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von der verwendeten Kohle abhängig sind und die angegebenen Zahlenwerte nur für Kohle B gültig sind. Für andere Kohlen müssen die Grenzen durch Untersuchungen von geeigneten „Kalibriersubstanzen“ ermittelt werden. Hier sollten Substanzen verwendet werden, deren Verhalten in der Wasserwerkspraxis bekannt ist. Bei der praktischen Umsetzung sollten die  $m/L$ -Werte mindestens einer sehr gut, einer mäßig und einer sehr schlecht adsorbierbaren Verbindung bestimmt werden. So können beispielsweise die Verbindungen TPPO, Tetrachlorethen und EDTA für die Aufstellung eines Rasters herangezogen werden. Eine strenge Vorgabe der zu untersuchenden Verbindungen ist allerdings nicht erforderlich. In Bild 5.13 ist die gesamte Vorgehensweise zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit organischer Einzelstoffe und zur Bestimmung der Trinkwasserrelevanz wasserwerksrelevanter Verbindungen noch einmal schematisch dargestellt.

### 1. Aufnahme einer Adsorptionsisotherme mit einer beladenen Kohle

- Matrix: 200 ml deionisiertes, weitgehend DOC-freies Wasser
- Einzelstoffkonzentration: 100 µg/l
- Aktivkohle: beladene Wasserwerkskohle
- Kohlemengen: je nach Adsorbierbarkeit; die Konzentrationsabnahme über die gesamte Isotherme soll mindestens zwei Zehnerpotenzen betragen
- 72 h Schütteln in 250 ml-Steilbrustflaschen auf einer Horizontalschüttelmaschine
- Filtration über 0,45 µm-Polycarbonatfilter
- Einzelstoffanalytik

### 2. Auswertung der Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH und Bestimmung der FREUNDLICH-Parameter n und K



### 3. Berechnung des Quotienten $m/L$

$$\frac{m}{L} = \frac{1}{K} \cdot \frac{90}{0,01^n}$$

### 4. Einstufung eines wasserwerksrelevanten Einzelstoffes anhand von $m/L$

$m/L > 50 \text{ mg/l}$	⊃	trinkwasserrelevant
$m/L = 50 \text{ mg/l}$	⊃	nicht trinkwasserrelevant

**Anmerkung:** Die Grenzwerte sind abhängig von der verwendeten Kohle; für neue Kohlen muss eine „Kalibrierung“ mit geeigneten Einzelstoffen erfolgen

Bild 5.13: Vorgehensweise zur Beurteilung der Trinkwasserrelevanz wasserwerksrelevanter organischer Einzelstoffe

### 5.1.8 Anwendung der erarbeiteten Methode zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen

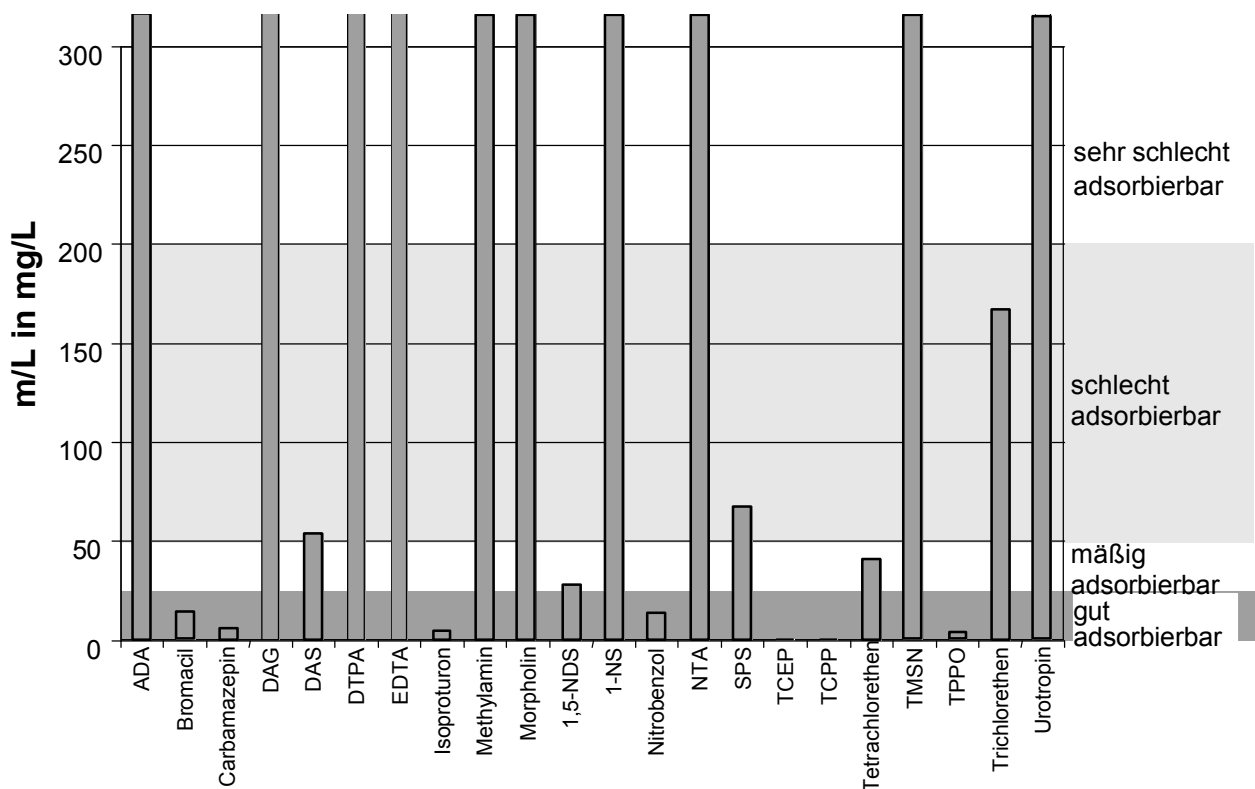
Die erarbeitete Methode zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen wurde auf Verbindungen angewendet, die im Rahmen des ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens als abwasserrelevant eingestuft worden waren. Als abwasserrelevant wurden solche Stoffe bezeichnet, die zumindest im Abwasser eines beteiligten Industrieunternehmens nachgewiesen wurden. Hierzu wurden entsprechend der in Bild 5.13 dargestellten Vorgehensweise zunächst die Einzelstoffisothermen der zu untersuchenden Verbindungen mit der beladenen Kohle B aufgenommen. Aus den Adsorptionsisothermen wurden dann die FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  bestimmt, die dann wiederum zur Berechnung des Quotienten  $m/L$  herangezogen wurden. Für alle im Rahmen des Forschungsvorhabens untersuchten Einzelstoffe sind die erhaltenen  $m/L$ -Werte und die sich aus den  $m/L$ -Werten ergebende Beurteilung der Adsorbierbarkeit in Tabelle 5.9 zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Bild 5.14.

Tabelle 5.9: Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit Kohle B

	$m/L$ in mg/l	Adsorbierbarkeit
ADA	> 1000	sehr schlecht
Bentazon	28	mäßig
Bromacil	15	sehr gut
Carbamazepin	6,3	sehr gut
DAG	> 1000	sehr schlecht
DAS	54	schlecht
DTPA	> 1000	sehr schlecht
EDTA	> 1000	sehr schlecht
Isoproturon	5,1	sehr gut
Methylamin	> 1000	sehr schlecht
Morpholin	> 1000	sehr schlecht
1,5-Naphthalindisulfonsäure	28	mäßig
1-Naphthalinsulfonsäure	> 1000	sehr schlecht
Nitrobenzol	14	sehr gut
NTA	> 1000	sehr schlecht
SPS	67	schlecht
		...

Tabelle 5.9 Fortsetzung: Quotient  $m/L$  für verschiedene Einzelstoffe mit Kohle B

	$m/L$ in mg/l	Adsorbierbarkeit
TCEP	0,6	sehr gut
TCPP	0,3	sehr gut
Tetrachlorethen	41	mäßig
TMSN	> 1000	sehr schlecht
TPPO	4,5	sehr gut
Trichlorethen	166	schlecht
Urotropin	> 1000	sehr schlecht

Bild 5.14: Quotient  $m/L$  für alle untersuchten Einzelstoffe mit Kohle B

Wie man sowohl Tabelle 5.9 als auch Bild 5.14 entnehmen kann, lassen sich die Verbindungen Bromacil, Carbamazepin, Isoproturon, Nitrobenzol, TCEP, TCPP und TPPO als sehr gut adsorbierbar einstufen, während die organischen Komplexbildner NTA, EDTA, ADA und DTPA, die aliphatischen Amine Methylamin, Morpholin und Urotropin sowie DAG, 1-Naphthalinsulfonsäure und TMSN aufgrund der vorliegenden Ergebnisse als schlecht adsorbierbar beurteilt werden müssen. Eine abschließende Beurteilung der Trinkwasserrelevanz der untersuchten Verbindungen erfolgt in Kapitel 7.2.



## 5.2 Adsorbierbarkeit und Retentionsverhalten

### 5.2.1 Einleitung

Die Konstanten für die Beschreibung der FREUNDLICH-Isotherme nach dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Verfahren erlauben Aussagen über die Adsorbierbarkeit organischer Einzelsubstanzen an Aktivkohle. Die Daten sind jedoch nur mit einem relativ hohen Aufwand bestimmbar. Allein die Ermittlung einer Isotherme macht die Vorbereitung und Analyse von mindestens 8 Proben notwendig. Außerdem ist in dem jeweiligen Labor eine umfassende Erfahrung im Umgang mit Aktivkohle erforderlich, um reproduzierbare Zahlen zu ermitteln. Wünschenswert ist ein Verfahren, das mit geringerem Aufwand vergleichbare Ergebnisse liefert. Ein solches Verfahren ist jedoch nur dann brauchbar, wenn hiermit eindeutige und reproduzierbare Aussagen über das Adsorptionsverhalten gemacht werden können. Diese Aussagen sollten mit bisher erhaltenen K- oder  $m/L$ -Werten korrelieren. Außerdem sollte der Test schnell und problemlos durchführbar sein. Grundlage eines solchen Schnelltests könnte die Säulenchromatographie an mit Aktivkohle gefüllten HPLC-Säulen sein. Nachfolgend werden Versuche zur Entwicklung eines solchen Schnelltests beschrieben.

### 5.2.2 Versuche mit unbeladenen Kohlen

Ausgangsmaterial war die Frischkohle vom Typ F300, mit der die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Isothermen ermittelt wurden. Von dieser Kohle wurde die  $< 100 \mu\text{m}$ -Fraktion durch Siebung abgetrennt und für die Versuche eingesetzt. Als Elutionsmittel wurde ein Acetonitril/Wasser-Gradient verwendet. Erste Vorversuche mit Säulen herkömmlicher Dimension, wie sie bei der Analytik von PBSM-Wirkstoffen üblich sind (100 mm x 2 mm), zeigten keine befriedigenden Ergebnisse. Mit ca. 150 mg war die verwendete Adsorbensmenge so groß, dass die untersuchten Substanzen irreversibel adsorbiert wurden und nicht mehr eluiert werden konnten. Um die Menge an Packungsmaterial zu verringern, mußten die Säulendimensionen angepasst werden. Bei Verwendung von Kapillaren mit 0,5 – 1,0 mm Innendurchmesser baute sich sehr schnell ein hoher Rückdruck auf, was eine zu starke Beanspruchung der Aktivkohle zur Folge hatte. Abhilfe schuf eine kürzere Säule mit größerem Innendurchmesser. Die weiteren Versuche wurden mit einem kommerziell erhältlichen Vorsäulensystem der Fa. CS, Langerwehe durchgeführt. Die in Bild 5.15 gezeigte Vorsäule mit den Abmessungen 10 mm x 2 mm wurden trocken mit etwa 24 mg F 300 Kohle gepackt. Ein Ende der Säule wurde hierfür mit einem Edelstahlsieb ( $3 \mu\text{m}$ ) und einem Teflon-Dichtring ausgestattet. Die Kohle wurde an der Waage direkt in die Säule eingewogen. Anschließend wurde die Säule mit einem weiteren Edelstahlsieb und einem Teflon-Dichtring verschlossen. Die Säule

wurde in das HPLC-System eingebaut und etwa 10 Minuten mit 5 ml/min Wasser luftblasenfrei gespült.

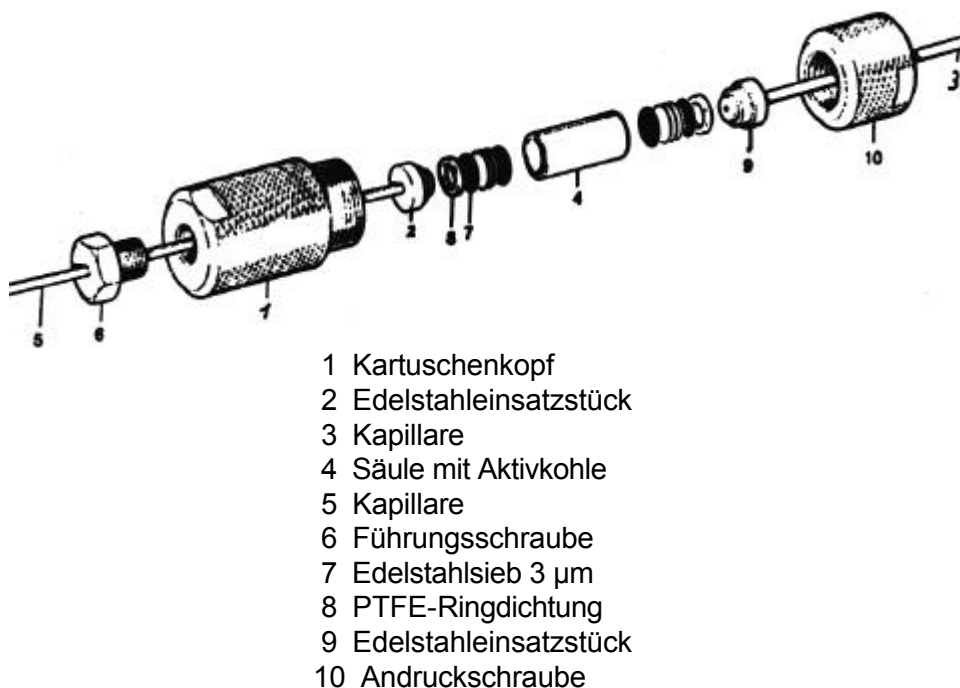


Bild 5.15: Vorsäulensystem der Fa. CS, Langerwehe

Im Rahmen der ersten Versuche wurden Substanzen ausgewählt, die im Labor routinemäßig mittels HPLC analog DIN 38407 Teil 12 in einem chromatographischem Lauf analysiert werden können, nämlich die PBSM-Wirkstoffe und Metabolite Desisopropylatrazin, Desethylatrazin, Bromacil, Isoproturon und Atrazin sowie TPPO. Injiziert wurden jeweils 100 µl einer 0,01 %igen Lösung der Substanzen in Acetonitril. Die Detektion erfolgte mittels Diodenarray-Detektor (DAD) bei den entsprechenden Wellenlängen. Das verwendete Gradientenprogramm für die Lösungsmittelzusammensetzung und den Fluss ist in Tabelle 5.10 beschrieben.

Tabelle 5.10: Gradientenprogramm für Lösungsmittelzusammensetzung und Fluss

<b>Zeit in min</b>	<b>% Acetonitril</b>	<b>% Wasser</b>	<b>Fluss in ml/min</b>
0,01	0	100	0,3
4,00	0	100	0,3
4,01	0	100	0,5
40	100	0	1,5
45	100	0	0,5
48	0	100	0,3
60	0	100	0,3

In Tabelle 5.11 sind die Retentionszeiten der untersuchten Substanzen auf drei Säulen aufgeführt, die jeweils in der beschriebenen Weise gepackt wurden.

Tabelle 5.11: Retentionszeiten auf drei Säulen

<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeit in min</b>		
	<b>Säule 1</b>	<b>Säule 2</b>	<b>Säule 3</b>
Desisopropylatrazin	22,6	22,2	23,4
Desethylatrazin	20,0	19,8	20,9
Bromacil	19,6	19,4	20,3
Isoproturon	30,0	29,8	30,9
Atrazin	25,7	25,5	26,7
TPPO	25,1	25,0	25,7

Die Retentionszeiten der einzelnen Säulen zeigen eine relativ geringe Schwankungsbreite. Säule 3 wurde ohne ausreichende Spülphase eingesetzt. Ohne Spülen war es nicht möglich, bei unterschiedlichen Säulen reproduzierbare Retentionszeiten für die einzelnen Substanzen in Verbindung mit einer akzeptablen Peakform zu erhalten. Bild 5.16 zeigt diesen Effekt exemplarisch an der Substanz Atrazin.

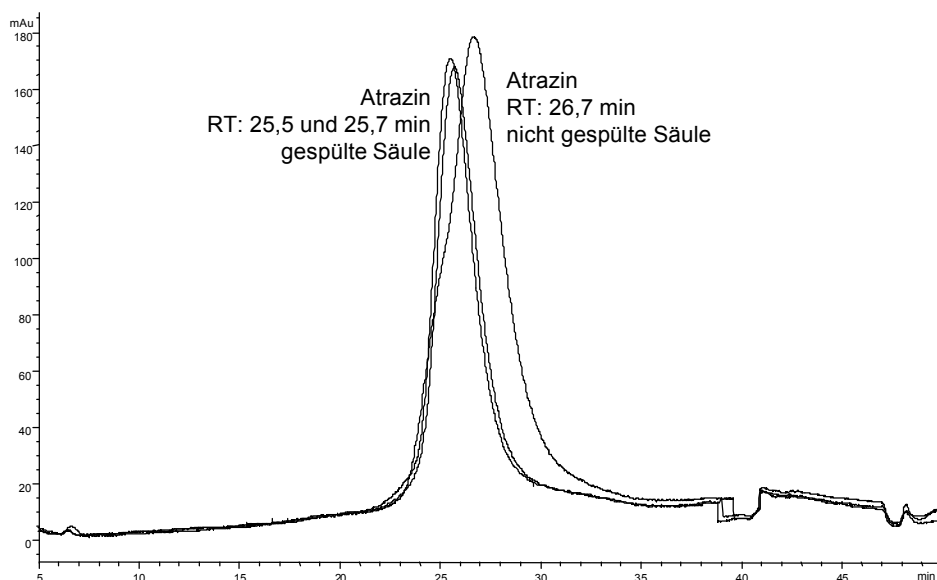


Bild 5.16: Atrazin-Peak bei zwei gespülten und einer ungespülten HPLC-Säule

Bild 5.17 zeigt eine Überlagerung der Chromatogramme aller untersuchten Substanzen an einer mit Aktivkohle gefüllten Vorsäule.

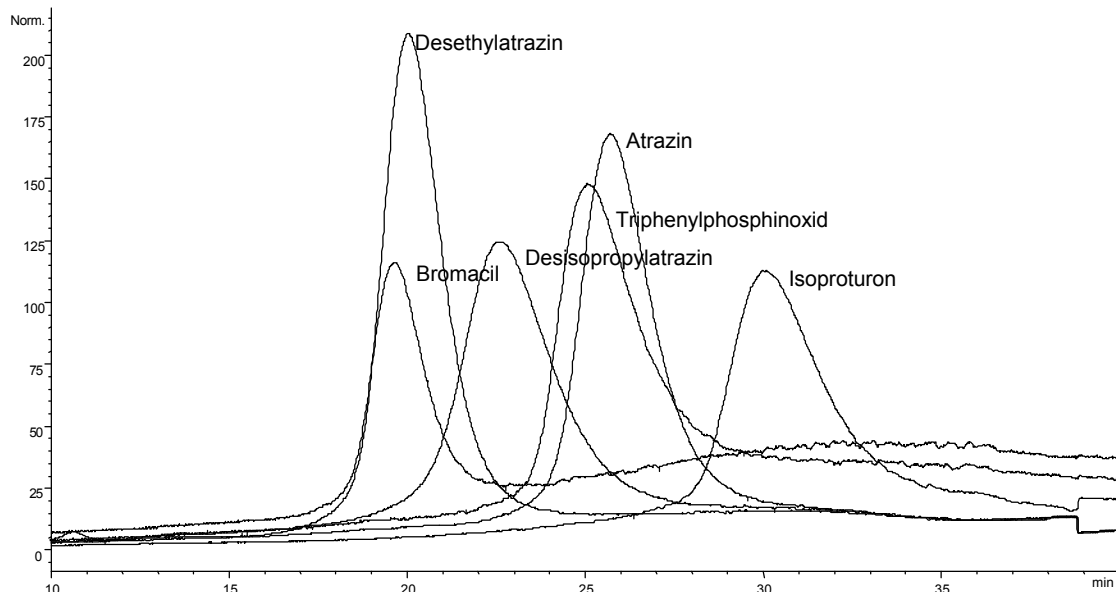


Bild 5.17: Einige Chromatogramme der untersuchten Substanzen

Um eine Korrelation zwischen der erhaltenen Retentionszeit und der Adsorbierbarkeit der Einzelstoffe herstellen zu können, wurden für die zunächst untersuchten Substanzen Adsorptionsisothermen mit einer unbeladenen Kohle und einer Ausgangskonzentration von 100  $\mu\text{g/l}$  aufgenommen, wie dies in Kapitel 5.1.2 beschrieben wurde. Aus den erhaltenen Isothermen wurde der Wert des Achsenabschnittes bei einer Restkonzentration von 1  $\mu\text{g/l}$  bestimmt ( $K'$ -Wert). Dieser  $K'$ -Wert ist in Bild 5.18 als Funktion der gemessenen Bruttoretentionszeit aufgetragen.

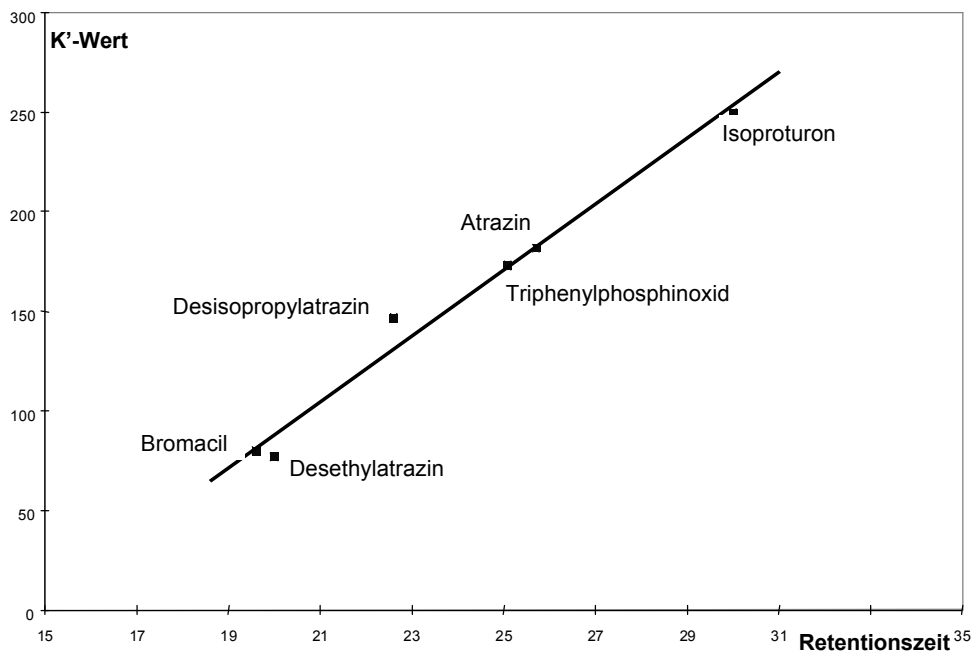


Bild 5.18: Retentionszeiten und  $K'$ -Werte der untersuchten Einzelstoffe

Nachdem die in Bild 5.18 dargestellten Daten eine gute Korrelation zwischen  $K'$ -Wert und Retentionszeit ergaben, wurde dieser Zusammenhang für weitere Substanzen überprüft. Hierzu zählen u.a. Carbamazepin, organische Komplexbildner, aromatische Sulfonsäuren und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe.

Ein wesentliches Problem war die Detektion von Substanzen, die kein Chromophor im Molekül besitzen. Diese Substanzen entziehen sich der UV-Detektion und müssen daher auf anderem Wege erfasst werden. Die Detektion über indirekt-UV nach Zugabe von Aceton bzw. Natriumnitrat in die wässrige Phase des Gradienten führte aufgrund mangelnder Empfindlichkeit nicht zum Erfolg. Ein Brechungsindex-Detektor (RI) erwies sich als nicht geeignet, da die Grundlinie aufgrund des verwendeten Lösungsmittelgradienten eine starke Drift aufwies. Der Einsatz eines Lichtstredetektors führte ebenso nicht zum Erfolg, da dieser Detektor für die untersuchten Verbindungen nicht ausreichend empfindlich war. Die Substanzen waren aufgrund der kleinen Molekülgröße und der relativ hohen Flüchtigkeit nicht detektierbar. Der Nachweis über indirekte Leitfähigkeit erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da nach Zumischen von Natriumchlorid in unterschiedlichen Konzentrationen das Signal durch die Substanzen nicht ausreichend geschwächt werden konnte.

Da eine universelle Detektionsmethode nicht zur Verfügung stand, wurde das Eluat fraktioniert. Hierzu wurde im Abstand von 0,5 bis zwei Minuten das Eluat aus der Säule in einem Reagenzglas aufgefangen und je nach Parameter vorbereitet. Die Fraktionen von DAG und TCEP wurden im Stickstoffstrom eingeeengt, mit Aceton auf 2 ml aufgefüllt und anschließend mittels GC/MS gemessen. SPS und DAG wurden vor der Messung mit Diazomethan, NTA und EDTA mit *n*-Butanol/Acetanhydrid derivatisiert. Die einzelnen Fraktionen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) Chloroform, Tetrachlorethen und Trichlorethen wurden direkt in Vials abgefüllt und über die Headspace-Technik mittels GC/ECD analysiert. Die Auswertung erfolgte durch Auftragen der relativen Peakintensitäten gegen die Zeit. Hierdurch werden indirekte „Chromatogramme“ erhalten, wenn auch mit einer geringen zeitlichen Auflösung.

Die Methode der Fraktionierung erlaubt den Nachweis, dass die Säulenmethode prinzipiell zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens geeignet ist. Für den ständigen Einsatz ist diese Vorgehensweise aufgrund des Aufwandes jedoch nicht durchführbar und muß durch eine andere Detektion ersetzt werden. Die Bilder 5.19 und 5.20 zeigen Chromatogramme einzelner Substanzen, die nach Fraktionierung erhalten wurden.

NTA und EDTA haben eine mittlere Retentionszeit von etwa 5 min (Bild 5.19). Bei EDTA treten auch bei Verwendung verschiedener Säulen immer zwei Peaks auf. Eine Ursache könnte darin liegen, dass auf der Kohle vorhandene Metallspuren komplexierend

wirken und die Substanzen hierdurch länger zurückgehalten werden. Aber auch das Vorliegen von unterschiedlichen Dissoziationsstufen in Verbindung mit sauren Zentren an der Oberfläche kann Ursache hierfür sein.

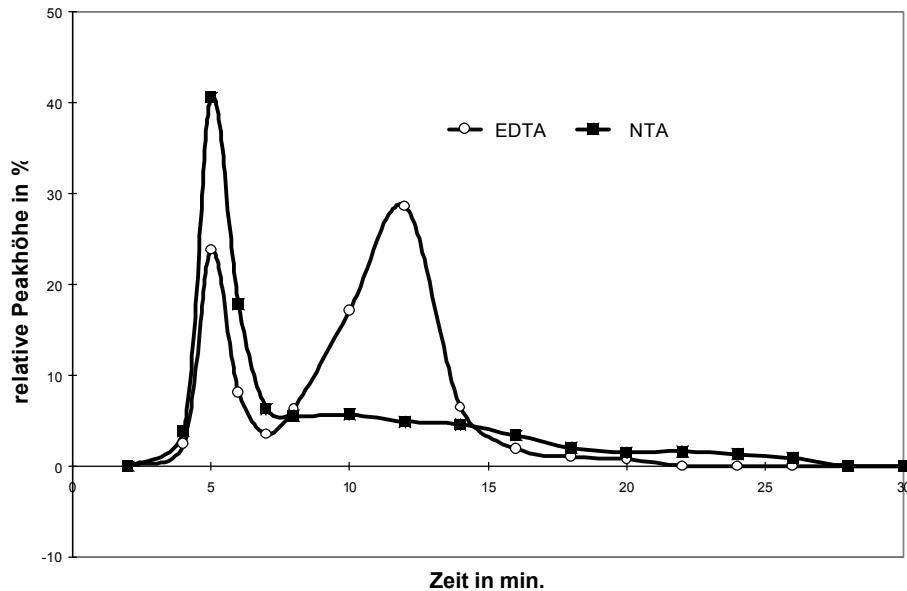


Bild 5.19: Chromatogramme von NTA und EDTA

Bild 5.20 zeigt Chromatogramme für DAS und TCEP bei einer schlechten und einer guten Säulenpackung. An diesem Beispiel wird deutlich, dass bei unzureichend gepackten Säulen Doppelpeaks mit unsymmetrischen Peakformen auftreten können. Dieser Effekt ist jedoch leicht erkennbar und nicht substanzabhängig.

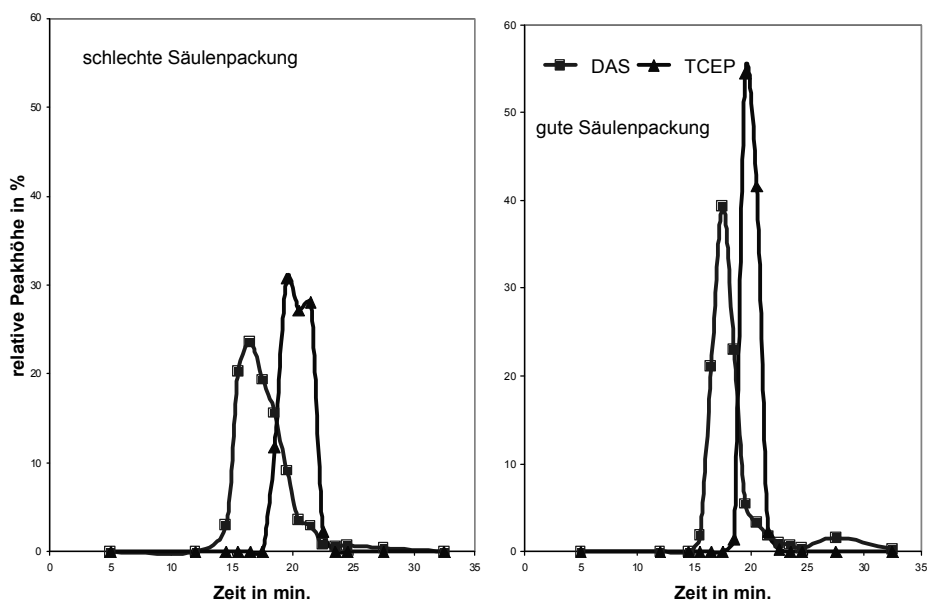


Bild 5.20: Chromatogramme von DAS und TCEP bei unterschiedlich gepackten Säulen

Ergänzend zu den beschriebenen Versuchen mit der eingesetzten Frischkohle vom Typ F300 wurden weitere Kohlen auf ihre Verwendbarkeit hin mit UV-aktiven Substanzen getestet. Es handelte sich hierbei um die < 100 µm-Fractionen einer Picativ-, ROW 08- und einer RB-Kohle. Die absoluten Retentionszeiten der einzelnen Komponenten verschoben sich nur gering, die Reihenfolge der Elution von der Säule veränderte sich in keinem Fall.

### 5.2.3 Versuche mit beladenen Kohlen

Weiterhin wurden in Anlehnung an die in Kapitel 5.1.6 beschriebenen Versuche Untersuchungen mit beladenen Kohlen vom Typ F300 durchgeführt. Diese Versuche sollten zeigen, ob sich für schlecht adsorbierbare Substanzen mit hohen *m/L*-Werten niedrigere Retentionszeiten im Vergleich zur Frischkohle ergeben. Die Versuchsbedingungen waren bei der Verwendung unterschiedlicher Kohlen in Bezug auf Füllmenge, Lösungsmittelgradienten und Temperatur identisch. Die resultierenden Peakformen waren auch bei der vorbeladenen Kohle symmetrisch, die Retentionszeiten reproduzierbar. Wie erwartet, verschob sich die Elutionsreihenfolge. Substanzen mit hohen *m/L*-Werten ergaben bei Verwendung der beladenen Kohle deutlich niedrigere Retentionszeiten. Zusammenfassend sind in Tabelle 5.12 die Retentionszeiten der untersuchten Substanzen für die beladene und für die frische Kohle gegenübergestellt.

Tabelle 5.12: Retentionszeiten der untersuchten Substanzen

<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeit in min</b>		<b>m/L</b>	<b>Adsorbierbarkeit</b>
	<b>beladene Kohle</b>	<b>Frischkohle</b>	<b>in mg/l</b>	
NTA	0,5	5,0	>1000	sehr schlecht
EDTA	0,5	12,0	>1000	sehr schlecht
DAG	8,5	14,5	>1000	sehr schlecht
Chloroform	-	17,0		
Desethylatrazin	22	19,3		
DAS	14	19,9	54	schlecht
Bromacil	20	20,0	15	sehr gut
SPS	12,4	20,5	67	schlecht
TCEP	18	20,5	0,6	sehr gut
Desisopropylatrazin	26,7	21,4		
				...

Tabelle 5.12 Fortsetzung: Retentionszeiten der untersuchten Substanzen

<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeit in min</b>		<b>m/L in mg/l</b>	<b>Adsorbierbarkeit</b>
	<b>beladene Kohle</b>	<b>Frischkohle</b>		
Trichlorethen	16,5	23,0	166	schlecht
Propazin	24,8	23,0		
TPPO	25,5	24,7	4,5	sehr gut
Atrazin	27,1	24,8		
Isoproturon	31,1	28,0	5,1	sehr gut
DPS	30,1	28,5		
Tetrachlorethen	17,7	29,0	41	mäßig
Carbamazepin	30,4	30,8	6,3	sehr gut
1,5-Naphthalindisulfonsäure	8,5	49,6	28	mäßig
3-Nitrobenzolsulfonsäure	12,6	49,6		
1-Naphthalinsulfonsäure	14	49,9	>1000	sehr schlecht
Bentazon	17,4	49,9	28	mäßig

Gut adsorbierbare Substanzen mit *m/L*-Werten unter 25 zeigen nur geringe Unterschiede in der Retentionszeit zwischen beladener und frischer Kohle. Hier zeigt sich, dass der Beladungszustand einer Kohle sich kaum auf die Entfernbarekeit auswirkt. Bei den Verbindungen die nach den *m/L*-Werten eine mäßige bis sehr schlechte Adsorbierbarkeit aufweisen, wird der Unterschied der Retentionszeiten mit steigenden *m/L*-Werten immer ausgeprägter. So verringert sich die Retentionszeit der 1-Naphthalinsulfonsäure an beladener Kohle um etwa 70 % gegenüber der Retentionszeit an einer Frischkohle. Die Elutionsreihenfolge an einer beladenen Kohle steht im Einklang mit der in Kap 5.1.8 vorgenommenen Einteilung der Adsorbierbarkeit nach den *m/L*-Werten. In Bild 5.21 ist für verschiedene Einzelstoffe der Kehrwert der Retentionszeit bei beladenen Kohlen gemeinsam mit dem *m/L*-Wert aufgetragen.

Es zeigt sich, dass Stoffe mit hohen *m/L*-Werten i.d.R. niedrige Retentionszeiten aufweisen. Ausnahmen bilden die 1-Naphthalinsulfonsäure und DAG. Möglicherweise überlagern hier andere Effekte (z.B. Ionenaustauschmechanismen) die Adsorption, die bei der Ermittlung einer Isotherme, und damit des *m/L*-wertes, keine wesentliche Rolle spielen. Ein Maß für das Adsorptionsverhalten kann auch über den Unterschied der Retentionszeiten von beladener zu unbeladener Kohle ausgedrückt werden. Schlecht



adsorbierbare Substanzen zeigen an einer beladenen Kohle eine deutlich verringerte Retentionszeit gegenüber einer Frischkohle.

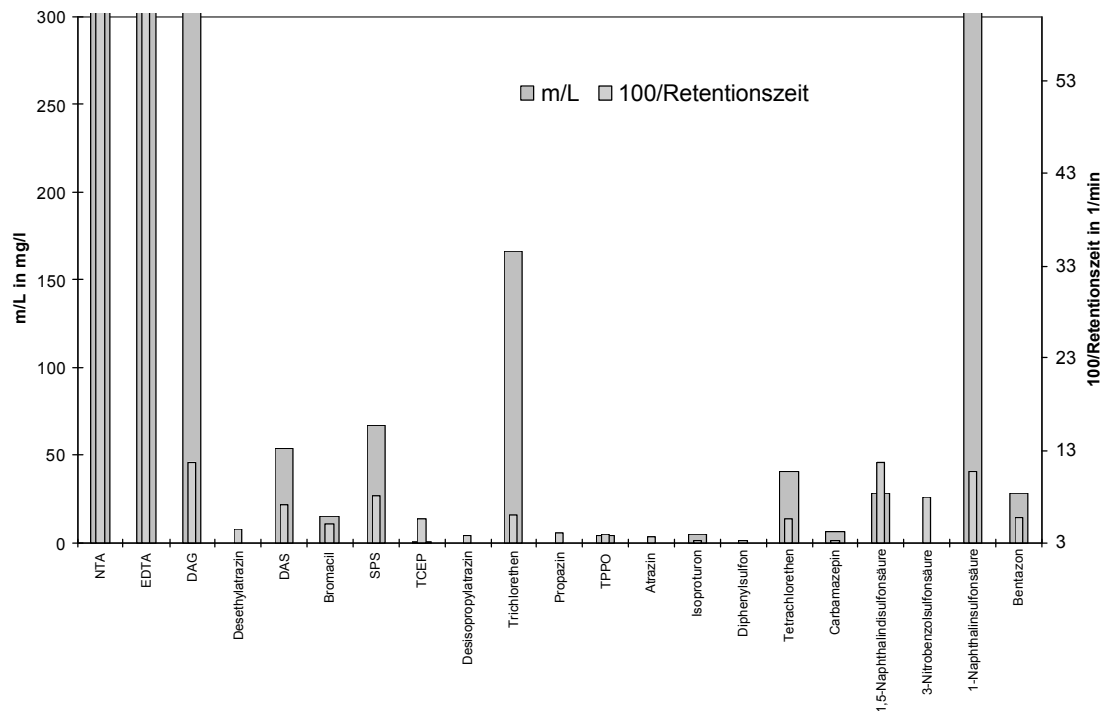


Bild 5.21: Quotient  $m/L$  und reziproke Retentionszeit einiger Stoffe

An den vorgenannten Beispielen konnte gezeigt werden, dass sich die Chromatographie an einer mit Aktivkohle gefüllten HPLC-Säule grundsätzlich zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften eines Stoffes eignet. Die Peakform ist ausreichend und die Retentionszeiten sind reproduzierbar. Auch zeigte sich, dass die relativen Retentionszeiten der Substanzen an beladenen Kohlen mit der in der Wasserwerkspraxis beobachteten Entfernbarekeit der Substanzen gut überein stimmen. Die Komplexbildner werden unter realen Bedingungen im Wasserwerk kaum, die LHKW mäßig und die übrigen Substanzen gut entfernt. Die aus Isothermendaten als Maß für die Adsorbierbarkeit ermittelten Quotienten  $m/L$  korrelieren mit den im Schnelltest ermittelten Retentionszeiten. Substanzen mit hohen  $m/L$ -Werten werden schneller von der Säule eluiert als solche mit kleineren  $m/L$ -Werten.

Vorteil dieser Methode ist die leichte Durchführbarkeit sowie die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Die Zeitersparnis gegenüber der herkömmlichen Methode zur Isothermenbestimmung liegt bei mindestens 80 %. Ein Nachteil der vorgestellten Methode liegt darin, dass sie zur Zeit nur für UV-aktive Substanzen angewendet werden kann. Andere HPLC-Detektoren erwiesen sich als nicht geeignet. Aussichtsreich erscheint die

Detektion über ein Massenspektrometer (LC/MS-Kopplung), das allerdings im Rahmen dieses Vorhabens nicht zur Verfügung stand.

### 5.3 Adsorptionsuntersuchungen mit einer Aktivkohlefilteranlage

#### 5.3.1 Aufbau der Aktivkohlefilteranlage und Durchführung der Versuche

Zusätzlich wurden Adsorptionsuntersuchungen mit einer bestehenden Aktivkohlefilteranlage durchgeführt. Die standardisierte Technikumsanlage (Bild 5.22) arbeitet nach dem Prinzip des Pulverkohle-Einlagerungsverfahrens (PACEF, powdered activated carbon embedding filtration). Durch die Verteilung von pulverförmiger Aktivkohle in einem Filterbett aus inertem gekörntem Material wird ein „Pulverkohlefilter“ erzeugt, bei dem pro Filterlauf nur geringe Aktivkohlemengen eingesetzt werden müssen. Entsprechend kurz ist die Laufzeit des Filters zwischen zwei Spülungen. Über die Erstellung von Durchbruchkurven lassen sich die Adsorbierbarkeit wichtiger Einzelstoffe, Einflußfaktoren auf die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge (z.B. Konzentrationsverhältnisse der Adsorptive, Temperatur, Kontaktzeit und Filtergeschwindigkeit) erfassen.

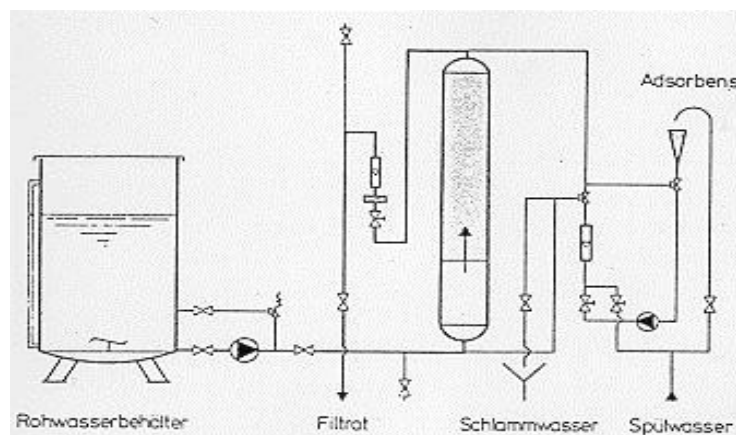


Bild 5.22: Aufbau und Prinzip der Aktivkohlefilteranlage

Der Filterinnendurchmesser beträgt 5 cm, die Filterschichthöhe 100 cm. Trägermaterial für die Aktivkohle sind Styroporkugeln mit einer Körnung von 1,0 – 1,8 mm. Als Aktivkohle kommt die auch im Wasserwerk benutzte Aktivkohle F 300 zum Einsatz, allerdings nicht als Kornkohle, sondern im aufgemahlene Zustand (0,020 - 0,045 mm Durchmesser). Die Einlagerungsmenge beträgt 1,0 g.

Versuche wurden mit 1000 l Trink- und Rohwasser des Wasserwerks Wiesbaden-Schierstein durchgeführt, als Rohwasser wird das Wasser nach Flockung und Schnell-sandfiltration bezeichnet. Dotiert wurde das Wasser mit Konzentrationen von 200 ng/l

und 2 µg/l ausgewählter Testsubstanzen entsprechend Kapitel 3 und zwei weiterer Pestizidwirkstoffe (2,4-D und MCPA). Die Lösungen wurden in 2 l Grundwasser ohne Lösungsvermittler angesetzt. Die Filterein- und -auslaufkonzentrationen wurden über einen Zeitraum von drei Tagen bestimmt und Durchbruchkurven erstellt. Dabei wurde das spezifische Volumen (spez. Volumen) gegen die relative Konzentration  $c/c_0$  aufgetragen.

### 5.3.2 Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Matrix

Atrazin wurde in einer Konzentration von 200 ng/l in Trink- und Rohwasser dotiert. Um ein  $c/c_0 = 0,4$  zu erreichen, mußte ein spezifisches Volumen von 1050 l/g dotiertes Trinkwasser bzw. 540 l dotiertes Rohwasser durchgesetzt werden (siehe Bild 5.23). Die Werte unterscheiden sich um den Faktor 2 und deuten darauf hin, dass das Durchbruchverhalten von der Matrix abhängig ist.

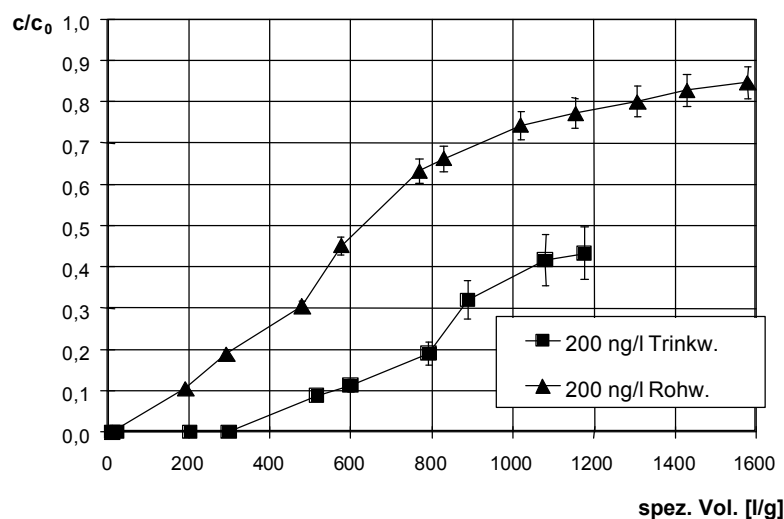


Bild 5.23: Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Matrix am Beispiel der Dotierung von Atrazin (200 ng/l in Trink- und Rohwasser)

### 5.3.3 Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Konzentration

Atrazin wurde in Konzentrationen von 200 ng/l und 2 µg/l in Rohwasser dotiert. Für ein  $c/c_0 = 0,5$  mußte ein spezifisches Volumen von 205 l/g des mit 2 µg/l dotierten Rohwasser bzw. 625 l des mit 200 ng/l dotierten Rohwassers durchgesetzt werden (siehe Bild 5.24). Diese Werte unterscheiden sich um den Faktor 3 und deuten darauf hin, dass das Durchbruchverhalten von der Konzentration abhängig ist.

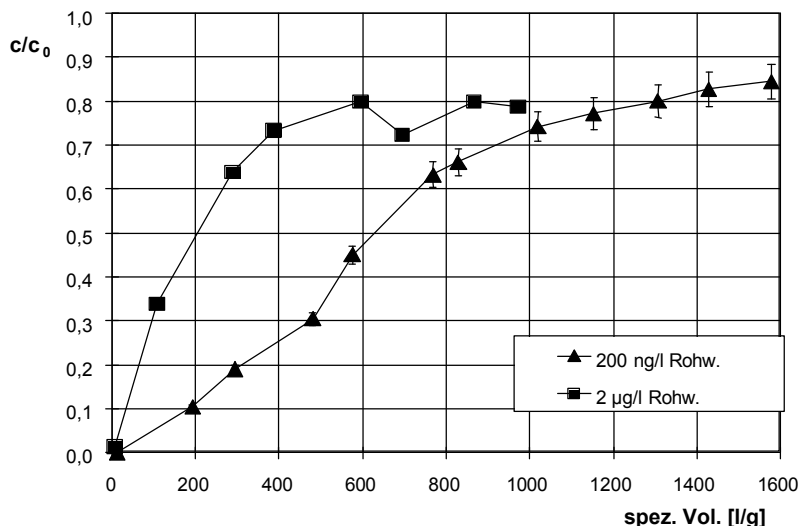


Bild 5.24: Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Konzentration am Beispiel der Dotierung von Atrazin (2 µg/l und 200 ng/l in Rohwasser)

### 5.3.4 Reproduzierbarkeit

Um in relativ kurzer Zeit eine Aussage über das Durchbruchverhalten von Einzelsubstanzen machen zu können, wurde in den folgenden Versuchen Rohwasser als Matrix und die Anfangskonzentration 2 µg/l eingesetzt. Die Reproduzierbarkeit der Anlage wurde durch eine dreifache Dotierung von SPS in Rohwasser überprüft (Bild 5.25). Die Versuche wurden direkt aufeinander folgend durchgeführt. Mit der ermittelten Standardabweichung von 15 % für  $c/c_0 = 0,5$  ist die Reproduzierbarkeit der Aktivkohlefilteranlage gesichert und eine vergleichende Beurteilung aller Durchbruchkurven möglich.

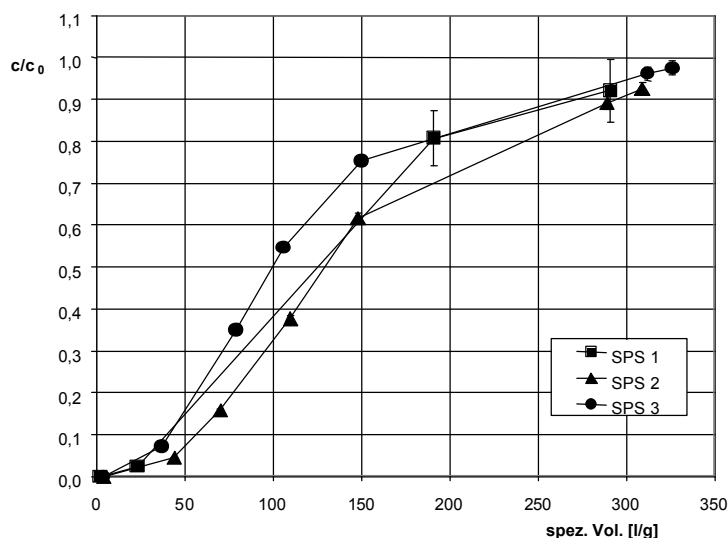


Bild 5.25: Bestimmung der Reproduzierbarkeit anhand einer Dreifachdotierung von SPS

**5.3.5 Einteilung der Einzelsubstanzen bezüglich ihrer Trinkwassergängigkeit**

In Bild 5.26 sind die Durchbruchkurven der Testsubstanzen mit Rohwasser als Matrix und einer Konzentration von 2 µg/l (EDTA: 3,3 µg/l) dargestellt.

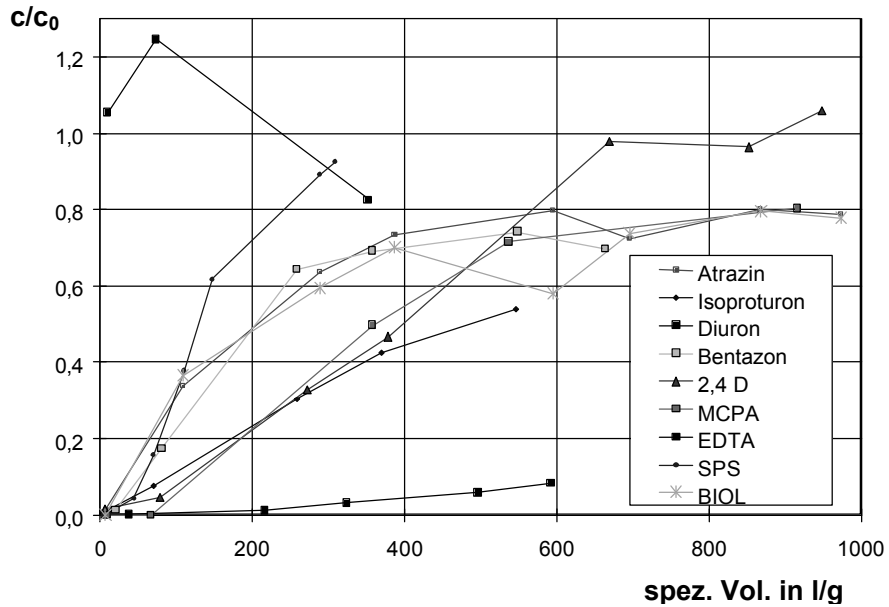


Bild 5.26: Verlauf der Durchbruchkurven der ausgewählten Testsubstanzen mit Rohwasser und einer Anfangskonzentration von 2 µg/l (EDTA: 3,3 µg/l)

Eine Aussage über die Trinkwassergängigkeit läßt sich schon nach 24 Stunden treffen. Substanzen, die nach 24 Stunden bzw. einem spezifischen Volumen von 288 l/g Kohle ein  $c/c_0 > 0,2$  erreichen, können als schlecht an Aktivkohle adsorbierbar und trinkwassergängig eingestuft werden. Wird kein  $c/c_0$  von 0,2 innerhalb des ersten Tages erreicht, ist die Substanz gut adsorbierbar und nicht trinkwassergängig. Danach wurde die in Tabelle 5.13 dargestellte Einteilung getroffen.

Tabelle 5.13: Einteilung der untersuchten Einzelverbindungen

<b>Einteilung</b>	<b>Substanz</b>
trinkwassergängig	EDTA
	SPS
	BIOLE
	Bentazon
	Atrazin
	2,4-D
	MCPA
	Isoproturon
nicht trinkwassergängig	Diuron

### 5.3.6 Vergleich von FREUNDLICH-Parametern und Durchbruchvolumina

Für die Einzelsubstanzen EDTA, Isoproturon und SPS wurden die spezifischen Volumina der Aktivkohlefilteranlage und der Adsorptionsisothermen verglichen. Die spezifischen Volumina der Adsorptionsisothermen wurden aus den in Kapitel 5.1.6 bestimmten K- und n-Werten übernommen. Die spezifischen Volumina der Aktivkohlefilteranlage wurden für ein  $c/c_0 = 0,5$  abgelesen. In Tabelle 5.14 ist die resultierende Aufstellung zu sehen.

Tabelle 5.14: Vergleich der spezifischen Volumina von Adsorptionsisothermen und Aktivkohlefilteranlage

Substanz	spez. Volumen der Aktivkohlefilteranlage in l/g	spez. Volumen der Adsorptionsisothermen in l/g
EDTA	0,85	< 0,001
Isoproturon	89	196
SPS	40	16

Trägt man die Werte gegeneinander auf, erhält man das in Bild 5.27 dargestellte Diagramm. Ein Vergleich der spezifischen Volumina von Aktivkohlefilteranlage und Adsorptionsisothermen ergab nur einen Korrelationskoeffizienten von  $r^2 = 0,93$ .

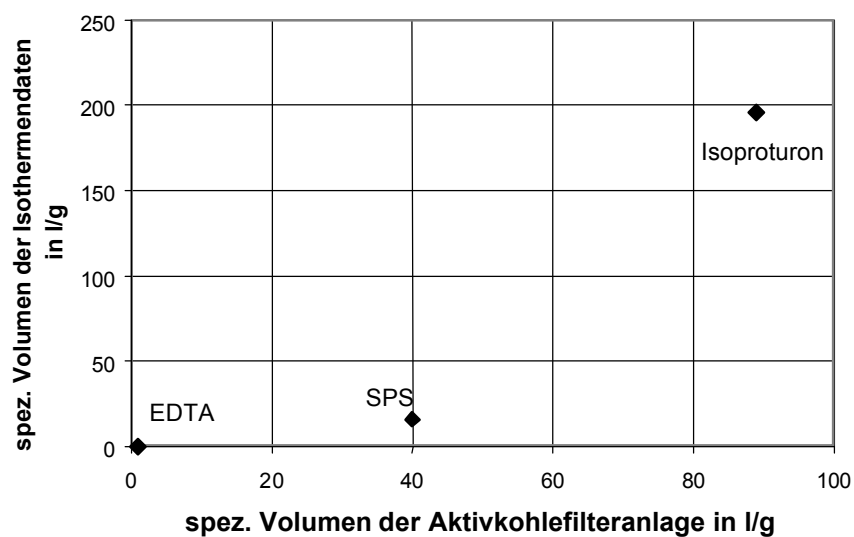


Bild 5.27: Vergleich der spez. Volumina von Aktivkohlefilteranlage und Adsorptionsisothermen

Vergleicht man die spez. Volumina für ein  $c/c_0 = 0,5$  der Aktivkohlefilteranlage mit den K-Werten der Adsorptionsisothermen für die Einzelsubstanzen Atrazin, EDTA und Isoproturon, erhält man die in Bild 5.28 dargestellte Korrelation, der Korrelationskoeffizient liegt bei  $r^2 = 0,97$ . Die spez. Volumina korrelieren demnach besser mit den K-Werten als mit den aus  $n$ - und K-Werten errechneten spez. Volumina. Allerdings kann keine abschließende Beurteilung vorgenommen werden, da die Korrelation nur anhand dreier Verbindungen durchgeführt wurde.

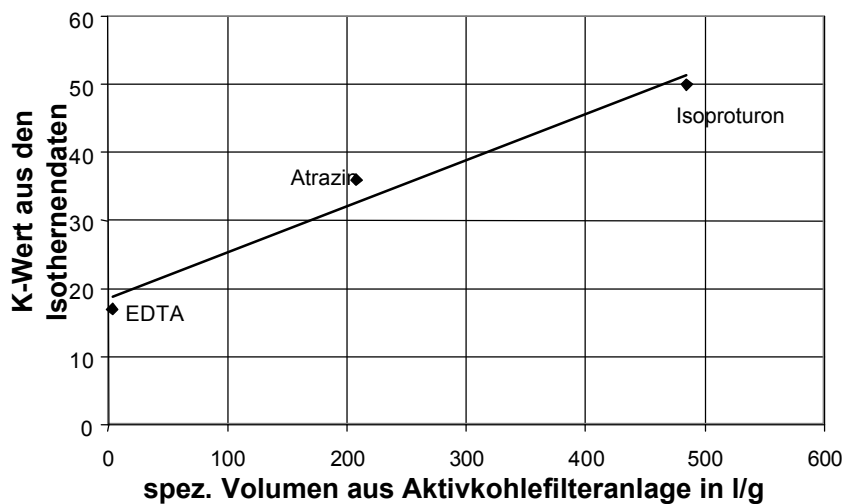


Bild 5.28: Korrelation der spez. Volumina für  $c/c_0 = 0,5$  der Aktivkohlefilteranlage mit den K-Werten aus Adsorptionsisothermen für die Einzelsubstanzen Atrazin, EDTA und Isoproturon

#### 5.4 Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Trinkwasserrelevanz von organischen Einzelstoffen wurde ein Adsorptionstest entwickelt, der auf der Bestimmung einer Adsorptionsisothermen basiert. Abweichend von den ermittelten Adsorptionsisothermen an Frischkohle zeigte sich eine weitaus bessere Differenzierungsmöglichkeit, wenn die Adsorptionsuntersuchungen an vorbeladenen Kohlen durchgeführt wurden. Gleichzeitig sind die erhaltenen Ergebnisse weitgehend unabhängig von der Art der Vorbeladung der Kohle. Es wurde eine Auswertemethode entwickelt, die unter Berücksichtigung der FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  die Beurteilung der Adsorbierbarkeit eines Einzelstoffes anhand eines einzigen Parameters, des Quotienten  $m/L$ , erlaubt. Anhand von  $m/L$  konnte eine Einteilung der untersuchten Einzelstoffe in verschiedene Klassen („sehr gut adsorbierbar“ bis „sehr schlecht adsorbierbar“) vorgenommen und damit die Trinkwasserrelevanz beurteilt werden.

Weiterhin wurden erste Versuche zur Entwicklung eines Schnelltest für die Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen durch Chromatographie an einer mit Aktivkohle befüllten HPLC-Säule durchgeführt. Die Methode konnte nur für solche Substanzen eingesetzt werden, die ein Chromophor im Molekül besitzen und daher der UV-Detektion zugänglich sind. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das Eluat der HPLC-Säulen in Fraktionen aufgefangen, die dann durch GC/MS auf nicht UV-detektierbare Verbindungen hin untersucht wurden. Auf diese Weise gelang es, das Retentionsverhalten von EDTA, NTA, DAG und weiteren Verbindungen auf Aktivkohle zu charakterisieren.

Versuche an einer Anlage, die nach dem Prinzip des Pulverkohle-Einlagerungsverfahrens (PACEF-Verfahren) arbeitet, zeigten eine weitere Alternative zur Charakterisierung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle. Eine Standardisierung der Methode ist allerdings – wie auch für den HPLC-Schnelltest – derzeit noch nicht möglich.



## 6 Begleitende Analytik

### 6.1 GC/MS-Screening

Mittels GC/MS-Screening wurde in allen Zu- und Ablaufproben der Industrietestfilter überprüft, ob die im Rahmen des ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens in den Industrieabwässern nachgewiesenen Stoffe weiterhin auftreten und ob neue Substanzen hinzu gekommen sind.

Bei diesen Untersuchungen konnten keine signifikanten Unterschiede zu den Ergebnissen des ersten ARW/VCI-Forschungsvorhabens festgestellt werden. Nach wie vor wurden TCEP, TPPO, die BIOL-Isomere sowie TCPA, SPS und 2,4-Dichlor-5-sulfamoylbenzoesäure in den Proben nachgewiesen. Tetramethylsuccinonitril konnte mittels Referenzsubstanz im Zu- und Ablauf eines Industrietestfilters mit 20 - 50 µg/l bestätigt werden.

Auffallend waren die Konzentrationsabnahmen solcher Substanzen, welche nicht mehr produziert oder nicht mehr während der Abwasserreinigung entstehen. Hierzu gehört im wesentlichen das SPS. Diese Substanz war 1998 nur noch sporadisch in geringen Konzentrationen im Zulauf eines Industrietestfilters zu finden. Im Ablauf waren die Konzentrationen, wohl aufgrund von Desorptionsprozessen vom Industrietestfilter, erhöht (Bild 6.1).

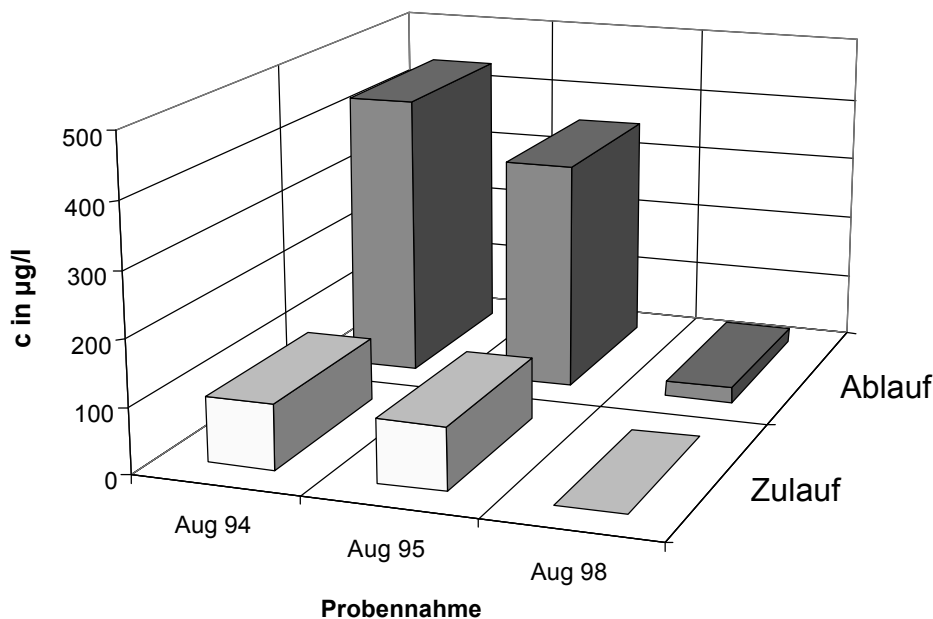


Bild 6.1: Konzentrationen von SPS in einem Industrietestfilter

## 6.2 LC/MS-Screening

Neben dem bereits gängigen GC/MS-Screening wurde in diesem Forschungsvorhaben verstärkt die LC/MS-Kopplung eingesetzt. Hierbei wurde ein LC-Electrospray-MS der Firma Perkin-Elmer Sciex (API 150) verwendet. Es erfolgte zunächst eine Optimierung der Geräteparameter (z.B. Orifice-Spannung, Positiv- und Negativ-Spannung) sowie der HPLC-Trennung und Anreicherung.

Mit der LC/MS-Kopplung konnten die Ergebnisse aus dem GC/MS-Screening bestätigt werden, wobei von Vorteil ist, dass die für die GC notwendige Derivatisierung entfällt. In Bild 6.2 ist beispielhaft das Totalionenchromatogramm (TIC) und das Massenspektrum der 2,4-Dichlorsulfamoylbenzoesäure dargestellt, die ebenfalls mit LC/MS nach HPLC-Trennung detektiert werden kann.

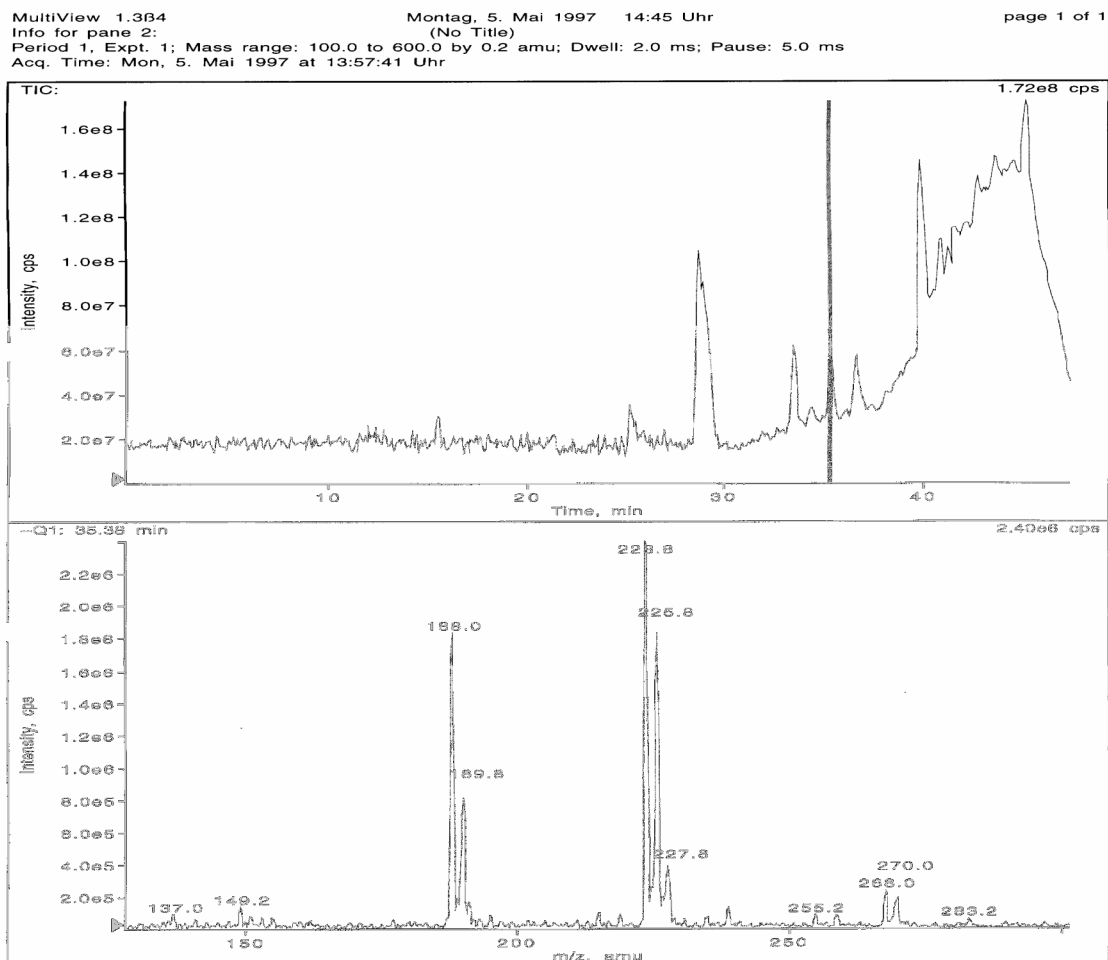


Bild 6.2: TIC einer Industrieabwasserprobe mit Massenspektrum der 2,4-Dichlorsulfamoylbenzoesäure

Zusätzlich wurden durch die Anwendung der LC/MS-Technik eine Reihe bisher noch unbekannter Substanzen erfaßt, wobei besonderes Augenmerk auf halogenierte Säuren gelegt wurde. Ein weiterer Vorteil der LC/MS-Technik ist die Möglichkeit des direkten Vergleiches von Rhein- und Abwasserproben ohne Derivatisierung. Es wurden dabei im Rhein eine Reihe von Substanzen gefunden, die aus den Abwasserproben bekannt waren. In Bild 6.3 ist beispielhaft das Auftreten von SPS zu sehen.

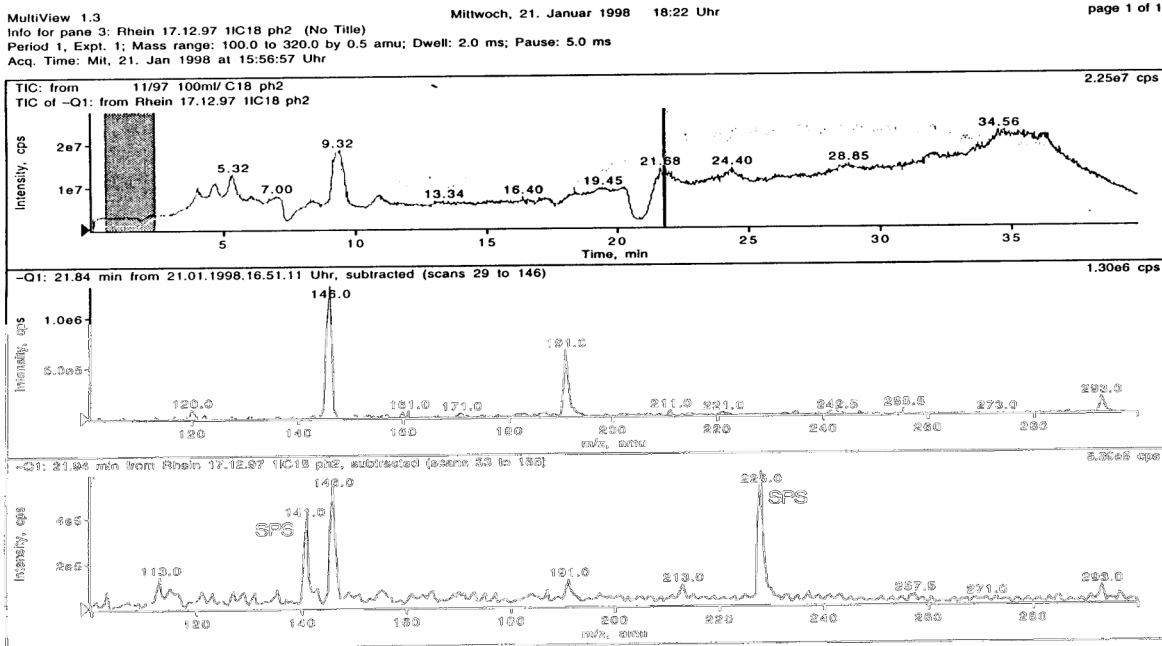


Bild 6.3: Überlagerung der TIC einer Rhein- und einer Industrieabwasserprobe (oberste Zeile) sowie die zugehörigen Massenspektren von SPS (mittlere Zeile: Industrieabwasser; untere Zeile: Rheinwasser)

Besonders interessant sind aber auch unbekannte Substanzen, die sowohl im Industrieabwasser als auch im Rhein gefunden werden und mittels Strukturaufklärung identifiziert werden können. Hierbei stößt man bei Anwendung der LC-Quadropol-MS schnell an die Grenzen aufgrund mangelnder Bibliotheksinformationen, welche bei der GC/MS sehr hilfreich sind. Um dennoch Vorschläge für Molekülstrukturen machen zu können, wurde die Electrospray-Time of Flight-Massenspektrometrie (ESI-TOF-MS) (Mariner, Fa. Perkin Elmer Sciex) nach HPLC-Trennung angewendet. Die erhaltenen Massenspektren zeichnen sich durch eine sehr genaue Massenbestimmung von bis zu 10 ppm aus und können zur Berechnung von Molekülsummenformeln herangezogen werden. In Kombination mit den weiteren Informationen aus dem Massenspektrum, wie z.B. der Anzahl der C-Atome oder dem Halogenierungsgrad und typischen Fragmentierungsreaktionen, wie z.B. der Abspaltung von Säuregruppen, können Strukturformeln abgeleitet werden. In Bild 6.4 sind stellvertretend die ESI-TOF-Massenspektren der 2,4-

Dichlorsulfamoylbenzoesäure in einer Industrieabwasserprobe nach HPLC-Trennung (Vergleich gemessenes und berechnetes Spektrum) dargestellt. Auf diese Art und Weise wurden eine ganze Reihe weiterer halogener Substanzen detektiert, welche jedoch in der Regel alle unbekannt waren.

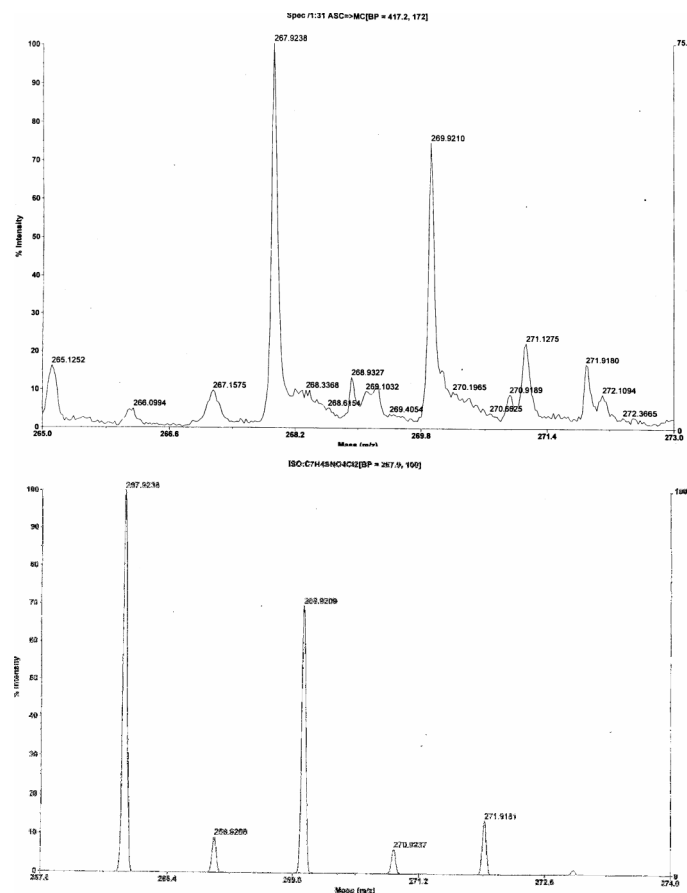


Bild 6.4: ESI-TOF-Massenspektrum einer Industrieabwasserprobe nach HPLC-Trennung: a) gemessenes Spektrum und b) berechnetes Massenspektrum der 2,4-Dichlorsulfamoylbenzoesäure (vgl. auch Bild 6.2)

### 6.3 Analytik abwasserrelevanter Einzelsubstanzen

#### 6.3.1 Bisethylisooctanolacton-Isomere

Die vier BIOL-Isomere, welche bereits in einem Industriekläranlagenablauf und in den einzelnen Stufen der Trinkwasseraufbereitung aus Rheinwasser qualitativ nachgewiesen worden sind [1], konnten mit Hilfe der semipräparativen HPLC aus dem Industrieabwasser isoliert und anschließend mittels GC/MS quantitativ bestimmt werden. Referenzsubstanzen sind im Handel nicht erhältlich, da es sich um Nebenprodukte der Butyr-aldehydsynthese handelt.

- Isolierung aus Industrieabwasser

100 ml Industrieabwasser und 35 g Natriumchlorid wurden zweimal mit 5 ml MTBE in einem speziellen Extraktionsgefäß bei 1200 – 1300 U min<sup>-1</sup> für 20 – 30 min extrahiert. Zur Phasentrennung wurde das Gefäß im Kühlschrank bei 5 °C für 45 – 60 Minuten gelagert. Anschließend wurde die organische Phase abgenommen. Insgesamt 700 ml Industrieabwasser wurde auf diese Weise extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Stickstoffstrom eingeengt. Dabei bildete sich eine ölige Phase.

Die erhaltene ölige Phase wurde in 20 % Methanol/80 % Milli-Q-Wasser (v/v) gelöst und in der mobilen HPLC-Phase (60 % Acetonitril/40 % Milli-Q-Wasser) aufgenommen. Die Trennungsbedingungen wurden mittels einer analytischen HPLC optimiert. Die vier BIOL-Isomere eluierten als ein Peak mit einer Retentionszeit von 6,5 Minuten. Eine bessere Auftrennung der Isomerenpeaks konnte auch durch Variation des HPLC-Eluenten und Austesten verschiedener Säulen nicht erreicht werden.

Anschließend wurden jeweils 100 µl des Gemisches mittels semipräparativer HPLC aufgetrennt. Dazu wurde die Fraktion zwischen 6 und 7 Minuten gesammelt. Die Entfernung des Acetonitrils aus den gesammelten Fraktionen fand mittels Rotationsverdampfer bei 40 °C und 300 mbar statt. Anschließend wurde der Extrakt bei – 23 °C in einem Rundkolben eingefroren, für 12 Stunden lyophilisiert, in Aceton gelöst, in ein 10 ml Vial überführt, im Stickstoffstrom zur Trockne eingeengt und ausgewogen. Die Bestimmung der Identität und Reinheit der isolierten BIOL-Isomere erfolgte im Scan-Modus mittels GC/MS.

- Reinheitsbestimmung

Die bei der Extraktion aus Industrieabwasser erhaltene ölige Phase und der MTBE-Extrakt enthielten die zu isolierenden BIOLE zu gleichen Anteilen. Die Massenspektren der vier BIOL-Isomere A – D sind identisch. Exemplarisch ist in Bild 6.5 das Massenspektrum von BIOL A abgebildet. Die Retentionszeiten betragen für BIOL A 17,8 Minuten, für BIOL B 18,4 Minuten, für BIOL C 18,6 Minuten und für BIOL D 19,3 Minuten. Das Fragmentierungsmuster führte zu der Annahme, dass es sich bei den Massenspektren der BIOLE A bis D um Stereoisomere des 2,4-Diethyl-3-n-propyl-d-valerolactons handelt [6]. In Bild 6.6 ist das GC/MS-Totalionenstromchromatogramm (TIC) der BIOL-Isomere vor und nach der semipräparativen HPLC-Isolierung abgebildet. Es wurde eine Aufreinigung der Isomere erreicht, jedoch wurde auch deutlich, dass nicht alle Störpeaks auf diese Weise abgetrennt werden konnten. Auffällig war, dass sich die Flächenverhältnisse der vier Isomere zueinander verändert hatten. Weitere Aufreinigungsversuche durch Umkristallisation und Destillation führten zu keiner Verbesserung.

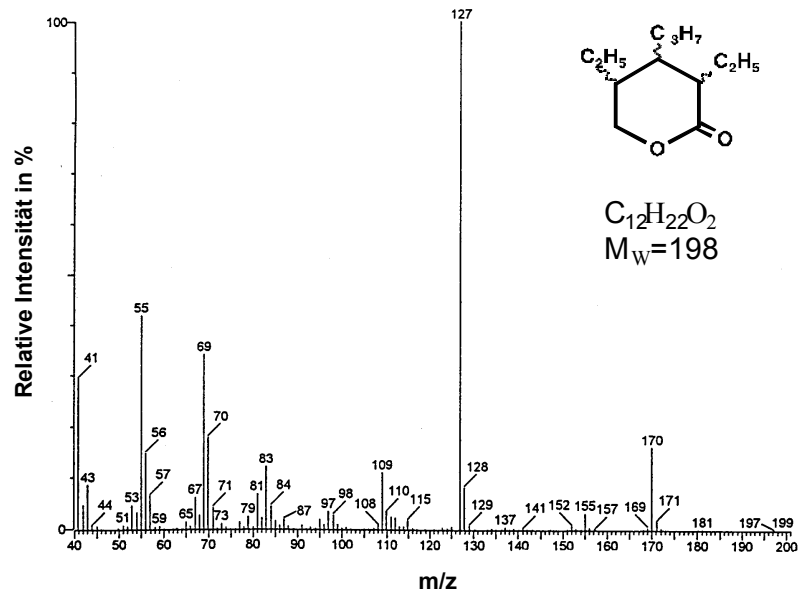


Bild 6.5: Massenspektrum von BIOL A

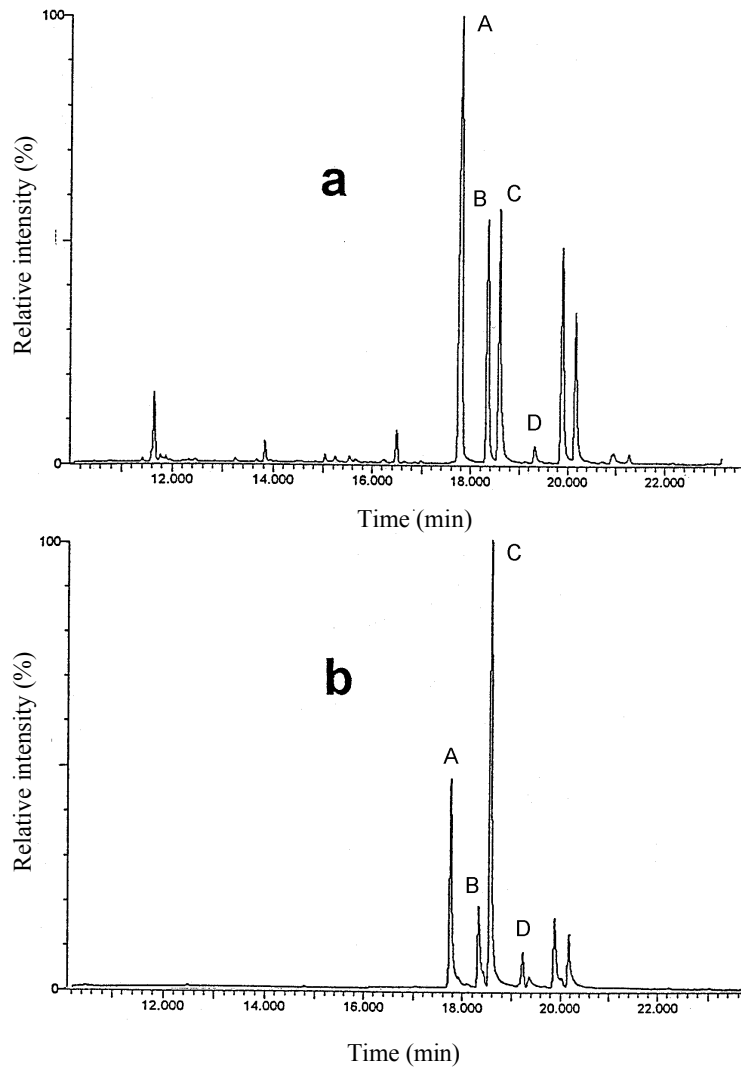


Bild 6.6: GC/MS-Chromatogramme (Totalionenstromchromatogramm; TIC) der BIOL-Isomere (a) vor und (b) nach der semipräparativen HPLC-Isolierung

Aus den 700 ml Industrieabwasser wurden 800 mg BIOL-Isomere erhalten, die als Referenzmaterial verwendet werden sollten. Da eine 100 %ige Reindarstellung mit den gegebenen Methoden nicht möglich war, wurde eine Reinheitsbestimmung der isolierten Substanz mittels GC/MS durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Dreifachbestimmung, die Messbedingungen waren konstant. Anschließend wurden die Peakflächen der einzelnen Isomere dividiert durch die Gesamtfläche aller Peaks im Chromatogramm. Der auf diese Weise bestimmte durchschnittliche Gehalt von BIOL A, B und C (BIOL-Summe) in der isolierten Substanz betrug 77 % (Mittelwert  $n = 3$ ). Die Verteilung der Isomere war 31 % BIOL A, 15 % BIOL B, 50 % BIOL C und 4 % BIOL D. Unter Einbeziehung von BIOL D ergab sich ein Reinheitsgrad von 80 %. Die Gehalte an BIOL D waren jedoch in Oberflächengewässerproben zu gering, sodass alle Quantifizierungen über die Summe der BIOLE A, B und C durchgeführt wurden.

Die Analytik der BIOL-Isomere wurde mittels Iontrap-GC/MS durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Summe der BIOLE A, B und C (BIOL-Summe). Quantifiziert wurde über das Ion  $m/z = 127$ . Für die BIOL-Summe lag die Wiederfindung bei  $42 \pm 4$  %, der Korrelationskoeffizient bei 0,999 und die Bestimmungsgrenze in Oberflächengewässern und Trinkwasser bei  $0,05 \mu\text{g/l}$ .

### **6.3.2 Identifizierung einer unbekanntes Cyano-Verbindung**

Im Rahmen des ersten ARW/VCI-Vorhabens wurden an den Testfilterzu- und -abläufen der beteiligten Industrieunternehmen regelmäßig GC/MS-Untersuchungen vorgenommen [1]. Bei einem Industriebetrieb wurde in allen Testfilterzu- und -abläufen eine charakteristische Gruppe von mehreren, teilweise überlagerten Peaks, deren Massenspektren einander sehr ähnlich waren, nachgewiesen. Die Massenspektren dieser offensichtlich isomeren Verbindungen waren in allen zur Verfügung stehenden Massenspektrenbibliotheken nicht enthalten. Das Molekulargewicht konnte mittels GC/MS und chemischer Ionisation zu  $210 \text{ g/mol}$  bestimmt werden. Aus dem Fragmentierungsmuster des Massenspektrums konnte abgeleitet werden, dass es sich wahrscheinlich um eine zyklische Verbindung mit einer geraden Anzahl von Stickstoffatomen handelte, die als Cyanogruppen vorliegen.

Aufgrund der Massenspektren wurde die in Bild 6.7 dargestellte Struktur vorgeschlagen. Das betreffende Industrieunternehmen konnte zur Herkunft und genauen Identität der Verbindungen keine Angaben machen. Da die Verbindungen ständig im Rhein auftreten und auch im Uferfiltrat nachgewiesen werden können, müssen sie als wasserwerksrelevant angesehen werden.

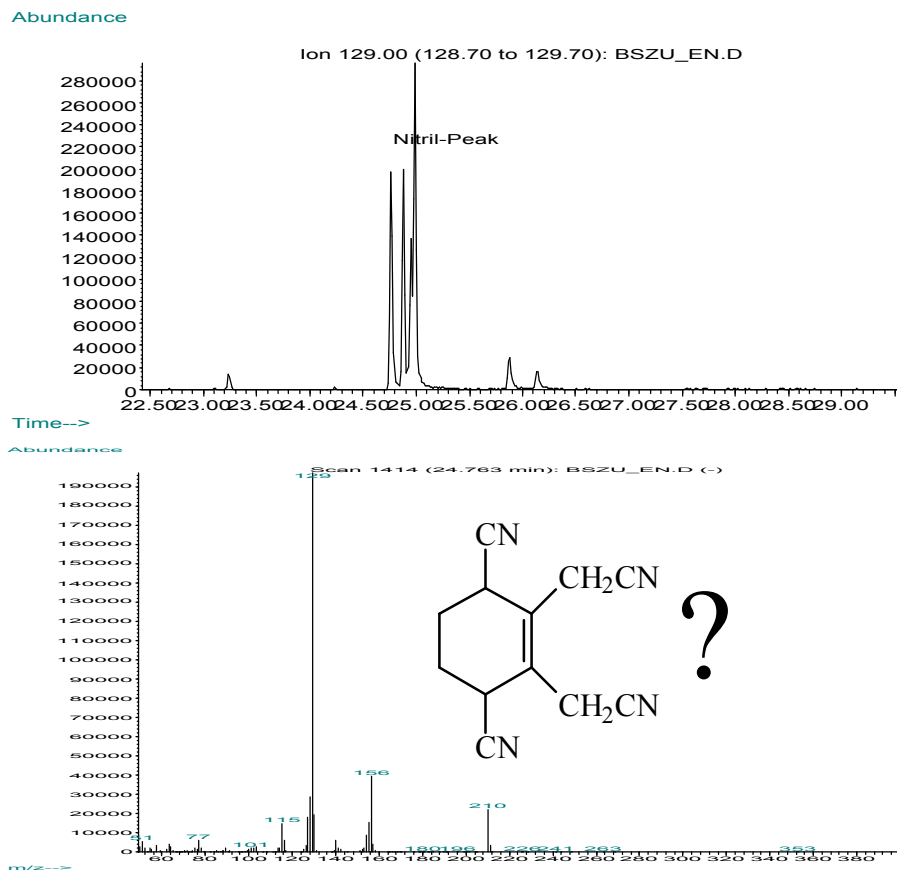


Bild 6.7: Chromatogramm (Massenspur  $m/z = 129$ ) und Massenspektrum der unbekanntes Verbindung

Einige Jahre später konnte in einem ganz anderen Zusammenhang nachgewiesen werden, dass diese Nitrile in genau demselben Peakmuster als Begleitstoffe in ABS-Kunststoffen (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) vorkommen. Nach Angaben des Unternehmens konnten die Strukturen der bislang unbekanntes Verbindungen zwischenzeitlich als Isomere des 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-(1-cyanoethyl)naphthalin aufgeklärt werden (siehe Bild 6.8). Das Massenspektrum steht mit diesem Strukturvorschlag in guter Übereinstimmung.

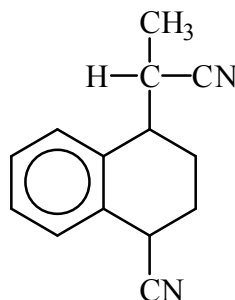


Bild 6.8: Struktur des 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-(1-cyanoethyl)naphthalins



Die Verbindung besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Ring und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Seitenkette. Dies erklärt das Auftreten verschiedener Isomere. Die Verbindung entsteht in der Tat als Nebenprodukt bei der Herstellung von ABS-Polymerisaten. Im ersten Schritt wird durch die Diels-Alder-Reaktion von Styrol und Acrylnitril ein Cyclohexenderivat gebildet, an das ein weiteres Molekül Acrylnitril angelagert wird.

Chemisch-physikalische oder toxikologische Daten liegen von dieser Substanz bislang nicht vor. In den Chemical Abstracts sind bisher vier Einträge verzeichnet, wobei es sich ausschließlich um technische Fragestellungen und Patente handelt. Bislang war es nicht möglich, die entsprechende Referenzsubstanz zu beschaffen, um die Konzentration der Substanz im Rhein und im Uferfiltrat zu bestimmen und Abbauprobieren an Testfiltern durchzuführen.

## 6.4 Vorkommen ausgewählter Substanzen in Rhein und Main

### 6.4.1 Bisethylisooctanolacton-Isomere

Die Verteilung der BIOL-Isomere im Rhein bei Wiesbaden entsprach ungefähr der Zusammensetzung des isolierten BIOL-Gemisches und damit dem Verhältnis der Isomere im Industrieabwasser. Das Verhältnis der einzelnen BIOL-Isomere hatte sich seit der Abwassereinleitung in den Rhein nicht wesentlich geändert. Hieraus kann gefolgert werden, dass im Rheinwasser keine isomerspezifischen Abbauprobieren, sondern lediglich Verdünnungen stattfinden (siehe Bild 6.9).

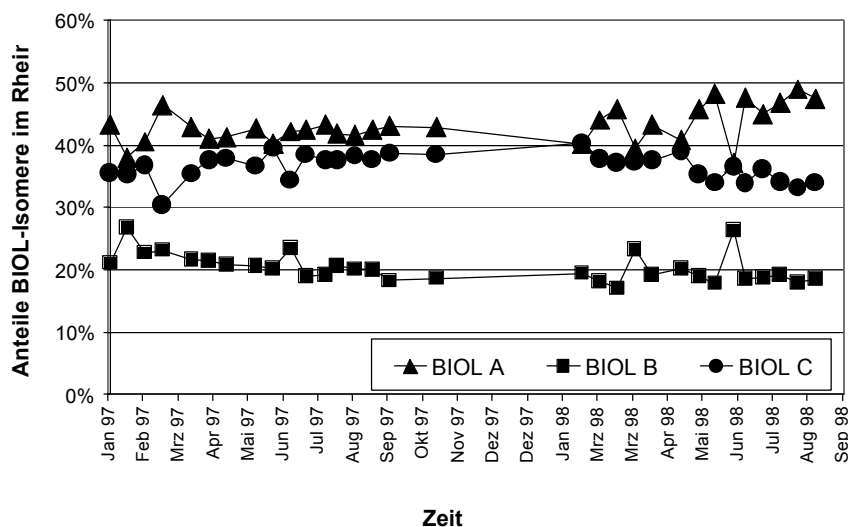


Bild 6.9: Anteile der BIOL-Isomere A bis C im Rhein bei Wiesbaden über einen Zeitraum von 2 Jahren

Der Konzentrationsverlauf der BIOL-Summe während der Trinkwasseraufbereitung im Wasserwerk Wiesbaden-Schierstein ist in Bild 6.10 dargestellt. Die Gesamtkonzentration der BIOLE im Rhein bei Wiesbaden lag im untersuchten Zeitraum (Juni bis September 1998) bei durchschnittlich  $1,6 \mu\text{g/l}$ . Nach der Aktivkohlefiltration war die BIOL-Summe im Durchschnitt auf  $0,08 \mu\text{g/l}$  reduziert, was einer Entfernung von 95 % entspricht. Während der anschließenden Bodenpassage bleibt die Konzentration in etwa konstant, während sich das Verhältnis der Isomere untereinander verändert. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse aus den Abbaueversuchen der BIOL-Isomeren auf den Testfiltern unterstützt (siehe Kapitel 4.4.6). BIOL C wird dort schneller abgebaut als BIOL A.

Nach der Langsamsandfiltration und Desinfektion liegen die BIOL-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g/l}$ . Da das Wasser bis zu sechs Wochen im Boden verbleibt, liegen keine korrespondierenden Proben vor. Trotzdem können die Befunde verallgemeinert werden, da die Messungen von Stichproben über einen Zeitraum von drei Monaten ausgewertet wurden.

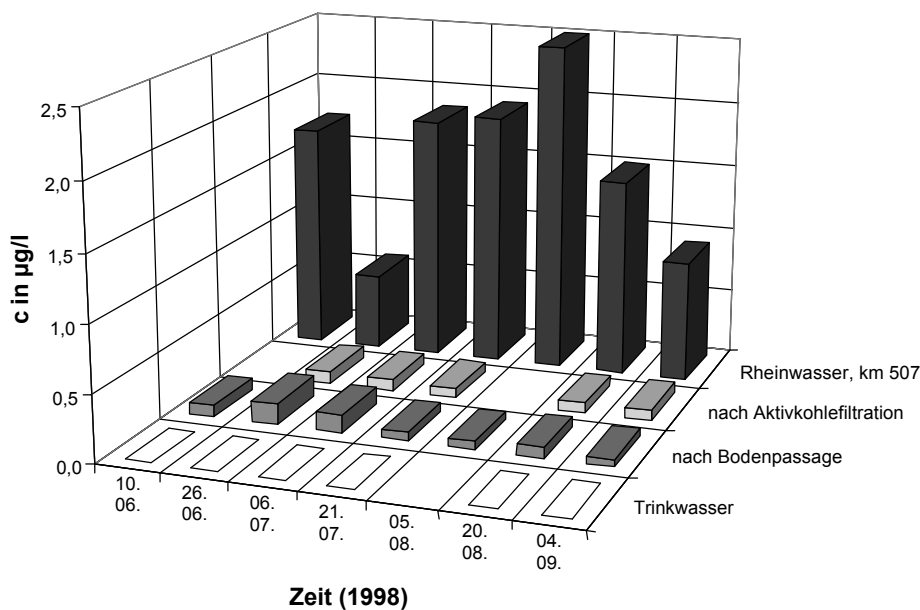


Bild 6.10: Konzentrationsverlauf der BIOL-Isomerensumme (BIOL A – C) während der Trinkwasseraufbereitung (weiße Flächen = keine BIOL-Isomere nachweisbar)

#### 6.4.2 Phenylsulfonamide

Positiv hat sich die Produktionseinstellung des HPS-Betriebes als Produzent der Vorläufer-Substanz von SPS und BPS auch auf deren Konzentrationen im Main ausgewirkt.

Die SPS-Konzentration im Main stieg noch 1994 einleitungsbedingt von ca. 1 auf 9  $\mu\text{g/l}$  an (Bild 6.12), während im Dezember 1998 die SPS-Konzentration im gesamten Mainverlauf bei nur etwa 0,1  $\mu\text{g/l}$  lag (siehe Bilder 6.11 und 6.12).

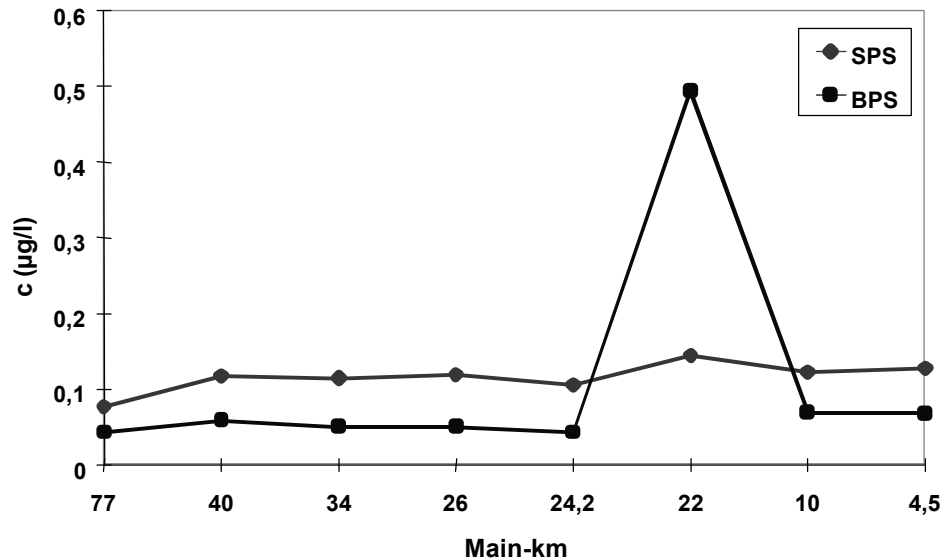


Bild 6.11: SPS und BPS im Main in der fließenden Welle (Probenahme 09.-11.12.1998; Main-km 24,2 befindet sich am rechten Ufer)

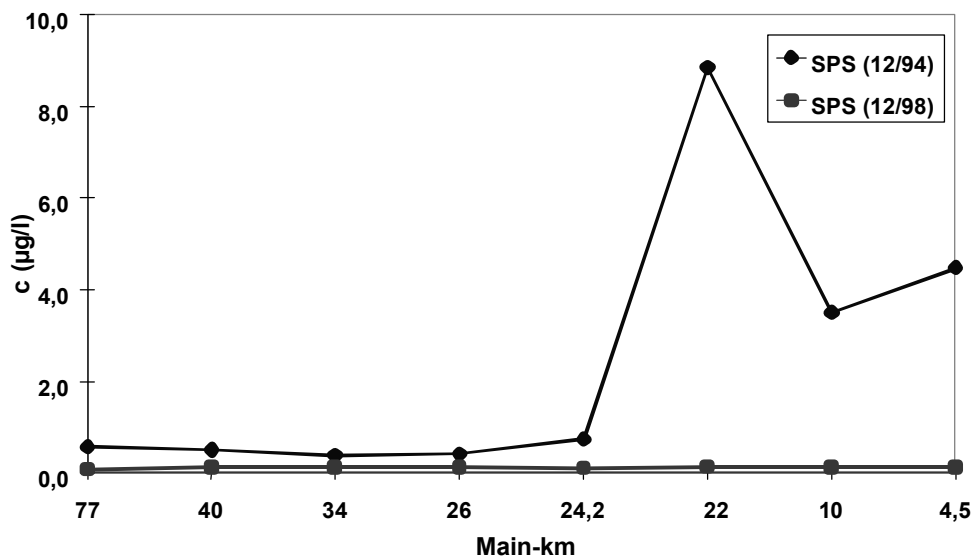


Bild 6.12: Vergleich SPS im Main (12/94 und 12/98) in der fließenden Welle (Main-km 24,2 befindet sich am rechten Ufer)

Seit Beginn der regelmäßigen Messungen auf SPS konnte dieses stabile Abbauprodukt des Korrosionsschutzmittels HPS in Rheinwasserproben häufig nachgewiesen werden. In Bild 6.13 ist der zeitliche Verlauf der SPS-Konzentration im Rhein bei Köln von August 1995 bis Dezember 1999 dargestellt.

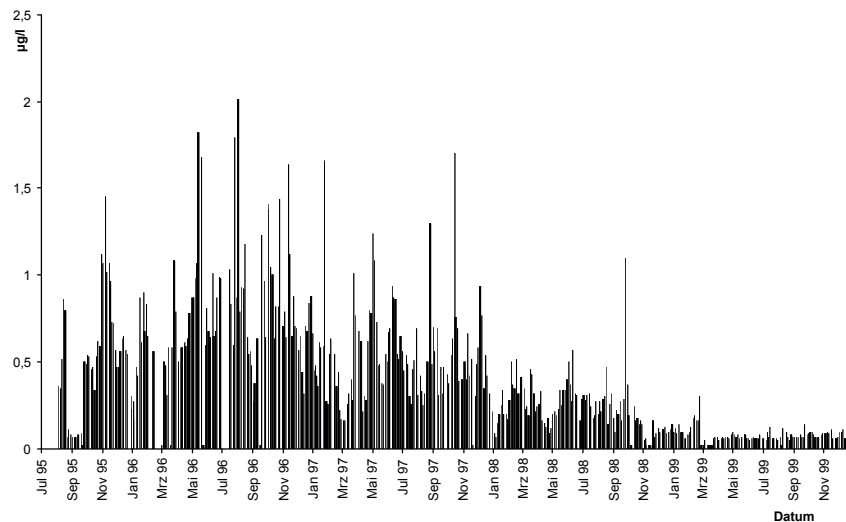


Bild 6.13: SPS im Rhein bei Köln (Stichproben) von Juli 1995 bis Dezember 1999

Die mittlere Belastung lag 1996 bei etwa 0,8 µg/l und reduzierte sich in den Jahren 1997 bis 1999 auf unter 0,1 µg/l. Diese Entwicklung ist eine Folge der Produktionseinstellung von HPS in einem Industrieunternehmen im Jahre 1997.

#### 6.4.3 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-(1-cyanoethyl)naphthalin

4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-(1-cyanoethyl)naphthalin („Dinitril“) kann nach Anreicherung der neutralen Wasserprobe über RP-C18-Phasen in nahezu jeder Rheinwasserprobe unterhalb des einleitenden Industrieunternehmens nachgewiesen werden. In Bild 6.14 ist exemplarisch das Chromatogramm der Massenspur  $m/z = 129$  dargestellt.

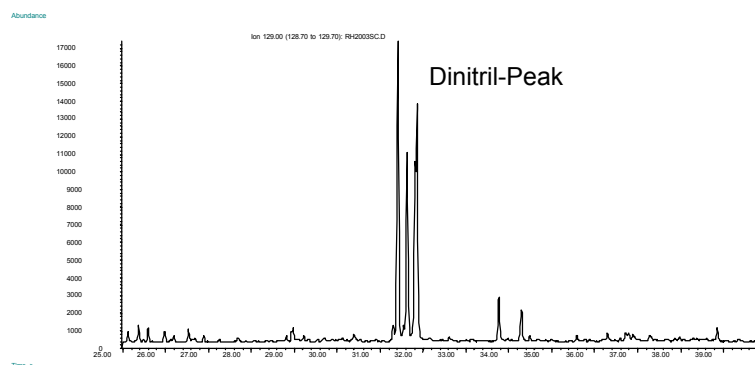


Bild 6.14: Chromatogramm ( $m/z = 129$ ) einer Rheinwasserprobe vom 20.03.2000

Anhand der Peakgröße des Dinitrils in den Chromatogrammen kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration im Rhein über 1 µg/l beträgt. Auch im Uferfiltrat kann die Substanz noch deutlich nachgewiesen werden, wobei sich eine abgeschätzte Konzentration von über 0,1 µg/l ergibt (Bild 6.15).

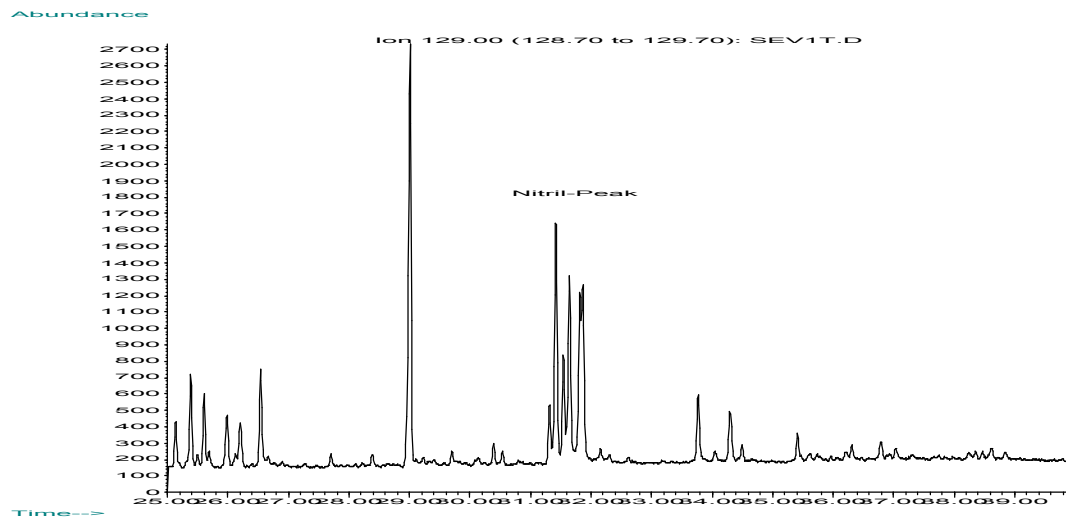


Bild 6.15: Chromatogramm der Massenspur  $m/z = 129$  einer Uferfiltratprobe

#### 6.4.4 Triphenylphosphinoxid

Nachdem TPPO im Laufe des ersten Vorhabens im Testfilterzulauf eines Unternehmens in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte, wurde die Substanz im Rhein stichprobenartig mittels HPLC untersucht und quantifiziert. In Bild 6.16 sind die Messwerte für TPPO im Rhein bei Köln seit Beginn der regelmäßigen Messungen im April 1993 dargestellt.

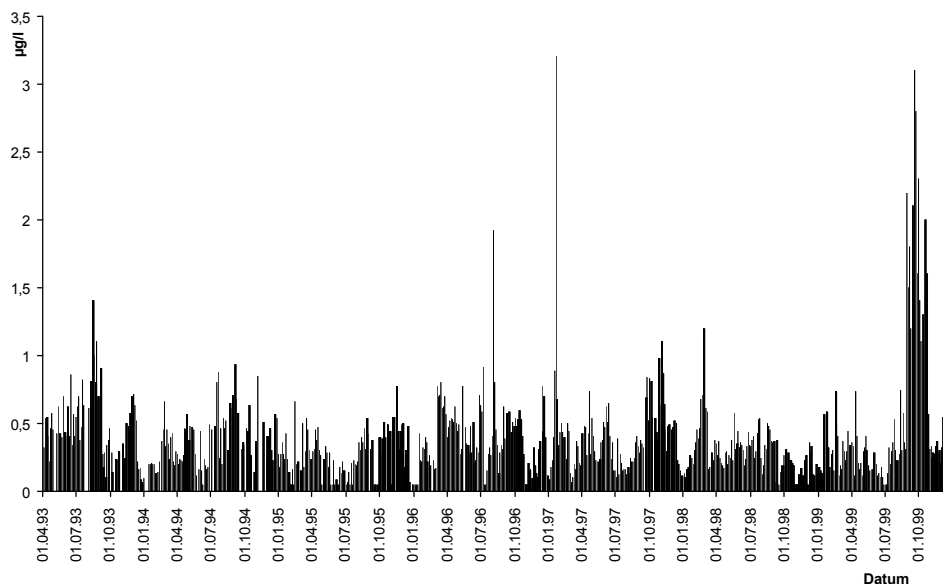


Bild 6.16: TPPO im Rhein bei Köln vom 01.04.1993 bis 31.12.1999

Der TPPO-Gehalt im Rhein bei Köln liegt relativ konstant im Mittel bei etwa  $0,4 \mu\text{g/l}$ . Ein Rückgang der Belastung deutet sich nicht an. Auffallend sind die erhöhten Konzentrationen im August 1996, Januar 1997 und im September/Oktober 1999.

#### 6.4.5 *Tris(2-chlorethylphosphat) und Tris(2-chlorpropylphosphat)*

Die Konzentration an TCEP im Rhein bei Köln betrug in der Regel weniger als 0,1 µg/l und stieg nur vereinzelt auf über 3 µg/l an. Auffallend ist, dass die im Zeitraum 1995 bis 1996 gemessenen Konzentrationen in den Folgejahren nicht erreicht wurden (siehe Bild 6.17). Vermutlich hat eine Substitution des als Weichmacher und Flammschutzmittel eingesetzten TCEP durch andere Produkte stattgefunden. Die Annahme, dass TCEP durch TCPH ersetzt wurde, kann durch die in Bild 6.18 dargestellten Analyseergebnisse jedoch nicht bestätigt werden.

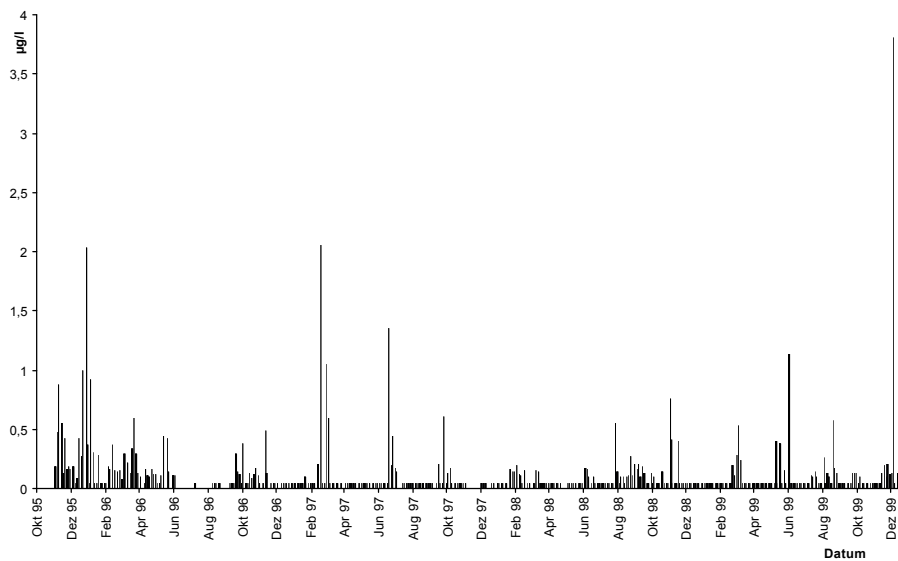


Bild 6.17: TCEP im Rhein bei Köln (Stichproben)

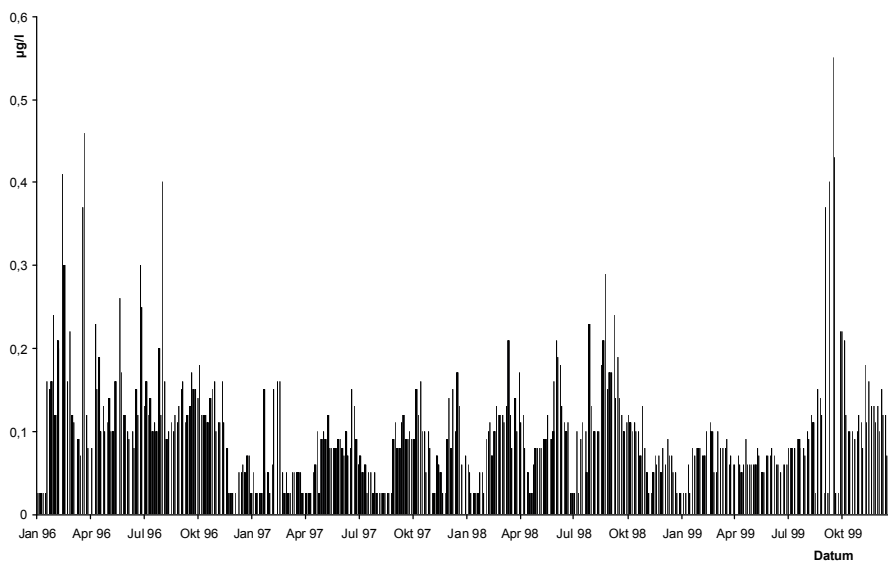


Bild 6.18: TCPH im Rhein bei Köln (Stichproben)

Im Gegensatz zu TCEP weisen die gemessenen Konzentrationen des TCPD einen relativ konstanten Verlauf auf, was auf diffuse Einleitungen zurückzuführen ist. Zu beachten ist hierbei, dass die angegebene Konzentration des aus drei Einzulisomeren bestehenden TCPD den Gesamtgehalt an dem von der Industrie zur Verfügung gestellten Produktes darstellt. Zur Zeit sind die Einzulisomere nicht im Handel erhältlich.

#### 6.4.6 Synthetische organische Komplexbildner

Die Belastung des Rheins bei Köln mit dem organischen Komplexbildner EDTA ist seit 1995 nur leicht gesunken und lag im Mittel bei 7 bis 10 µg/l. EDTA wird weder durch die Uferpassage noch durch Aktivkohle entfernt und ist im Gegensatz zum mikrobiell leicht abbaubaren NTA als trinkwasserrelevant einzustufen. Die Bilder 6.19 und 6.22 zeigen die Konzentrationen an EDTA und NTA von 1995 bis 1999 im Rhein bei Köln.

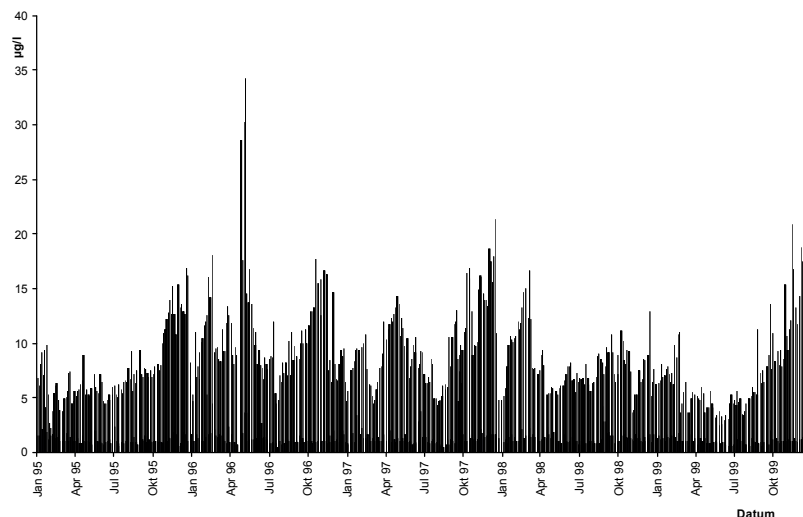


Bild 6.19: EDTA im Rhein bei Köln (Stichproben)

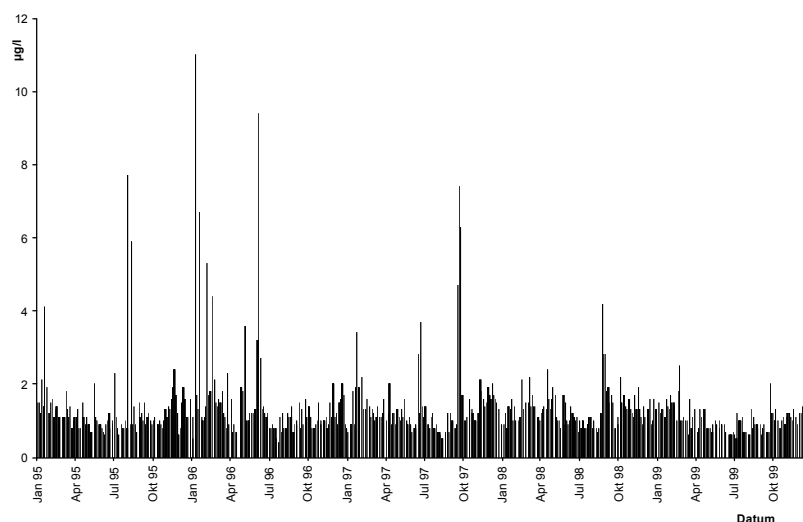


Bild 6.20: NTA im Rhein bei Köln (Stichproben)

Der Komplexbildner ADA wurde erstmals 1995 im Testfilterzulauf eines Unternehmens nachgewiesen. Im Rhein bei Köln liegen die Befunde in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,7 µg/l (Bild 6.21). Vereinzelt aufgetretene höhere Konzentrationen sind wahrscheinlich auf einen Chargenbetrieb bei der Produktion dieses Stoffes zurückzuführen.

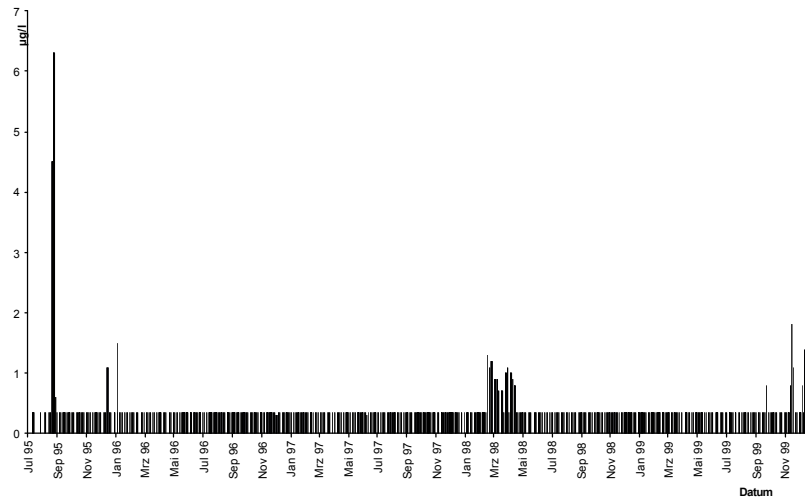


Bild 6.21: ADA im Rhein bei Köln von 07/95 bis 12/99 (Stichproben)

#### 6.4.7 Tetramethylsuccinonitril

Tetramethylsuccinonitril (Tetramethylbernsteinsäurenitril, TMSN) ist in der Kunststoffindustrie ein Nebenprodukt radikalischer Kettenpolymerisationsreaktionen, bei denen Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Radikalstarter verwendet wird. AIBN wird darüber hinaus in der Schaumstoffindustrie als Blähmittel, d.h. als porenbildendes Treibmittel, eingesetzt, das unter dem Einfluß von Wärme oder Katalysatoren Stickstoffgas abspaltet. Infolge der nachgewiesenen Toxizität von AIBN und seines Zerfallsprodukts TMSN wird AIBN allerdings nur noch beschränkt eingesetzt.

TMSN wurde im ersten ARW/VCI-Forschungsvorhaben als abwasserrelevant eingestuft, da es regelmäßig im Abwasser eines Industrieunternehmens nachgewiesen werden konnte. Auch bei den GC/MS-Screenings im Rahmen des zweiten Vorhabens (siehe Kapitel 6.1) wurde TMSN regelmäßig im Abwasser eines Industrieunternehmens gefunden. In Bild 6.22 ist der Konzentrationsverlauf von TMSN im Main bei Bischofsheim in den Jahren 1998 und 1999 dargestellt. Man erkennt, dass TMSN an dieser Messstelle nahezu ständig nachweisbar war und die maximalen Konzentrationen bis zu 3 µg/l betragen. Im Rhein war TMSN dagegen in den Jahren 1998 und 1999 nicht nachweisbar.



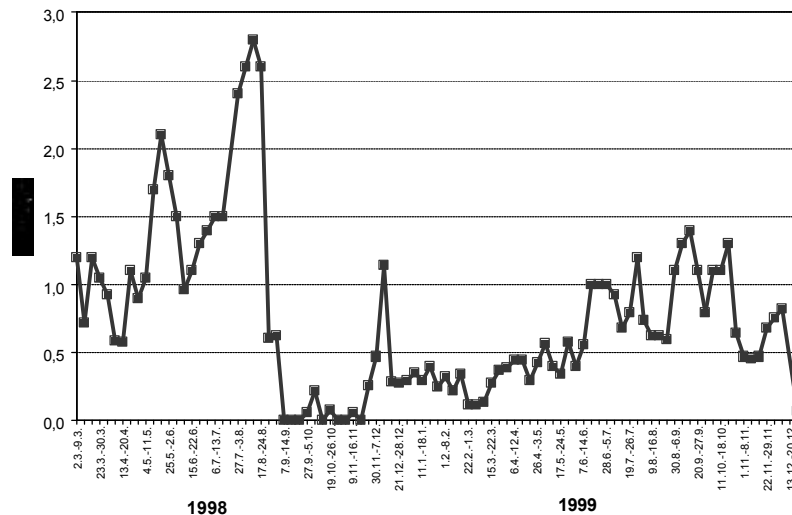


Bild 6.22: TMSN im Main bei Bischofsheim (Wochenmischproben)

## 6.5 Zusammenfassung

Es wurden zusätzliche analytische Untersuchungen in den Industrieabwässern und im Rhein mittels GC/MS- und LC/MS-Kopplung durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Verbindungen, die bereits im ersten ARW/VCI-Forschungsvorhaben nachgewiesen wurden, noch immer auftreten, wobei die Konzentrationen für Verbindungen wie TPPO und EDTA im Rhein nahezu unverändert sind. Im Falle von SPS, dem Metaboliten eines Korrosionsschutzmittels, hat die Produktionseinstellung zu einem starken Rückgang der Einleitungen und nachfolgend zu einer Reduzierung der Gewässerbelastungen geführt. Es wurden allerdings auch eine Reihe bislang unbekannter Verbindungen identifiziert und in den Industrieabwässern und im Rhein nachgewiesen, wie die BIOL-Isomere oder eine Dinitril-Verbindung.

## 7 Stoffbeurteilungen mit den neuen Testsystemen

Das Abbauverhalten in standardisierten Testfiltern erlaubt zusammen mit den Ergebnissen des Adsorptionstests an beladenen Kohlen eine Klassifizierung von Substanzen hinsichtlich ihrer Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz. In Tabelle 7.1 sind die Daten zur mikrobiellen Abbaubarkeit und Adsorbierbarkeit ausgewählter Einzelsubstanzen zusammengestellt und entsprechend bewertet.

Tabelle 7.1: Beurteilung ausgewählter Einzelsubstanzen hinsichtlich ihrer Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz

<b>Substanz</b>	<b>Abbaubarkeit Zeit für 50 %igen Abbau in Tagen</b>	<b>Adsorbierbarkeit m/L in mg/l</b>	<b>Beurteilung</b>
ADA	> 25	> 1000	T
NTA	4	> 1000	-
EDTA	> 25	> 1000	T
DTPA	> 25	> 1000	T
DAS	> 25	54	T
HPS	1,5	n.b.	-*
SPS	> 25	67	T
1,5-Naphthalindisulfonsäure	> 25	28	W
1-Naphthalinsulfonsäure	4	> 1000	-
Nitrobenzol	7	14	-
TCEP	> 25	0,6	W
TCPP	> 25	0,3	W
TPPO	> 25	41	W
Bentazon	> 25	28	W
Bromacil	> 25	15	W
Isoproturon	11	5,1	-
Carbamazepin	> 25	6,3	W
2-Ethylhexansäure	1,5	n.b.	-
Urotropin	> 25	> 1000	T

T: trinkwasserrelevant

W: wasserwerksrelevant

-: nicht trinkwasser- und nicht wasserwerksrelevant

\*: trinkwasserrelevanter Metabolit

n.b.: nicht bestimmt

Als Maß für die Abbaubarkeit ist die Zeit in Tagen angegeben, bei der die Konzentration der Testsubstanz auf die Hälfte des Anfangswertes zurückgegangen ist („Halbwertszeit“). Wird ein Stoff während der Versuchsdauer von 25 Tagen nicht abgebaut, so muss er grundsätzlich als wasserwerksrelevant bewertet werden. Über die Frage, ob er auch trinkwasserrelevant ist, entscheidet dann die Adsorbierbarkeit.

Die Adsorbierbarkeit wird in der Tabelle durch den Quotienten  $m/L$  (siehe Kapitel 5.1.3) beschrieben. Schlecht adsorbierbare Substanzen weisen  $m/L$ -Werte über 200 mg/l auf, gut adsorbierbare Substanzen  $m/L$ -Werte von weniger als 25 mg/l. Stoffe mit  $m/L$ -Werten zwischen 25 und 200 mg/l können als mäßig adsorbierbar bezeichnet werden.

Aus den Daten für die Abbaubarkeit und Adsorbierbarkeit wurden die in Tabelle 7.1 angegebenen Bewertungen abgeleitet. So sind die organischen Komplexbildner ADA, EDTA und DTPA aufgrund ihrer schlechten mikrobiellen Abbaubarkeit und ihrer schlechten Adsorbierbarkeit als trinkwasserrelevant zu bewerten, während das gut abbaubare NTA nicht wasserwerks- und damit auch nicht trinkwasserrelevant ist. Urotropin ist nicht abbaubar und nicht adsorbierbar und daher trinkwasserrelevant. Auch DAS und SPS mußten aufgrund ihrer schlechten Adsorbierbarkeit bei gleichzeitig schlechter mikrobieller Abbaubarkeit als trinkwasserrelevant eingestuft werden. Als wasserwerksrelevant erwiesen sich die organischen Phosphorverbindungen TCEP, TCPP und TPPO, die Pflanzenschutzmittel Bentazon und Bromacil, der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin und die aromatische Sulfonsäure 1,5-NDS. Diese Substanzen sind schlecht abbaubar, wiesen jedoch eine ausreichende Adsorbierbarkeit auf. 2-Ethylhexansäure wird im Testfilter sehr schnell abgebaut und ist daher nicht trinkwasser- und wasserwerksrelevant. Für solche Substanzen kann auf eine Bestimmung der Adsorbierbarkeit verzichtet werden. Ein schneller Primärabbau ist allerdings nicht in allen Fällen hinreichend, um die Relevanz einer Verbindung vollständig zu beurteilen. Dies zeigt sich sehr deutlich am Beispiel von HPS, dessen Abbau zu dem stabilen und trinkwasserrelevanten Metaboliten SPS führt.

Die mit den neuen Testsystemen vorgenommenen Stoffbewertungen stehen in gutem Einklang mit den Erkenntnissen, die über das Verhalten dieser Stoffe bei der Uferfiltration und Aufbereitung mit Aktivkohlefiltern vorliegen. So kann beispielsweise das trinkwasserrelevante EDTA häufig in Trinkwässern nachgewiesen werden. Die wasserwerksrelevanten Stoffe TCEP, TPPO oder auch Carbamazepin finden sich in einigen Uferfiltraten wieder. Mit dem neu entwickelten Testsystem steht damit ein wertvolles Instrument zur Bewertung von Stoffen im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Wasseraufbereitung zur Verfügung.

## **8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

Es wurde ein standardisierter Miniaturtestfilter für biologische Abbautests entwickelt, der speziell in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen einzusetzen ist. Mit der Wahl inerter Siranglaskugeln als Filtermaterial konnten Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, die bei Aktivkohlefiltern den mikrobiellen Abbau überlagerten, ausgeschlossen werden. Mit den Miniaturtestfiltern ist es nunmehr möglich, Stoffe auf ihre Wasserwerksrelevanz hin zu prüfen. Wasserwerksrelevant sind Stoffe, die bis in die Brunnen der Wasserwerke gelangen können, weil sie während der Bodenpassage nicht abgebaut werden. Dies gilt für einen Einzelstoff dann als erfüllt, wenn seine Konzentration im Testfilter nach 25 Tagen um nicht mehr als 50 % reduziert wurde, seine Halbwertszeit also mehr als 25 Tage beträgt. Eine weitergehende Differenzierung der mikrobiellen Abbaubarkeit war nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens und bedarf zukünftiger Praxiserfahrungen.

Das Abbauverhalten einer Substanz nach Mehrfachdotierung und bei Verwendung von unterschiedlichen Wässern deutet auf die Entwicklung adaptierter Organismen in den Testfiltern hin oder signalisiert die Existenz von Minimumfaktoren, die mikrobielles Wachstum unterbinden, wie z.B. Nährstoffmangel. Dieses im Verlauf der Untersuchungen sehr deutlich gewordene Phänomen in niedrigen, umweltrelevanten Konzentrationsbereichen bedarf noch eingehender Studien, die im Rahmen des jetzt abgeschlossenen Forschungsvorhabens nicht möglich waren. Auf keinen Fall darf daraus jedoch abgeleitet werden, dass eine Belastung im Spurenbereich für die aquatische Umwelt erwünscht wäre. Eine tiefergehende Untersuchung der beobachteten Effekte könnte zur Klärung der offenen Fragen bezüglich Fließgewässern und der Uferfiltration beitragen, darüber hinaus aber auch für die Abwasserklärtechnik nützliche Impulse geben.

Zur Bestimmung der Trinkwasserrelevanz war zusätzlich ein Adsorptionstest zu entwickeln. Abweichend von den ermittelten Adsorptionsisothermen an Frischkohle zeigte sich eine weitaus bessere Differenzierungsmöglichkeit, wenn die Adsorptionsuntersuchungen an vorbeladenen Kohlen durchgeführt wurden. Gleichzeitig sind die erhaltenen Ergebnisse weitgehend unabhängig von der Art der Vorbeladung der Kohle. Es wurde eine Auswertemethode entwickelt, die unter Berücksichtigung der FREUNDLICH-Parameter  $n$  und  $K$  die Beurteilung der Adsorbierbarkeit eines Einzelstoffes anhand eines einzigen Parameters, des Quotienten  $m/L$ , erlaubt. Anhand von  $m/L$  konnte eine Einteilung der untersuchten Einzelstoffe in verschiedene Klassen („sehr gut adsorbierbar“ bis „schlecht adsorbierbar“) vorgenommen und damit die Trinkwasserrelevanz beurteilt werden.

Weiterhin wurden erste Versuche zur Entwicklung eines Schnelltests für die Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen durch Chromatographie an einer mit Aktivkohle befüllten HPLC-Säule durchgeführt. Die Methode konnte nur für solche Substanzen eingesetzt werden, die ein Chromophor im Molekül besitzen und daher der UV-Detektion zugänglich sind. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das Eluat der HPLC-Säulen in Fraktionen aufgefangen, die dann durch GC/MS auf nicht UV-detektierbare Verbindungen hin untersucht wurden. Auf diese Weise gelang es, das Retentionsverhalten von EDTA, NTA, DAG und weiteren Verbindungen auf Aktivkohle zu charakterisieren.

Mit Hilfe analytischer Untersuchungen in den Industrieabwässern und im Rhein konnte gezeigt werden, dass Verbindungen, die bereits im ersten ARW/VCI-Forschungsvorhaben nachgewiesen wurden, noch immer auftreten, wobei die Konzentrationen für Verbindungen wie TPPO oder EDTA im Rhein nahezu unverändert sind. Im Falle von SPS, dem Metaboliten eines Korrosionsschutzmittels, hat die Produktionseinstellung zu einem starken Rückgang der Einleitungen und nachfolgend zu einer Reduzierung der Gewässerbelastungen geführt. Es wurden allerdings auch eine Reihe bislang unbekannter Verbindungen identifiziert und in den Industrieabwässern und im Rhein nachgewiesen, wie die BIOL-Isomere oder eine Dinitril-Verbindung. Für diese Verbindungen liegen keine Informationen zu Toxizität oder ihrem Verhalten in der Umwelt vor, sodass eine Beurteilung der analytischen Befunde nur bedingt möglich ist.

Das entwickelte System aus Testfilter- und Adsorptionsuntersuchungen ermöglicht die Beurteilung eines Stoffes hinsichtlich seiner Wasserwerks- und seiner Trinkwasserrelevanz. Voraussetzung ist, dass die zu beurteilenden Stoffe auch in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen analytisch erfassbar sind und dass sie bekannt sind.

Die Identifizierung trinkwasserrelevanter Einzelstoffe in Abwässern kann der Industrie helfen, Prioritäten bei der Behandlung von Abwässern und firmenspezifischen Reduktionsmassnahmen zu setzen.

Mit den Miniaturtestfiltern gelang die konsequente Weiterentwicklung der SONTHEIMERschen Industrietestfilter, die in Kläranlagenabläufen wasserwerks- und trinkwasserrelevante Anteile der organischen Wasserinhaltsstoffe anhand von Summenparametern erfassten. Nunmehr bieten die neuen Testfilter die Möglichkeit, die Trinkwasserrelevanz auch für Einzelstoffe bestimmen zu können. Damit ist das vorrangige Ziel der Rheinwasserwerke in erreichbare Nähe gerückt, nämlich vorsorglich feststellen zu können, welche Stoffe für die Trinkwasserversorgung relevant sein können.

## Zitierte Literatur

- [1] *Lindner, K., Knepper, Th. P., Karrenbrock, F., Rörden, O., Brauch, H.-J., Lange, F. Th., Sacher, F.:*  
Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein.  
IAWR-Rheinthemen **1**, 1996
- [2] *Sontheimer, H., Völker, E.:*  
Charakterisierung von Abwassereinleitungen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung.  
Veröffentlichungen des Bereichs und Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe **31** (1987)
- [3] *Sontheimer, H., Haltrich, W.:*  
Untersuchungen zur Beurteilung der Qualität biologisch gereinigter Abwässer.  
Vom Wasser **53**, 121-132 (1979)
- [4] *Völker, E.:*  
Entwicklung und Anwendung einer Methode zur Charakterisierung von Abwassereinleitungen in Fließgewässern aus der Sicht der Trinkwasserversorgung.  
Dissertation Universität Karlsruhe (1987)
- [5] *Lichter, I.:*  
Charakterisierung von Biofilmen auf verschiedenen Trägermaterialien von Labortestfiltersystemen.  
Diplomarbeit am Institut für Mikrobiologie und Weinforschung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1998)
- [6] *Knepper, Th. P., Weber, L., Lange, F. Th., de Groot, B.:*  
Untersuchungen zum Austritt von 3-Nitrobenzolsulfonsäure bei der BASF AG in den Rhein.  
Jahresbericht 1998 der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. **55**, 143-154 (1999)
- [7] Jahresberichte der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR)
- [8] Jahresberichte der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW)
- [9] *Knepper, Th. P., Müller, J., Wulff, T., Maes, A.:*  
Unknown bisethyl-i-octanol lacton isomers from industrial waste water: isolation, identification and occurrence in surface water.  
J. Chrom. A, im Druck

## Weitere verwendete Literatur

- *Lindner, K., Karrenbrock, F., Knepper, Th. P., Sacher, F.:*  
Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen – Kurzfassung des 1. Zwischenberichts zum ARW/VCI-Forschungsvorhaben.  
Jahresbericht 1998 der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. **55**, 53-68 (1999)
- *Karrenbrock, F., Knepper, Th. P., Sacher, F., Lindner, K.:*  
Entwicklung eines standardisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen.  
Vom Wasser **92**, 361-371 (1999)
- *Knepper, Th. P., Kirschhöfer, F., Lichter, I., Maes, A., Wilken, R.-D.:*  
Metabolism studies of phenylsulfonamides relevant for water works.  
Environ. Sci. Technol. **33**, 945-950 (1999)
- *Knepper, Th. P., Sacher, F., Lange, F. Th., Brauch, H.-J., Karrenbrock, F., Roerden, O., Lindner, K.:*  
Detection of polar organic substances relevant for drinking water.  
Waste Management **19** (2), 77-99 (1999)
- *Sacher, F., Lenz, S., Brauch, H.-J.:*  
Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride.  
J. Chromatogr. A **764**, 85-93 (1997)
- *Pietsch, J., Schmidt, W., Sacher, F., Brauch, H.-J., Worch, E.:*  
Flüssigchromatographische Bestimmung von polaren organischen Stickstoffverbindungen und deren Verhalten im Prozess der Trinkwasseraufbereitung.  
Vom Wasser **88**, 119-135 (1997)
- *Sacher, F., Lochow, E., Brauch, H.-J.:*  
Synthetische organische Komplexbildner - Analytik und Vorkommen in Oberflächenwässern.  
Vom Wasser **90**, 31-41 (1998)
- *Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S.:*  
Activated Carbon for water Treatment.  
DVGW-Forschungsstelle Karlsruhe (1988)

**Abkürzungsverzeichnis**

ADA	β-Alanindiessigsäure
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ARW	Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.
BIOL	Bisethylisooctanollacton
BPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)-ε-aminobuttersäure
CTC	5-Cyano-2,3-ditolyltetrazoliumchlorid
DAD	Dioden-Array-Detektor
DAG	Diacetonketogulonsäure
DAPI	4,6-Diamidino-2-phenylindoldihydrochlorid
DAS	Diaceton-L-sorbose
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
2,4-DP	2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure (Dichlorprop)
DPS	Diphenylsulfon
DTPA	Diethyltrinitrilopentaacetat
EDTA	Ethylendinitrilotetraessigsäure
FDA	Fluoresceindiacetat
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
HPLC	Flüssigkeitschromatographie
HPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)-ε-aminohexansäure
IPU	Isoproturon
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie
LHKW	leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
MCPA	4-Chlor-o-tolyloxyessigsäure
MPS	N-Methylphenylsulfonamid
MTBE	Methyl-tertiär-butylether



...

MUF	Methylumbelliferyl
3-NBS	3-Nitrobenzolsulfonsäure
NTA	Nitrilotriessigsäure
PACEF	Pulverkohle-Einlagerungsverfahren
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PCR	Polymer-Ketten-Reaktion (polymer chain reaction)
PTFE	Pertetrafluorethylen
SAK(254 nm)	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
SPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)glycin
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPA	Tetrachlorphthalsäure
T CPP	Tris(2-chlorpropyl)phosphat
TIC	Totalionenstromchromatogramm
TMSN	Tetramethylsuccinonitril
TPPO	Triphenylphosphinoxid
VCI	Verband der Chemischen Industrie