

Diplomarbeit

Grundlagen einer großtechnischen Bemessung zur Entfernung von Spurenstoffen mittels granulierter Aktivkohle

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
unter der Leitung von

Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Norbert Kreuzinger

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jörg Krampe

E 226

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Katharina Ballach

1328295

Im Schetterling 5, 76599 Weisenbach, Deutschland

Wien, am 11. September 2015

Kurzfassung

Die hier vorliegende Masterthesis beschäftigt sich mit den Eigenschaften von Aktivkohle zur Entfernung von organischen Spurenstoffen im Kläranlagenablauf. Dabei liegt das Augenmerk darauf, Erkenntnisse, die das Ergebnis der durchgeführten Laborversuche sind, auf eine Großanlage zu projizieren.

Es wird das Adsorptionsverhalten verschiedener organischer Spurenstoffe untersucht und dessen Einfluss auf die Auslegung einer Großanlage bewertet. Bei den gewählten Spurenstoffen handelt es sich um Östrogene und pharmazeutische Wirkstoffe. Des Weiteren werden drei verschiedene Messmethoden (LC-MS-MS-, UV-VIS- und die EEM-Messmethode) zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens miteinander verglichen und deren kontinuierlicher Einsatz in einer Großanlage erörtert. Darüber hinaus wird das Durchbruchverhalten von Spurenstoffen in Aktivkohledruckfiltern durch Schnellversuche (RSSCT-Rapid Small Scale Column Test) ermittelt und die Vergleichbarkeit dieser Versuche mit der Großanlage untersucht. Zusätzlich wird die Problematik von Nebenreaktionen bei der Aktivkohleadsorption - wie die Reduktion von Nitrat zu Nitrit-, herausgearbeitet.

Es hat sich gezeigt, dass eine der untersuchten Methoden (EEM) zur kontinuierlichen Messung des Kläranlagenablaufs ein hohes Potenzial zur Kontrolle der Entfernungsraten aufweist und diese Methode in weiterer Folge detaillierter bearbeitet werden soll. Ferner ergaben die Schnellversuche, dass das Durchbruchverhalten auf eine Großanlage durchaus übertragen werden kann und eine Adsorption der getesteten Östrogene keine Schwierigkeiten für einen Aktivkohledruckfilter bereitet.

Schlagwörter: Adsorption, Aktivkohle, Sexualhormone, organische Spurenstoffe, Freundlich-Isothermen, RSSCT, Durchbruchkurven

Abstract

This master thesis concentrates on the behavior of granulated activated carbon to remove organic trace pollutants from a wastewater treatment plant. The results from laboratory tests should be applied on a large-scale plant.

It will examine the adsorptive capacity of organic trace pollutants to value this influent to design a large-scale plant. The organic trace pollutants are estrogens and other micropollutants. Furthermore there are three different methods of measurement (LC-MS-MS-, UV-VIS- and EEM-measuring method), which will be compared with each other. Afterward a discussion of their use for the large-scale plant will take place. In addition it will determine the curve of breakthrough from an activated carbon filter by using RSSCTs (Rapid Small Scale Column Tests) and their results will be compared to a large-scale plant. The problems with side reactions from nitrate to nitrite in an activated carbon filter will be highlighted too.

The experiments showed that one of the measuring methods is useful to control a removal rate of an active carbon filter continuously. The RSSCTs indicated that the breakthrough from a large-scale plant conforms to the small column tests and the adsorption of estrogens worked without problems, therefore an activated carbon filter should remove estrogens easily.

Keywords: adsorption, activated carbon, sexual hormones, organic trace pollutants, Freundlich-Isotherm, RSSCT, breakthrough curves

I. Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	- 3 -
Abstract	- 4 -
I. Inhaltsverzeichnis	- 5 -
II. Abkürzungsverzeichnis	- 7 -
1 Einleitung	- 9 -
2 Zielsetzung und Fragestellung	- 11 -
3 Grundlagen	- 13 -
3.1 Adsorption	- 13 -
3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht	- 14 -
3.1.2 Isotherme eines Einzelstoffes	- 16 -
3.2 Aktivkohle	- 20 -
4 Material und Methoden	- 24 -
4.1 Verwendete Aktivkohle	- 24 -
4.1.1 Granulierte Aktivkohle	- 24 -
4.1.2 Pulveraktivkohle	- 24 -
4.2 Spurenstoffe	- 25 -
4.2.1 Östrogene	- 25 -
4.2.2 Spurenstoff-Mixtur	- 26 -
4.3 Nitrat	- 27 -
4.4 Bestimmung der Isothermen	- 29 -
4.4.1 Becherglasversuche	- 29 -
4.5 Bemessung durch Isothermen	- 32 -
4.6 Ermittlung von Durchbruchskurven	- 33 -
4.6.1 Filtersäulenversuche	- 34 -
4.7 Analytische Verfahren	- 38 -
4.7.1 UV-VIS-Messverfahren	- 38 -
4.7.2 3D-Fluoreszenzspektroskopie (EEM)	- 40 -
4.7.3 LC-MS-MS-Analyse	- 41 -

5	Ergebnisse	- 44 -
5.1	Ergebnisse der Versuchsreihe mit Östrogene	- 44 -
5.1.1	Vergleich der Messmethoden an den Östrogenen.....	- 44 -
5.1.2	Einbetten in Adsorptionsmatrix.....	- 53 -
5.2	Ergebnisse der Versuchsreihe mit der Spurenstoff-Mixtur	- 55 -
5.2.1	Vergleich der Messmethoden an der Spurenstoff-Mixtur	- 59 -
5.2.2	Durchbruchskurve der Filtersäulen.....	- 64 -
5.3	Versuche Nitrat	- 70 -
6	Diskussion.....	- 72 -
6.1	Diskussion zu der Versuchsreihe mit Östrogene	- 72 -
6.1.1	Diskussion zum Vergleich der Messmethoden	- 72 -
6.1.2	Diskussion zur Einbettung in die Adsorptionsmatrix	- 78 -
6.2	Diskussion zu den Versuchen mit der Spurenstoff-Mixtur.....	- 79 -
6.2.1	Diskussion zum Vergleich der Messmethoden an der Spurenstoff-Mixtur ..	- 80 -
6.2.2	Diskussion der Durchbruchskurve der Filtersäulen.....	- 81 -
6.3	Diskussion zu der Nitratversuchsreihe.....	- 86 -
7	Zusammenfassung.....	- 88 -
III.	Abbildungsverzeichnis	- 91 -
IV.	Tabellenverzeichnis	- 94 -
V.	Formelverzeichnis	- 94 -
VI.	Literaturverzeichnis.....	- 96 -
VII.	Anhang	- 100 -

II. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
A	dekadisches spektrales Absorptionsmaß
ACS	Acesulfam-K
AG	Aktiengesellschaft
AK	Aktivkohle
AMT	Amidotrizoesäure
BZF	Bezafibrat
BZT	Benzotriazol
$C_{18}H_{22}O_2$	Estron
$C_{20}H_{24}O_2$	17- α -Ethinylestradiol
$C_{18}H_{24}O_2$	17- β -Estradiol
c	Restkonzentration
c_0	Anfangskonzentration
CAS-Nummer	Chemical Abstracts Service Nummer
CMP	Carbamazepin
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
d	Küvettendurchmesser
DCF	Diclofenac
DOC	dissolved organic carbon
E1	Estron
E2	17 β -Estradiol
EE2	17 α -Ethinylestradiol
EM	emission
EEM	excitation-emission-matrix
EX	excitation
GAK	granulierte Aktivkohle
hPa	Hektropascal
HPLC	high-performance liquid chromatography
I	Intensität
IBF	Ibuprofen
K_F	Freundlich-Konstante
KomOzAk	Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe
lat.	lateinisch für
LC	liquid-chromatographie
lg	logarithmiert
log Bel	logarithmierte Beladung
m	Masse
MS	Massenspektroskopie
MTP	Metoprolol
n	Freundlich-Exponent
NO ₂ -N	Nitrit

NO ₃ -N	Nitrat
q	Beladung
q ₀	Anfangsbeladung
RSSCT	Rapid Small-Scale Column Test
S 1	Filtersäule 1
S 2	Filtersäule 2
S 3	Filtersäule 3
S 4	Filtersäule 4
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SMZ	Sulfamethoxazol
t	Zeit
T	Kontaktzeit
UV	Ultraviolett
$\dot{V}$	Durchfluss
V	Volumen
VIS	sichtbares Licht
Zahl A	1. Wiederholung
Zahl B	2. Wiederholung
Zahl C	3. Wiederholung
ρ	Dichte

1 Einleitung

Organische Spurenstoffe gelangen auf unterschiedliche Weise in Gewässer. Verschiedenste Auswaschungen, nach Nutzung in Industrie und im Haushalt und selbst die menschlichen und tierischen Ausscheidungen spielen hierbei eine Rolle. Da neue oder verbesserte analytische Methoden die Nachweisgrenzen dieser Spurenstoffe kontinuierlich senken, werden vermehrt bis dato noch nicht bekannte Substanzen in Gewässern nachgewiesen. Über mögliche Auswirkungen in Gewässern sind sich Wissenschaftler noch nicht einig. Jedoch verlangt die Öffentlichkeit aus psychologischen Gründen die Entfernung dieser Substanzen. Zum Beispiel können Sexualhormone den Hormonhaushalt der Wasserlebewesen negativ beeinflussen, was dazu führt, dass die Ausbildung der Geschlechtsmerkmale bei Fischen, Schnecken und Muscheln beeinträchtigt wird. Die Folgen sind Populationsprobleme verschiedener Lebewesen in Gewässern. Da es in anderen Ländern bereits erste gesetzliche Vorschriften für eine Spurenstoffentfernung auf Kläranlagen gibt (Schweiz), besteht auch in Österreich ein diesbezüglicher Forschungsbedarf zu diesem Thema [1], [2].

In der Wasseraufbereitungstechnik ist der Einsatz von Aktivkohle als Adsorbens bereits weit verbreitet. Es werden circa 20% der jährlichen Gesamtproduktion an Aktivkohle in der Trinkwasseraufbereitung verwendet. Hinzu kommen der Einsatz zur Instandhaltung von Schwimmbädern, sowie vermehrt die weitergehende Abwasserreinigung. Durch ihre große innere Oberfläche können mit Aktivkohle Geruchs- und Geschmacksstoffe, organische Störstoffe und auch natürliche organische Wasserinhaltsstoffe entfernt werden [3].

Schon seit einem Jahrhundert wird Aktivkohle zur Trinkwasseraufbereitung verwendet. Hauptanliegen dabei sind die Entfernung von Wasserfärbung und Geschmacks-/Geruchsstoffen. In den letzten Jahren gewann Aktivkohle aufgrund ihrer Fähigkeit zur Entfernung von organischen Schadstoffen (z.B.: CKWs, Pestizide) immer mehr an Bedeutung. Für diesen Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung wird die Aktivkohle nach genormten Kriterien spezifiziert (z.B.: Jodzahl, Porengröße, Dichte, äußere Kornoberfläche) und zwischen Pulveraktivkohle und granulierter Kohle unterschieden [4], [5].

Im Allgemeinen wird zwischen dem Anwendungsgebiet in der Trinkwassertechnik und der Abwassertechnik unterschieden. Beim Einsatz in der Abwasserreinigung liegen eine andere Stoffmatrix, sowie eine höhere organische Hintergrundbelastung im Wasser vor. Das Abwasser hat im Vergleich zum Rohwasser der Trinkwasseraufbereitung höhere Konzentrationen an organischen Stoffen, welche biologisch nicht ganz entfernt werden können. Da diese refraktären Stoffe unterschiedlich gut adsorbiert werden, werden sie über diesen zusätzlichen Entfernungsschritt (Adsorption) unterschiedlich effizient entfernt. Dies

bewirkt auf Grund einer kompetitiven Adsorptionskinetik, dass zunächst der am besten adsorbierbare Stoff eliminiert wird und schlechter adsorbierbare Substanzen nicht so gut entfernt werden. Zusätzlich zu den Stoffeigenschaften (Adsorptionseigenschaften) spielt auch die Eigenschaft der Aktivkohle selbst eine zentrale Rolle für das Adsorptionsverhalten. Daher sollten verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Jodzahl der Kohle zur Charakterisierung der Oberfläche, die Porengröße oder deren generelle Adsorptionseigenschaften zur Entfernung eines Stoffes bzw. Stoffgemisches getestet werden, um eine Adsorption sicherstellen zu können. Beim Trinkwasser ist die organische Hintergrundmatrix anders und die Konzentrationen wesentlich geringer als beim Kläranlagenablauf. Das führt dazu, dass die Konzentrationsbereiche der Zielsubstanzen, die entfernt werden, im Trinkwasser wesentlich größer sind, da keine Adsorptionskompetition mit der organischen Hintergrundmatrix auftritt. Das bedeutet, dass selbst Stoffe, die in sehr geringer Konzentration und Menge vorhanden sind, besser adsorbiert werden als in Kläranlagenablauf. Dieser Unterschied kann durch die Kinetik der Adsorption beschrieben werden. Die Adsorption von Zielsubstanzen in Trinkwasser findet in einem höheren Ausmaß statt als im Kläranlagenablauf.

In der Abwasserreinigung wird im Wesentlichen zwischen einem Einsatz von Aktivkohle parallel zu den biologischen Prozessen (Pulveraktivkohledosierung in das Belebungsbecken) und der nachgeschalteten Adsorptionsstufe (Filter mit granulierter Kohle) unterschieden. Beide bezwecken die Entfernung von Halogenverbindungen, Pharmaka oder Hormonen. Eine Nachschaltung der Adsorption mit Aktivkohle nach der Nachklärung hat den Vorteil, dass dadurch die Adsorption effektiver abläuft, da biologisch abbaubare organische Stoffe keine Konkurrenz um die freien Bindungsstellen an der Aktivkohle mehr darstellen [6].

2 Zielsetzung und Fragestellung

Diese Masterthesis analysiert mittels unterschiedlicher Laborversuche verschiedene Fragestellungen und Probleme einer in Betrieb befindlichen Pilotanlage im halbertechnischen Maßstab. Die Übertragbarkeit von Ergebnissen einer Laboruntersuchung auf die Pilotanlage soll überprüft werden.

Bei der Pilotanlage wird ein Teilstrom des mechanisch und biologisch gereinigten Kläranlagenablaufs (Kohlenstoffentfernung, Nitrifikation, Denitrifikation, Phosphorfällung) über einen Aktivkohledruckfilter, der mit granulierter Aktivkohle gefüllt ist, geführt. Dieser wird mit einem Volumenstrom von 3 m³/h durchlaufen und besitzt eine Kontaktzeit von 30 Minuten. Dieses Verfahren besteht aus einer Pumpeneinheit und einem Druckfilter, der die Aktivkohle enthält [7].

In Laborversuchen sollen vier Fragestellungen beantwortet werden, welche auf eine Großanlage übertragen werden können.

1. Die erste Fragestellung befasst sich mit dem Vergleich von drei unterschiedlichen Messprinzipien zur Charakterisierung der GAK-Beladung bzw. Spurenstoffentfernung. Verwendet werden die UV-VIS-Spektroskopie, die Fluoreszenzspektroskopie und die LC-MS-MS-Analyse. Durch den Vergleich kann ermittelt werden, welches Messprinzip für die kontinuierliche Überwachung der Filterwirksamkeit an Großanlagen am besten geeignet ist.
2. Die zweite Fragestellung befasst sich mit dem Vergleich der Adsorptionseigenschaften organischer Spurenstoffe. Grund zur Bestimmung der Adsorptionskinetik ausgewählter Substanzen ist, dass auf Großanlagen nicht alle Spurenstoffe analysiert werden können, da dafür der Messaufwand zu groß wäre und dies einen hohen finanziellen Aufwand darstellt. Daher soll eine Indikatorsubstanz zur Charakterisierung des Beladungszustandes von GAK-Filtern ermittelt werden.
3. Weiters soll ein Zusammenhang zwischen Becherglasversuchen (Schüttelversuchen zur Bestimmung der Adsorptionskinetik – Kurzzeitverhalten mit frischer Kohle) und Filtersäulen (Langzeitverhalten) hergestellt werden. Die Becherglasversuche bestimmen die generellen Adsorptionseigenschaften mit der spezifischen Aktivkohle, wohingegen mittels Filtersäulen Durchbruchkurven bestimmt werden können. Die Filtersäulen reproduzieren die Pilotanlage mit den relevanten Bemessungsparametern im Labormaßstab.
4. Auf der Pilotanlage treten im Ablauf des Aktivkohledruckfilters teilweise höhere Nitritkonzentrationen als im Zulauf auf. Dies wird auf eine Umwandlung/ Reduktion des im Kläranlagenablauf vorhandenen Nitrats zu Nitrit zurückgeführt. Mittels

Becherglasversuchen soll untersucht werden, ob die Ursache dafür biologische oder chemische Prozesse sind.

3 Grundlagen

Im Nachfolgenden werden die grundlegenden Mechanismen und Verfahren der in dieser Thesis behandelten Themenbereiche dargestellt.

3.1 Adsorption

Bei der Adsorption (lat. adsorbere = verschlingen, ansaugen) handelt es sich um eine Anreicherung von Stoffen an einen porösen Feststoff. Dabei findet überwiegend ein reversibler Prozess durch physikalische Wechselwirkungen statt. Es handelt sich um elektrodynamische und elektrostatische Wechselwirkungen (Van der Waals- und Oberflächenkräfte).

Begriffe der Adsorption:

- Adsorptiv → Substanzen in einem fluiden Medium, welche an der Oberfläche der Festphase angereichert werden
- Adsorbens → Feststoff (hier Aktivkohle), an dessen Oberfläche das Adsorptiv angereichert wird
- Adsorpt → adsorbierte Substanzen, welche sich bereits an der Oberfläche des Adsorbens angereichert haben
- Adsorbat → Schicht aus Adsorbens und Adsorpt

Abbildung 1 stellt die Begriffe der Adsorption grafisch dar [3].

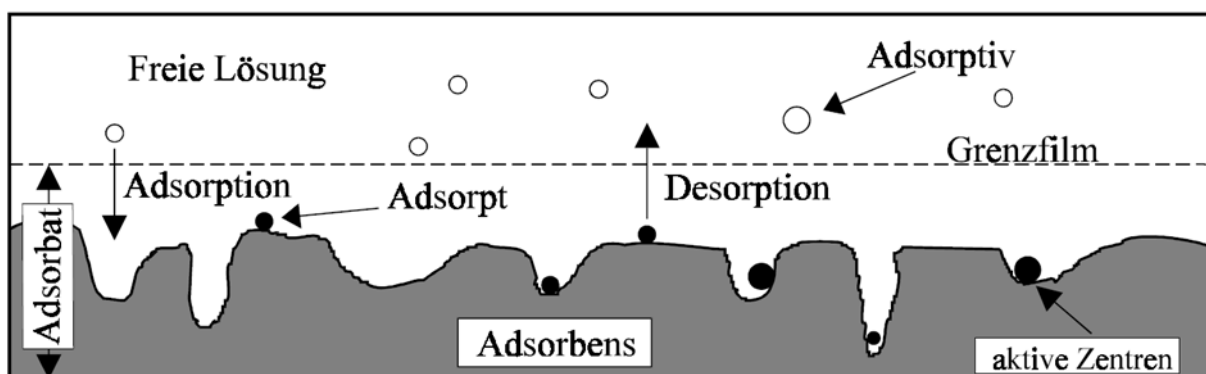


Abbildung 1: Begriffe der Adsorption [3]

Die freie Lösung mit dem Adsorptiv kann sowohl flüssig- als auch gasförmig sein. Die Adsorption findet an der inneren Oberfläche der Festphase und/ oder an der Grenzfläche der beiden unterschiedlichen Phasen statt, wirkt nur über geringe Distanzen und ist reversibel. Zusätzlich kann eine Adsorption durch chemische Bindung auftreten. Diese findet zwischen

den Elektronen im Zentrum der Festphase statt, deren Bindungen sind fester als bei der physikalischen Adsorption und in der Regel nicht reversibel [3], [6], [8].

Die Effektivität der Adsorption hängt von vielen Faktoren ab. Einer der wichtigsten Faktoren ist die Zusammensetzung der festen Phase, des sogenannten Adsorbens, welches die Anreicherung im Inneren ermöglicht. Sowohl die Größe der inneren Oberfläche, als auch die Porenstruktur (Größenverteilung) und die physikalisch-chemische Beschaffenheit dieser sind hierbei ausschlaggebend. Für eine gute Adsorption sind eine geringe Löslichkeit und Polarität, sowie ein hydrophiles Verhalten des Adsorptivs förderlich. Zum Beispiel ist für die Adsorption gelöster organischer Stoffe im Wasser eine niedrige Polarität der organischen Stoffe von Vorteil, da das Wasser stark polar ist und somit die Störstoffe das Bestreben haben, sich an das unpolare Adsorbens anzureichern. Ein positiver Einfluss wird ebenso durch eine große Molekülgröße des Adsorptivs erzeugt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Gleichgewichtseinstellung hier länger dauert als bei kleineren Molekülgrößen. Bei der fluiden Phase sind die Temperatur, der pH-Wert, die Sorptivkonzentration und die Zusammensetzung (Matrix) des zu behandelnden Mediums relevant. Sobald das Adsorbens vollständig mit Störstoffen beladen ist, wird die Adsorptionsschüttung als durchbrochen bezeichnet [6].

3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Um die Fähigkeit der Anreicherung eines Stoffes an ein Adsorbens bewerten zu können, ist das Adsorptionsgleichgewicht von Relevanz. Bei diesem Gleichgewicht handelt es sich um das Gleichgewicht, welches sich nach gewisser Zeit zwischen dem Adsorptiv (Stoffkonzentration in Lösung) und dem Adsorpt (Menge des Stoffes, die adsorbiert ist) einstellt. Das Adsorptionsgleichgewicht ist eingestellt, wenn sich der Anteil der Adsorptivmoleküle an der Aktivkohleoberfläche und der andere Teil in der fluiden Phase nicht mehr verändern. Der genaue Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung kann rechnerisch nicht vorausgesagt werden und bedarf somit experimenteller Bestimmung. Dabei muss zwischen dem Adsorptionsgleichgewicht einer Einzelsubstanz und einem Mehrstoffgemisch unterschieden werden [3], [6].

Sind in einem Adsorptiv mehrere adsorbierbare Stoffe enthalten, konkurrieren diese um die Adsorptionsplätze, weswegen sich in einem Gemisch ein anderes Gleichgewicht für die Einzelstoffe einstellt als bei einem Einzelstoff. Somit ist das Gleichgewicht stark von der Konzentration der einzelnen Substanzen und von deren spezifischem Adsorptionsverhalten abhängig. Die Theorie zur Ermittlung der Isothermen für Mehrstoffgemische geht von idealen Verhältnissen aus, was beispielsweise bedeutet, dass jedes Molekül denselben Zugang zu Adsorptionsplätzen hat. Ein Einsatz in der Praxis hat sich jedoch nicht bewährt. Das liegt

zum einen daran, dass Adsorbenzien verschiedene Porengrößen und „Kanalsysteme“ haben und sich mathematisch somit nicht abbilden lassen. Zum anderen bleibt die Wechselwirkung zwischen den zu adsorbierenden Molekülen unberücksichtigt. Zudem ist der Rechenaufwand für diese Methode hoch.

Tabelle 1 zeigt beispielhaft, dass das Adsorptionsverhalten in drei Gruppen eingeteilt werden kann (getestet an einem Aktivkohlefilter der Stadtwerke Düsseldorf mit der Aktivkohle „F 300, A 8x30“). Relevant dabei ist der DOC- oder SAK-Wert (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff und spektraler Absorptionskoeffizient), welche beide in 4.7.1 erklärt werden.

Tabelle 1: Einteilung in Adsorptionsgruppen basierend auf DOC und SAK [8]

	DOC [g/m ³]	SAK [1/m]
Anfangskonzentration	1,45	2,26
Nicht adsorbierbarer Anteil %	14,5	8,4
Schlecht adsorbierbarer Anteil %	47,6	34,1
Adsorptionskonstante K_F	21	30
n	0,3	0,4
Gut adsorbierbarer Anteil %	37,9	57,5
Adsorptionskonstante K_F	80	125
n	0,24	0,2

Das eingesetzte Medium spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Je höher die organische Hintergrundbelastung ist, umso häufiger treten konkurrierende Adsorptionen zeitgleich auf. Dadurch unterscheidet sich z.B.: die in Schüttelversuchen mit Reinsubstanzen ermittelte Einzelstoffadsorption wesentlich von der Mehrstoffadsorption bei Stoffgemischen. Die organische Hintergrundmatrix (z.B.: Huminstoffe im Abwasser) eines Mehrstoffgemisch ist durch die Vielzahl an Stoffen mit unterschiedlichsten Adsorptionseigenschaften der Einzelstoffe charakterisiert, deren Ausprägung im Stoffgemisch von den Eigenschaften aller anderen Stoffe des Gemisches beeinflusst und weist deshalb in der Mischung andere Isothermen auf als bei Einzelstoffadsorption. Dies führt dazu, dass die Adsorption in einem Einzelstoffgemisch und in einem Mehrstoffgemisch als Einzelstofftheorie gesehen wird und dementsprechend berechnet wird. Diese Herangehensweise hat sich in der Praxis als ausreichend genau für die Dimensionierung von Adsorptionsstufen erwiesen und wird deshalb eingesetzt [3], [6].

3.1.2 Isotherme eines Einzelstoffes

Um eine Aussage über die Adsorption eines bekannten Stoffes an einem bekannten Adsorbens zu machen, werden Adsorptionsisothermen erstellt. Zur Bestimmung der Isothermen sind verschiedene Methoden möglich. Die erste Methode verwendet eine konstante Ausgangskonzentration und variiert im Gegenzug dazu die Menge der verwendeten Aktivkohle. Hierbei stellt sich nach einer gewissen Zeit das Gleichgewicht wie oben beschrieben ein. Es wird die Konzentration gegen die Beladung aufgetragen, wobei die Beladung wie folgt berechnet wird [3].

Im Gleichgewicht gilt:

Formel 1: Adsorptionsgleichgewicht [3]

$$V * c_0 + m * q_0 = V * c + m * q$$

Dabei ist V das Volumen, c die Konzentration, c_0 die Anfangskonzentration, m die Menge an Aktivkohle und q entspricht der Beladung. Die Anfangsbeladung q_0 der Aktivkohle ist 0 und ergibt folgende Formel für die Beladung:

Formel 2: Beladung nach Gleichgewichtseinstellung [3]

$$q = \frac{V}{m} * (c_0 - c)$$

Mit verschiedenen Aktivkohlemengen ergeben sich verschiedene Beladungen und die Isothermen können gezeichnet werden [3].

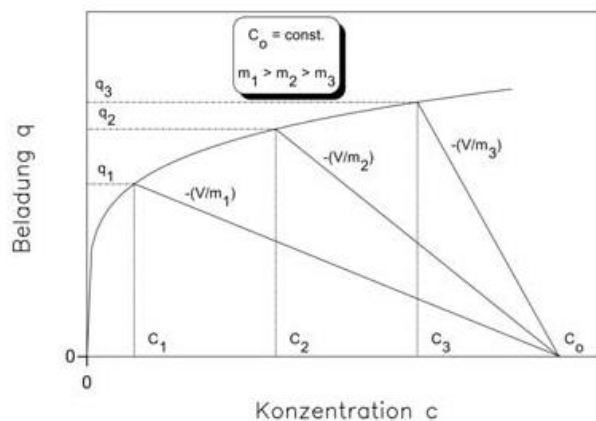


Abbildung 2: Isothermen bei verschiedenen Aktivkohlemengen [3]

Die andere Methode ist, die Anfangskonzentration zu ändern und im Gegenzug dazu die Aktivkohlemenge konstant zu halten. Die Formel der Beladung ist dieselbe, jedoch ist die grafische Auswertung eine andere.

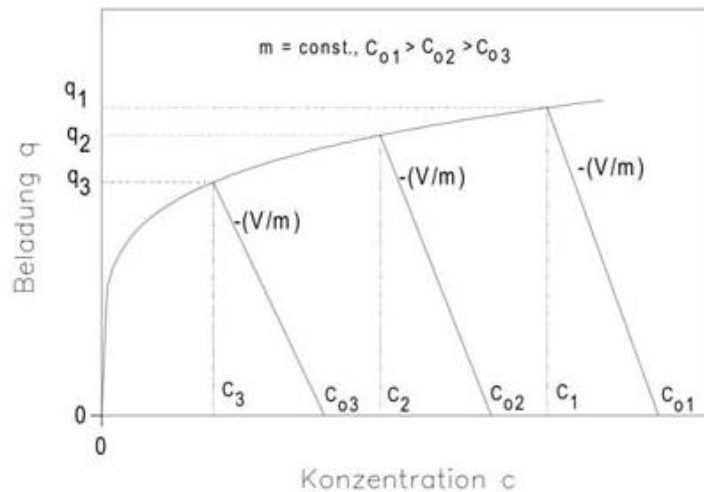


Abbildung 3: Isothermen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen [3]

Beide Methoden erzielen dasselbe Ergebnis und sind je nach gegebenen Möglichkeiten zu wählen [3].

Eine Auswertung der Isothermen kann über verschiedene Methoden erfolgen, welche die Messergebnisse in unterschiedlichen Beladungsbereichen wiedergibt (siehe Abbildung 4):

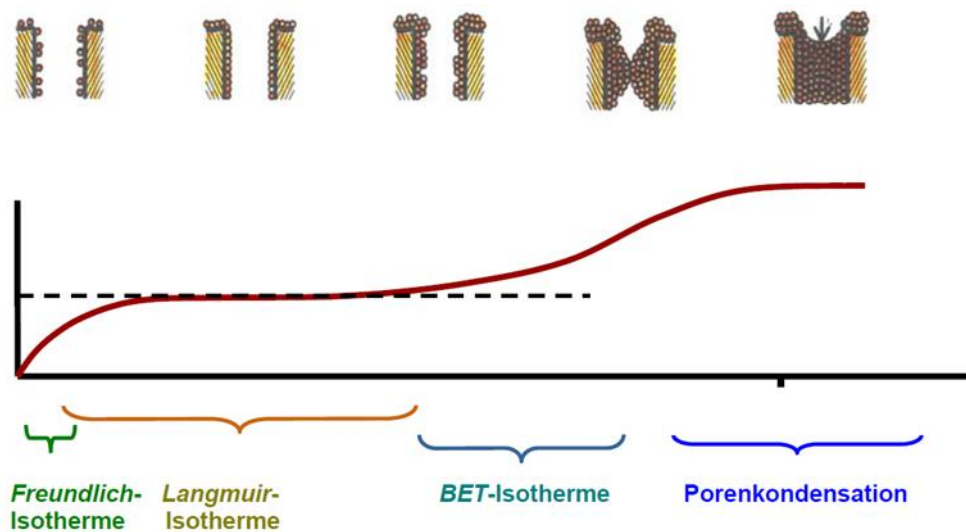


Abbildung 4: Verschiedene Beladungsbereiche und deren Modellansätze [9]

- Henry-Bereich

Dabei handelt es sich um eine Gleichung der Isotherme nach Langmuir.

Formel 3: Henry-Bereich [10]

$$q = K_H * c$$

Formel 3 stellt die dabei entstehende lineare Gleichung dar. Sie gilt nur bei geringen Konzentrationsbereichen der Adsorbensoberfläche und wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben [8], [10].

- Freundlich-Isotherme

Bei der Freundlich-Isotherme handelt es sich um eine rein empirische Beziehung.

Formel 4: Freundlich-Potenzfunktion [3]

$$q = K * c^n$$

Durch eine doppeltlogarithmische Auftragung kann der Verlauf einfach durch eine Gerade beschrieben werden [3], [8].

- Langmuir-Isotherme

Die Beschreibung der Adsorption durch die Langmuir-Isotherme geht davon aus, dass die Adsorptionsplätze gleichmäßig belegt werden und somit eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche vorliegt [3].

Formel 5: Gleichung der Langmuir-Isotherme [8]

$$q = \frac{q_m * b * c}{1 + b * c}$$

Weiters wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze, unabhängig von dem Beladungsgrad der Adsorbensoberfläche, gleich sind und keine Wechselwirkungen zwischen den bereits adsorbierten Teilchen stattfinden [10].

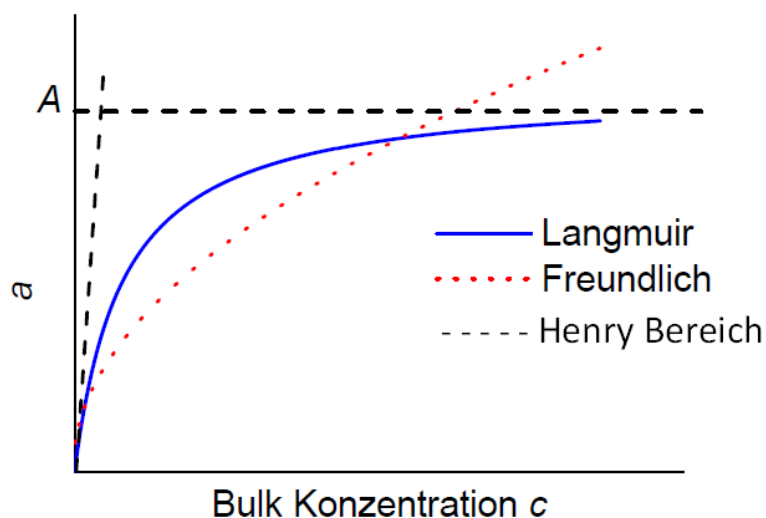


Abbildung 5: Verlauf Langmuir-, Freundlich-, lineare Gleichung im Henry-Bereich [11]

- Langmuir-Freundlich-Isotherme

Durch die Einbindung der Freundlich-Isotherme in die Langmuir-Isotherme wird der Freundlich-Exponent n mit einbezogen. Dadurch fließt der Einfluss der energetischen Heterogenität der Adsorbensoberfläche in Formel 6 ein [12].

Formel 6: Langmuir-Freundlich-Gleichung [8]

$$q = \frac{q_m * b * c^n}{1 + b * c^n}$$

- Redlich-Petersen-Isotherme

Die Redlich-Petersen-Isotherme beschreibt das Adsorptionsgleichgewicht eines Mehrstoffgemisches durch Einzelisothermen mit drei Konstanten [8].

Formel 7: Redlich-Petersen-Gleichung [8]

$$q = \frac{q_m * b * c}{1 + b * c^n}$$

In dieser Formel wird die Langmuir- und die Freundlich-Beziehung verknüpft [13].

Die Beladung des Adsorbens wird durch q beschrieben, K steht für den Koeffizient oder auch K -Wert genannt, n entspricht dem Exponent und c ist die Restkonzentration des Adsorptivs in der Lösung [3], [8].

In der Praxis wird vorwiegend das Adsorptionsmodell nach Freundlich verwendet. Die logarithmierte Form sieht wie folgt aus:

Formel 8: Freundlich-Beziehung Beladung zu Restkonzentration [3]

$$\lg q = \lg K_F + n * \lg c$$

Die Variable q steht für die Beladung, K_F ist die Freundlich-Konstante, n der Freundlich-Exponent und c ist die Restkonzentration. Hierbei beschreibt K_F das Verhalten zwischen Adsorbens und Adsorptiv. Das bedeute, dass K_F die Aktivkohlebeladung bei der Gleichgewichtskonzentration 1 angibt. Der Freundlich-Exponent beschreibt die Affinität einer Substanz zur ausgewählten Aktivkohle, das heißt wie stark die Bindungskräfte zueinander sind [3], [14], [15].

Der Vorteil der Methode nach Freundlich ist auch die Möglichkeit der doppeltlogarithmischen Auftragung (siehe Abbildung 6) zur Darstellung der Isotherme. Diese erfolgt hier als Gerade, deckt große Konzentrationsbereiche ab und erlaubt eine einfache Ablesung von K (y-Achsenabschnitt) und n (Steigung).

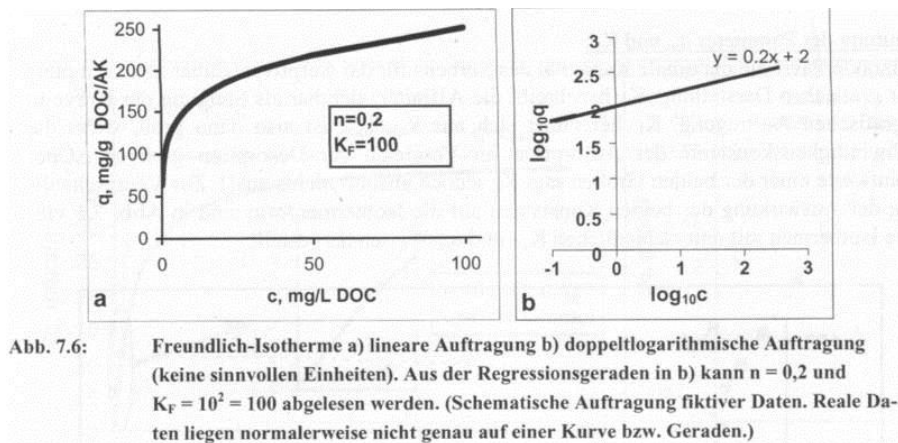


Abbildung 6: Grafische Vorteile der Freundlich-Isotherme [16]

Wichtig ist bei der Ermittlung der Isothermen auch, dass die Versuche mit dem zu behandelnden Wasser durchgeführt werden. Wie oben ausgeführt, adsorbieren die Substanzen bei verschiedenen Hintergrundbelastungen unterschiedlich, weshalb die Isotherme nicht alleinig unter reinsten Laborbedingungen ermittelt werden kann. Somit verschiebt sich die Isotherme bei unterschiedlicher Zusammensetzung des fluiden Mediums dementsprechend. Adsorptionsversuche mit destilliertem Wasser fallen in Bezug auf die Entfernungsrates beispielsweise immer besser aus als mit Kläranlagenablauf [3].

3.2 Aktivkohle

Aktivkohle besteht aus porösem Kohlenstoff mit einer großen inneren Oberfläche. Hergestellt wird diese aus Rohstoffen wie zum Beispiel Holzkohle, Torfkohle, Braunkohlenkoks, Kokosnussschalen und anderen. Aktivkohle hat basische Eigenschaften, wirkt hygroskopisch und agiert als Reduktionsmittel. Als Katalysator reagiert es mit Oxidationsmitteln und setzt Kohlenstoffdioxid als Reaktionsprodukt frei. In einem ersten Herstellungsprozess entsteht aus dem Rohmaterial „reiner“ Kohlenstoff. Im nächsten Schritt wird die Kohle aktiviert, Kohlenstoff wird selektiv entfernt und eine Porenstruktur entsteht. Durch diesen Verfahrensschritt entsteht die für Aktivkohle bekannte innere Oberflächenstruktur [3], [4], [17].

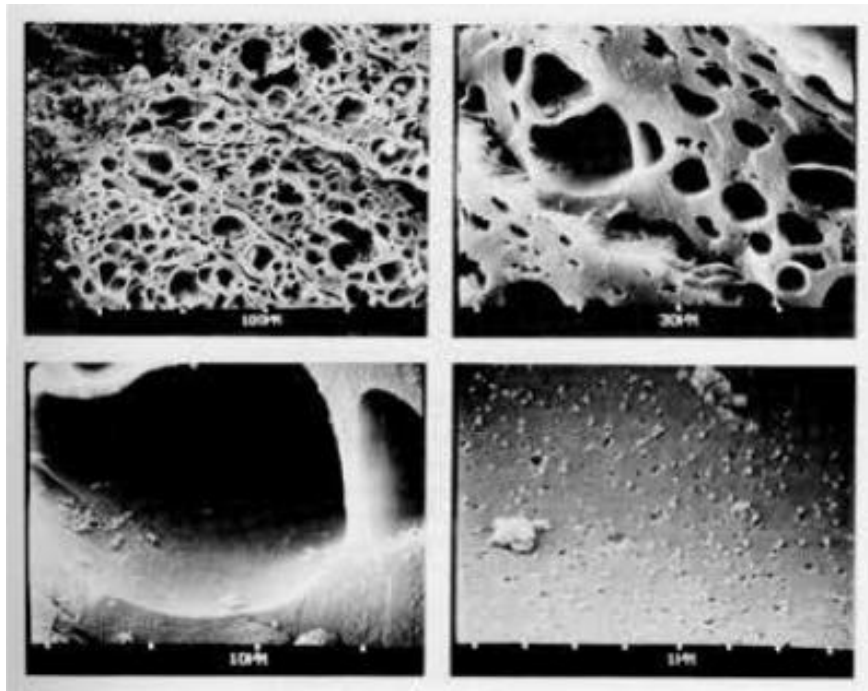


Abbildung 7: Innere Porenstruktur einer Aktivkohle auf Braunkohlebasis [3]

Es wird zwischen der chemischen und der thermischen Aktivierung unterschieden. Beim chemischen Prozess werden nicht verkohlte Rohstoffe verwendet. Diese werden mit wasserentziehenden Chemikalien wie Phosphor oder Schwefelsäure vermengt. Anschließend werden sie unter Sauerstoffabschluss bei 400 – 700°C aktiviert. Danach werden diese gekühlt und können bei Bedarf verarbeitet werden. In der Wassertechnik wird größtenteils das thermische Verfahren verwendet. Hier werden die Rohstoffe durch Verkokung zu körnigem Koks verarbeitet. Im Anschluss erfolgt die Aktivierung bei rund 800 – 1.100°C mit einem oxidierenden Gasstrom (Wasserdampf, Kohlendioxid oder auch Luft) [3], [4].

Je nach Aktivierungsprozess und Ausgangsrohstoff bilden sich die Poren unterschiedlich aus. Beim Einsatz von Chemikalien zur Aktivierung entstehen relativ grobporige Strukturen. Wird Holz verwendet, ist das Porensystem gleichmäßiger im Vergleich zum System mit Steinkohle [3].

Aktivkohle ist zur Entfernung von gelösten organischen Stoffen, die nicht biologisch abbaubar sind, geeignet. Insbesondere weist Aktivkohle gute Entfernungsraten bei unpolaren, nicht dissoziierten Stoffen und Abwasserstoffen mit einer geringen Löslichkeit auf [3]. Für die Entfernung von Spurenstoffen spielen vor allem Pulver- und Kornkohlefilter eine wichtige Rolle. Da sich die Aktivkohlen in ihren Adsorptionseigenschaften unterscheiden, müssen für jede Aktivkohle eigene Adsorptionsversuche durchgeführt werden, um zu sehen, welche Kohle sich für den gewünschten Einsatzzweck am besten eignet. Der wesentlichste Unterschied der pulverförmigen und der granulierten Aktivkohle liegt in der technischen

Umsetzung des Adsorptionsverfahrens. Die Pulveraktivkohle (PAK, Abbildung 8) wird dem Wasserstrom beigemischt. Dementsprechend muss es in einem folgenden Prozessschritt erneut entfernt werden. Dies wird durch Sedimentation, Flockung oder Filtration erzielt. Bei der Kornkohle (GAK, Abbildung 9) wird in einem Druckfilter oder einem offenen Filter eine Schüttung hergestellt, welche von dem zu reinigenden Medium durchströmt wird. Dadurch wird die Aktivkohle nicht in andere Prozesse transportiert und muss nicht erneut abfiltriert werden.

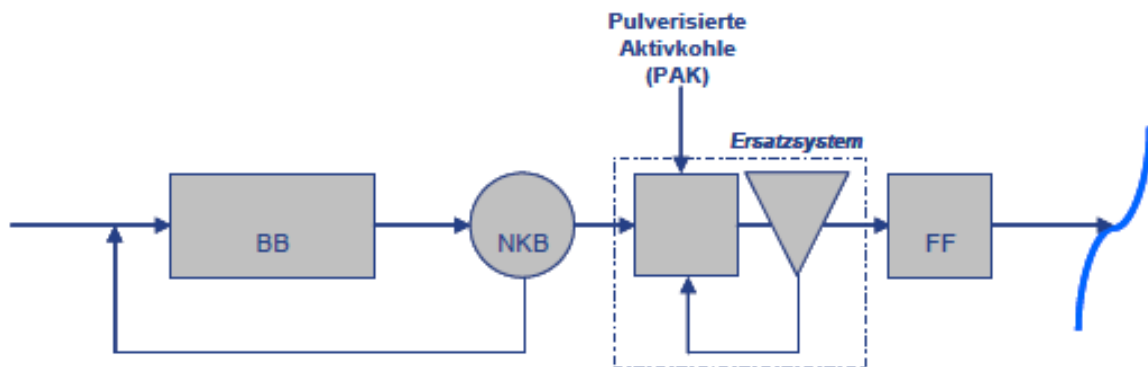


Abbildung 8: PAK-Adsorptionsanlage mit anschließender Filtration [14]

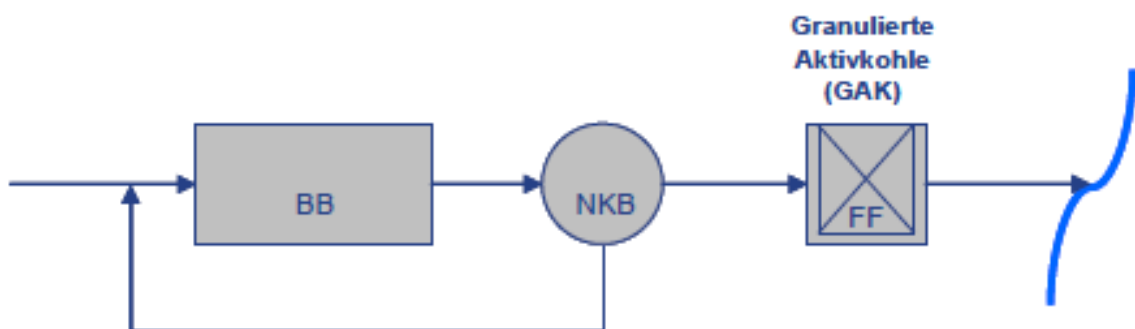


Abbildung 9: GAK-Druckfilteranlage [14]

Der Vorteil der granulierten Aktivkohle liegt darin, dass neben der Adsorption auch ein biologischer Abbau auf bzw. in der Schüttung stattfinden kann. Da GAK-Filter meist hinter der biologischen Reinigungsstufe aufgestellt werden, bildet sich ein Biofilm, welcher einen weiteren Abbau mit sich bringt. Zusätzlich werden durch die Schüttung Feststoffe zurückgehalten. Des Weiteren ist granuliert Aktivkohle dadurch gekennzeichnet, dass deren Körnung sich im Millimeterbereich befindet und Pulveraktivkohle im Mikrometerbereich. Das ist der Grund, weshalb granuliert Aktivkohle bis zu 7 Mal regeneriert werden kann und die pulverisierte Aktivkohle nicht regeneriert wird. Der Vorteil der Pulveraktivkohle ist der, dass je nach Bedarf mehr oder weniger Aktivkohle zudosiert werden kann. Zusätzlich haben Pulveraktivkohlen eine größere spezifische Oberfläche, weshalb diese Form der Aktivkohle vorzugsweise bei schwer adsorbierbaren Stoffen eingesetzt wird. Zudem unterscheiden sich

die Herstellungsprozesse der Kohlen. Bei der granulierten Aktivkohle (körnige Aktivkohle) wird der Rohstoff vor Beginn der Aktivierung gemahlen, vermischt, gepresst und/- oder gesiebt. Erst anschließend werden die hergestellten Briketts je nach Anwendung aktiviert [4], [6], [14], [18], [19].

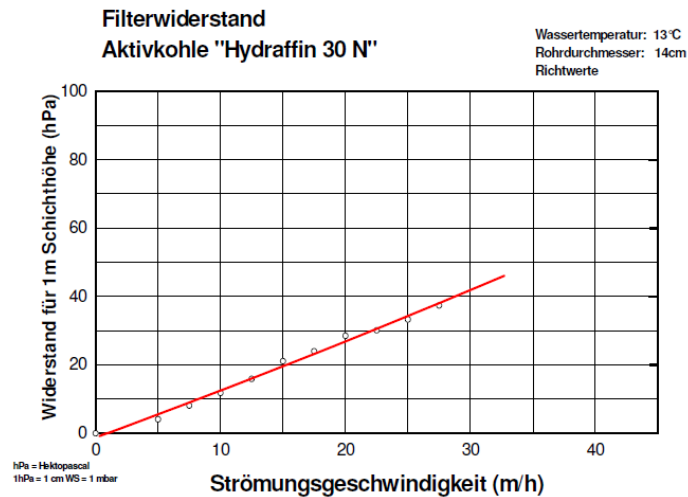


Abbildung 10: Beispiel eines Filterwiderstands [20]

Bei GAK-Filtern ist der Verlauf des Filterwiderstandes für die Rückspülung, sowie für die Durchflussgeschwindigkeit relevant. Die Abbildung 10 zeigt, dass mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Mediums der Filterwiderstand als Folge einer Verstopfung des Porenzwischenraumes steigt. Dadurch kann der Maximaldruck berechnet werden, bei welchem der Filter rückgespült werden muss [20].

Die in der Abwassertechnik verwendete Aktivkohle hat üblicherweise eine innere Oberfläche von rund 600 – 1.100 m²/g und wird durch die thermische Aktivierung wie oben beschrieben hergestellt. Rohstoff dieser Aktivkohle ist meist Holzkohle, Torfkohle, Kokosnussschalen oder auch Petrolkoks [6], [8], [15].

4 Material und Methoden

Im nächsten Abschnitt werden die verwendeten Materialien und Methoden beschrieben. Zum einen werden Parameter der Aktivkohle aus 3.2 spezifiziert und zum anderen werden die untersuchten Spurenstoffe klassifiziert. Darüber hinaus werden die Becherglas-, Filtersäulenversuche und deren Auswertung beschrieben.

4.1 Verwendete Aktivkohle

Die auf der Pilotanlage und bei den Laborversuchen eingesetzte Aktivkohle ist dieselbe. Für die Durchführung der Becherglasversuche wurde die Aktivkohle gemahlen. Hergestellt und geliefert wurde die Kohle von der Donau Chemie AG.

4.1.1 Granulierte Aktivkohle

Auf der Pilotanlage wird granulierte Aktivkohle verwendet. Granulierte Aktivkohle ist dadurch klassifiziert, dass sich ihre Körnung im Millimeterbereich befindet. Bei der in der Thesis verwendeten Kohle handelt es sich um die Aktivkohle Epibon A 8x30, mit einer Porengröße von 0,6 - 2,36 mm, welche eine Schüttdichte von 300 kg/m³ besitzt [14].

4.1.2 Pulveraktivkohle

Für die Becherglasversuche wird Pulveraktivkohle verwendet. Hierbei handelt es sich um die in Kapitel 4.1.1 beschriebene granulierte Aktivkohle, welche vom Lieferanten gemahlen wurde.



Abbildung 11: Pulveraktivkohle für Becherglasversuche

Die Abbildung 11 zeigt die verwendete Pulveraktivkohle, die zum Abwiegen in ein Wägeschiffchen gegeben wird.

4.2 Spurenstoffe

In der hier vorliegenden Masterthesis werden ausgewählte Spurenstoffe untersucht, welche im Rahmen des Forschungsprojekts KomOzAk „Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe“ noch nicht auf deren Adsorptionsverhalten mit der eingesetzten Kohle analysiert wurden. Zusätzlich wird eine Mischung aus der in der untersuchten Kläranlagenablauf-Matrix vorhandenen Spurenstoffen verwendet. In den beiden folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften und die Verwendung der ausgewählten Spurenstoffe beschrieben.

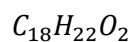
4.2.1 Östrogene

Östrogene sind weibliche Sexualhormone und für verschiedene hormonelle Reaktionen im weiblichen Zyklus zuständig. Diese Masterthesis untersucht drei unterschiedliche Formen der Östrogene.

4.2.1.1 Estron

Beim Hormon Estron handelt es sich um ein natürliches Sexualhormon, welches in Wasser unlöslich ist. Es hat folgende Summenformel:

Formel 9: Summenformel Estron [21]

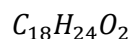


Es wird biosynthetisch aus Androstendion gebildet. Da es nicht ausschließlich in den Eierstöcken ausgeschüttet wird, hat es keine sehr starke Wirkung auf den Hormonhaushalt und den weiblichen Zyklus. Die Freundlich-Konstante K_F von Estron liegt beispielhaft für getestete Medien aus [22] bei 25,0. Genauere chemische und biologische Daten finden sich unter der CAS-Nummer 53-16-7 [21], [22].

4.2.1.2 17 β -Estradiol

Estradiol ist ebenfalls ein natürliches Östrogen und hat folgende Summenformel:

Formel 10: Summenformel β -Estradiol [21]

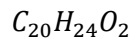


Es ist für die Ausbildung der sekundären Geschlechtsmerkmale einer Frau verantwortlich. Estradiol wird in den Eierstöcken selbst produziert und hat somit eine starke, direkte Wirkung auf den Menozyklus der Frau. Für in [22] getestete Aktivkohle zeigt Estradiol einen K_F -Wert von 30,0. Unter der CAS-Nummer 50-28-2 finden sich weitere Daten [21], [22].

4.2.1.3 17- α -Ethinylestradiol

Ethinylestradiol ist das einzige im Zuge dieser Arbeit untersuchte synthetische Östrogen. Es wird aus Estron gewonnen und hat die Summenformel:

Formel 11: Summenformel 17- α -Ethinylestradiol [21]



Es hat eine stärkere östrogene Wirkung als Estradiol und wird als Verhütungsmittel eingesetzt. Ethinylestradiol kommt als weißes, kristallines Pulver vor und ist in Wasser unlöslich. Die Freundlich-Konstante K_F für Ethinylestradiol liegt für die verwendete Aktivkohle aus [22] bei 1,0. Weitere Daten können der CAS-Nummer 57-63-6 entnommen werden [21], [23].

4.2.2 Spurenstoff-Mixtur

Um das Adsorptionsverhalten bzw. die Durchbruchskurve der verwendeten Aktivkohle mit dem in der Pilotanlage zu behandelndem Kläranlagenablauf besser beurteilen zu können, werden Laborversuche mit dem Zulauf zur Pilotanlage durchgeführt. Es handelt sich dabei um mechanisch und biologisch gereinigten Kläranlagenablauf (Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung). Für die Herstellung der Spurenstoff-Mixtur werden die Konzentrationen an ausgewählten organischen Spurenstoffen im Kläranlagenablauf von einem Jahr (Juli 2014 – Juli 2015) herangezogen und die Maximalwerte bzw. 90%-Werte ermittelt. Aus diesen Werten werden Konzentrationen der verschiedenen Substanzen auf- bzw. abgerundet um eine Mischung herzustellen, welche den Versuchen zugegeben wird. Die Auswahl der Stoffe erfolgte bereits im Vorfeld dieser Arbeit nach Kriterien wie biologischer Abbaubarkeit und Adsorptionsverhalten (sehr gut bis schlecht). Folgende Substanzen und Konzentrationen enthält die Aufstockungslösung der Spurenstoff-Mixtur (für Abkürzungen siehe Tabelle 3):

Tabelle 2: Zusammensetzung der Aufstockungslösung der Spurenstoff-Mixtur

Substanz	IBF	DCF	ACS	BZT	SMZ	AMT	CMP	BZF	MTP
c [ng/l]	500	2.000	2.000	10.000	500	500	1.000	1.000	1.000

In Tabelle 3 werden die Anwendungsgebiete und Eigenschaften der Substanzen der Aufstockungslösung aufgelistet. Auch hier gilt, dass biologische und chemische Daten über die jeweiligen CAS-Nummern eruiert werden können.

Tabelle 3: Stoffdaten der Spurenstoff-Mixtur [19], [21]

Substanz (Abkürzung)	Allgemein	Verwendung	CAS- Nummer	Eliminations- leistung GAK Filteranlage aus [19]
Ibuprofen (IBF)	Entzündungs- hemmend, weiß, geruchlos, fest	Schmerzmittel, bei Fiebererkrankung	15687-27-1	
Diclofenac (DCF)	Entzündungshem- mend, kristallin	Schmerzmittel, bei Rheumaerkrankung	15307-86-5	70 - 90%
Acesulfam-K (ACS)	Farblos, süß, fest	Süßungsmittel	55589-62-3	
Benzotriazol (BZT)	Fest, weiß, kristallin,	Korrosionsschutz, Frostschutz, Enteisungsmittel	95-14-7	
Sulfamethoxazol (SMZ)	Kristallin, fest,	Arzneimittel bei Harnwegsinfektion, Lungenentzündung	723-46-6	20 - 70%
Amidotrizoesäure (AMT)	Wasserlöslich, jodhaltig	Röntgenkontrast- mittel	117-96-4	5 - 20%
Carbamazepin (CMP)	Kristallin, fest, schwer wasserlöslich	Arzneimittel bei Epilepsie, psychischen Erkrankungen	298-46-4	70 - 95%
Bezafibrat (BZF)	Kristallin, weiß, fest	Arzneimittel bei Fettstoffwechsel- erkrankungen	41859-67-0	60 - 80%
Metoprolol (MTP)		Arzneimittel bei Bluthochdruck, Herzkrankheit, Migräne	37350-58-6	40 - 80%

4.3 Nitrat

Das Vorkommen von Nitrat im Zulauf der Pilotanlage (Kläranlagenablauf) lässt sich durch die vorhergehenden Prozessschritte in der Kläranlage (Nitrifikation = Oxidation von Ammonium über Nitrit zu Nitrat) erklären. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Nitritkonzentrationen

im Ablauf des Aktivkohle-druckfilters teilweise höher sind als im Zulauf des Filters. Abbildung 12 zeigt, dass vor allem bei geringem Bettvolumen zu Beginn der großtechnischen Versuche die Ablaufkonzentration an Nitrit im Aktivkohle-druckfilter höher ist als im Zulauf.

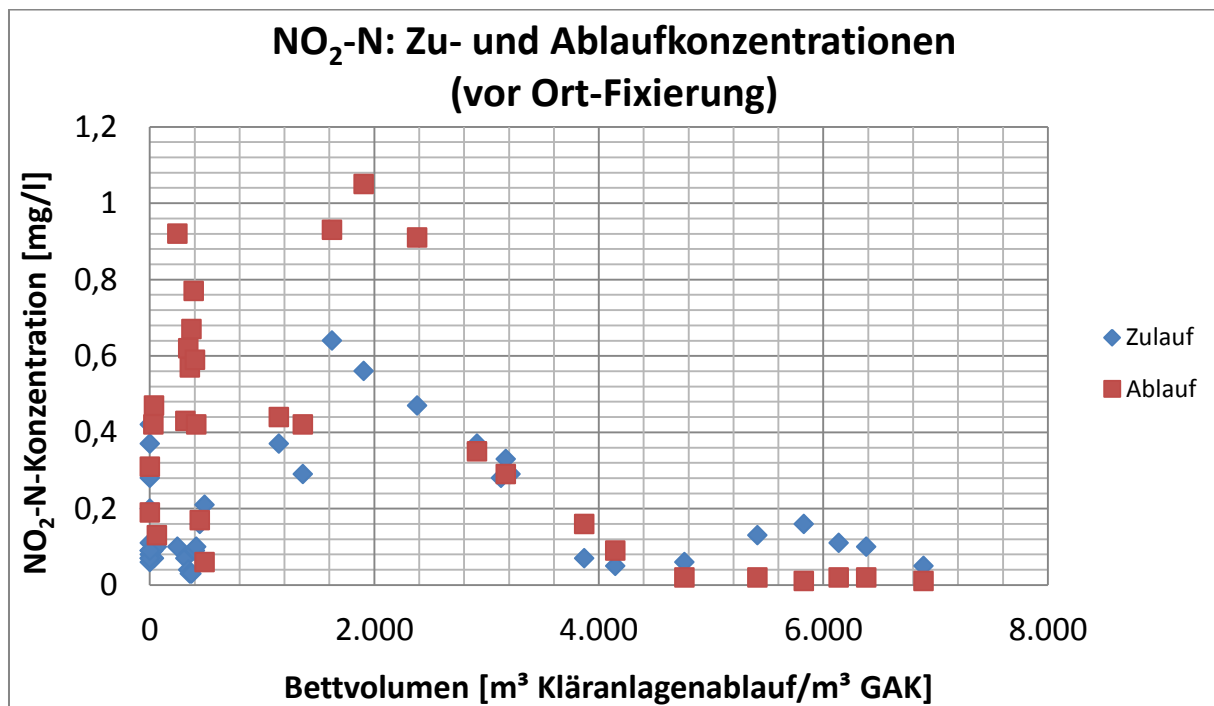


Abbildung 12: NO₂-N-Konzentration im Zu- und Ablauf der Pilotanlage [7]

Mittels Laborversuchen (Becherglasversuche) soll untersucht werden, ob die erhöhten Nitritkonzentrationen auf biologische oder chemische Prozesse zurückzuführen sind.

Nitrat ist das Salz der Salpetersäure, nachfolgend ist die Summenformel dargestellt:

Formel 12: Summenformel Nitrat



Nitrit kann leicht durch chemische Reduktion von Nitrat entstehen. Das Problem dabei ist, dass Nitrit toxisch für Fische ist. Es unterbricht den Sauerstofftransport im Blut, sodass die Fische ersticken. Weiters kommt hinzu, dass Nitrit im Lebensmittelbereich bei höheren Temperaturen zu Nitrosaminen reagieren können und diese kanzerogen wirken. Dies ist auch der Grund dafür, dass 2003 in der Trinkwasserverordnung ein Nitrit-Grenzwert verankert wurde. Der Grenzwert für Nitrit im Trinkwasser liegt in Österreich bei 0,5 mg/l NO₂ am Zapfhahn und im Ausgang des Wasserwerkes bei 0,1 mg/l [24], [25].

4.4 Bestimmung der Isothermen

Ein Ziel dieser Thesis ist es, das Adsorptionsverhalten verschiedener Östrogene (siehe Kapitel 4.2.1) zu untersuchen. Hierzu werden Becherglasversuche durchgeführt, welche nun beschrieben werden.

Für die Bestimmung der Freundlich-Isothermen wird die Restkonzentration der Stoffe gegen die Beladung der Aktivkohle logarithmisch aufgetragen. Ersteres wird einfach durch die Konzentration der LC-MS-MS-Analytik ermittelt und die Beladung wird durch Formel 2 aus Kapitel 3.1.2 berechnet. Beides logarithmiert und gegeneinander aufgetragen, ergibt die Isotherme, die nach Freundlich ausgewertet wird (Beispiel: Freundlich-Isotherme für IBF in Kläranlagenablauf).

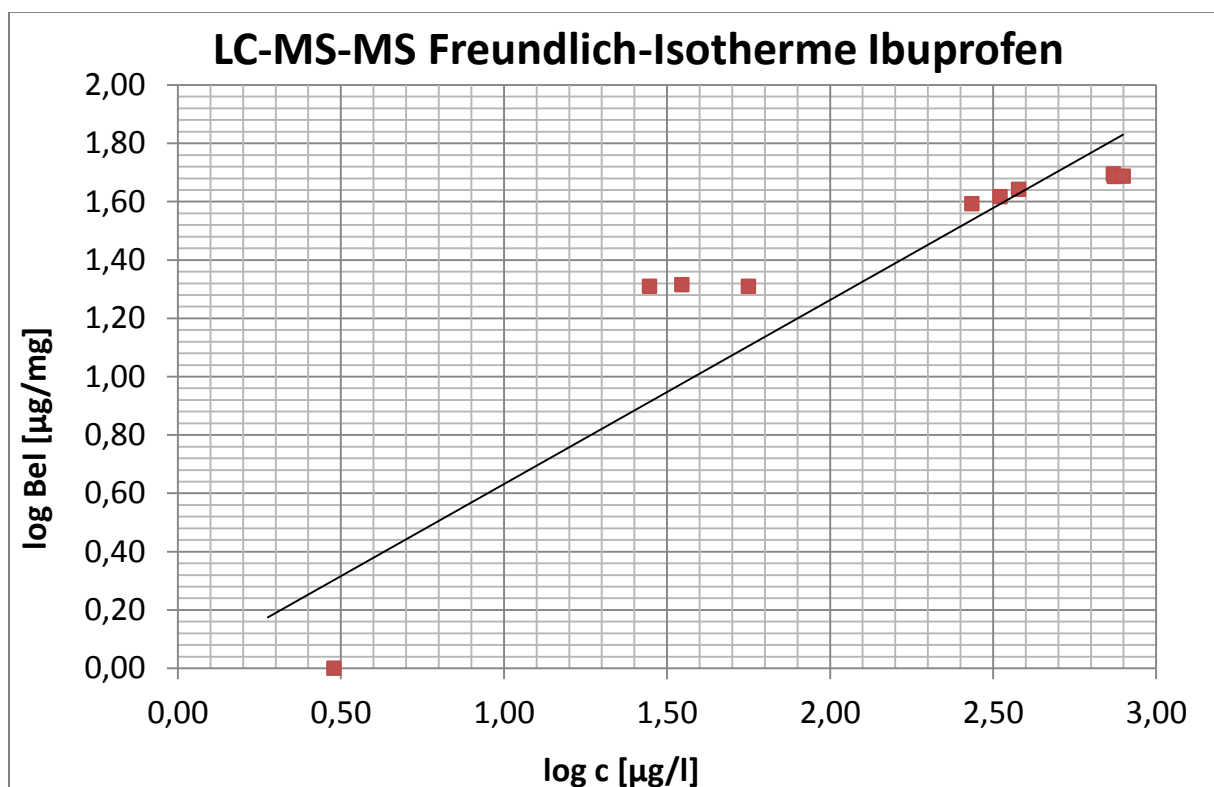


Abbildung 13: Freundlich-Isotherme Ibuprofen in Kläranlagenablauf

Durch diese Geradengleichung kann für beliebige Restkonzentrationen die entsprechende Beladung berechnet werden. Freundlich-Isothermen dienen zur Bemessung einer Anlage, wie in Kapitel 4.5 erläutert wird.

4.4.1 Becherglasversuche

Die Versuche werden in Erlenmeyerkolben mit einem Fassungsvermögen von je 500 ml durchgeführt. Darüber hinaus sind ein Schüttler, eine Präzisionswaage, ein Trockenschrank,

ein 200 ml Kolben, das Medium (Trinkwasser bzw. Kläranlagenablauf), Aktivkohle und die zu untersuchende Substanz notwendig.

Zu Beginn werden die Kolben von jeglichem Schmutz befreit. Dazu werden sie mit Ethanol gespült und verweilen anschließend eine Stunde im Trockenschrank bei circa 100°C. Als nächstes werden verschiedene Mengen an Aktivkohle eingewogen. Jede Kohledosierung wird drei Mal wiederholt und es werden jeweils drei verschiedene Mengen abgewogen. Die nachstehende Tabelle zeigt die genauen Kohlemengen und die parallelen Wiederholungen (A, B, C). Es wird in der Nomenklatur lediglich zwischen den Medien unterschieden. Jede Versuchsreihe wird mit Trinkwasser (im Folgenden durch Trinkwasser oder T abgekürzt) und mit Kläranlagenablauf (im Folgenden durch Abwasser oder A abgekürzt) durchgeführt. Es werden jeweils 200 ml Medium in jeden Kolben dosiert. Im Laufe dieser Thesis werden acht verschiedene Substanzen zugegeben, welche im Verlauf dieses Kapitels beschrieben werden.

Tabelle 4: Schüttelversuch mit jeweiligem Medium

Nomenklatur	Aktivkohlemenge [mg]	Spiking [ml]
Medium 0A	0	0,2
Medium 0B	0	0,2
Medium 1A	2	0,2
Medium 1B	2	0,2
Medium 1C	2	0,2
Medium 2A	4	0,2
Medium 2B	4	0,2
Medium 2C	4	0,2
Medium 3A	10	0,2
Medium 3B	10	0,2
Medium 3C	10	0,2
Medium 4A	2	0
Medium 4B	2	0
Medium 4C	2	0
Medium WA	0	0
Medium WB	0	0

Die Aktivkohle wird zusammen mit dem Medium in den Erlenmeyerkolben gegeben und vermischt. Zuletzt wird die zu testende Substanz gespiked und der Schüttelversuch (Becherglasversuch) kann über Nacht (circa für 18 Stunden) auf den Schüttler gegeben

werden. Dieser Zeitraum von 18 Stunden hat sich aus vorausgehenden Untersuchungen als ausreichende Kontaktzeit zur Erreichung eines Gleichgewichts erwiesen.

Diese eingemessenen Aktivkohlemengen führen bei Zugabe von 200 ml Medium (Trinkwasser bzw. Abwasser) in den Erlenmeyerkolben zu folgenden Konzentrationen:

Tabelle 5: Aktivkohlekonzentrationen der Medien

Nomenklatur	Aktivkohlekonzentration [mg/l]
Medium 0A	0
Medium 1A	10
Medium 2A	20
Medium 3A	50
Medium 4A	20

Die Versuchskonzentrationen werden 2-3 Mal wiederholt (Parallelansätze: siehe Tabelle 4). In Tabelle 5 ist die Wiederholung A aufgelistet. Die Konzentrationen bei den Wiederholungen B und C sind identisch.

Nachdem die Proben über Nacht geschüttelt werden, kann davon ausgegangen werden, dass sich in allen Konzentrationsbereichen das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Alle Proben werden vom Schüttler genommen und im Anschluss zur Entfernung der Aktivkohle durch einen Glasmikrofaserfilter filtriert. Die daraufhin folgende Analyse der Proben erfolgt anhand der in Kapitel 4.7 beschriebenen Methoden.

Insgesamt wurden diese Versuche acht Mal mit je einer anderen Spikingsubstanz durchgeführt. Um sich in das Versuchshandling einzuarbeiten, wurde zunächst ein Mix aus allen drei genannten Östrogenen getestet. Bei den darauffolgenden Versuchen werden Estron, Estradiol und Ethinylestradiol jeweils einzeln gespiked. Um die Versuchsergebnisse auf die Vergleichbarkeit mit bisherigen Versuchen überprüfen zu können, werden zwei Stoffe mit bereits bekanntem Adsorptionsverhalten, nämlich Diclofenac und Ibuprofen herangezogen. Durch diese Ergebnisse kann zusätzlich ein Bezug zu bereits vorliegenden Versuchsergebnissen zum Adsorptionsverhalten von anderen Einzelsubstanzen hergestellt werden. Der siebte Versuch behandelt die Verknüpfung zwischen den Filtersäulen und den Isothermen. Es wird die in den Säulenversuchen eingesetzte Spurenstoff-Mixtur auch im Schüttelversuch analysiert. Um die vierte Fragestellung (Nitritproblematik) zu beantworten, wird ein Versuch mit Nitratspiking durchgeführt.

Tabelle 6: Spikingsubstanzen und deren Konzentration aller Becherglasversuche

Versuch	Spiking	Konzentration eingespiked
1.Versuch	E1, E2, EE2	1 mg/l
2.Versuch	E1	1 mg/l
3.Versuch	E2	1 mg/l
4.Versuch	EE2	1 mg/l
5.Versuch	DCF	1 mg/l
6.Versuch	IBF	1 mg/l
7.Versuch	Spurenstoff-Mixtur	1 µg/l
8.Versuch	Nitrat	5 mg/l

Tabelle 6 zeigt alle durchgeführten Versuchsreihen mit der jeweiligen Spikingsubstanz. Der Versuch 1 dient lediglich zur Handhabung der Versuchsdurchführung und wird daher in dieser Thesis nicht ausgewertet.

4.5 Bemessung durch Isothermen

Zur Bemessung eines Aktivkohle-Druckfilters sind vor allem drei Kriterien von Relevanz. Zum einen die Kontaktzeit des Mediums mit der Aktivkohle, welche durch die Dimensionen des Filters festgelegt wird. Zum anderen das durchgesetzte Bettvolumen ($\text{m}^3 \text{ Medium} / \text{m}^3 \text{ Aktivkohle}$). Zudem spielt die Korngröße der Aktivkohle eine Rolle [14].

Isothermen, welche wie oben beschrieben durch Laborversuche ermittelt werden, stellen die Grundlage für die Bemessung einer Großanlage dar. Die gewünschten, maximalen Restkonzentrationen müssen für die Bemessung festgelegt werden und können beispielweise durch Grenzwerte vorgegeben sein. Durch die Geradengleichung wird zunächst die erreichbare Beladung berechnet. Dafür wird Formel 2 herangezogen. Die Anfangskonzentrationen des zu entfernenden Stoffes in dem zu behandelnden Medium sind idealerweise durch vorangegangene Messungen erhoben. Je nachdem welches Volumen der zu verwendende Reaktor hat, kann die Befüllung der Aktivkohle und der entsprechende Durchfluss dessen berechnet werden. Der Vorteil am Bemessungsansatz über Isothermen ist, dass bei Adsorption mehrerer Substanzen, lediglich die Isotherme, welche am niedrigsten liegt und somit den am schlechtesten adsorbierbaren Stoff repräsentiert beachtet werden muss. Sobald eine Isotherme über einer anderen liegt, wird dieser Stoff mit der Bemessung der Isothermen darunter auf jeden Fall adsorbiert (Hintergrundbelastung nicht berücksichtigt). Durch die Ermittelten Freund–Isothermen kann das Adsorptionsverhalten eines Stoffes zu einem Adsorbens beschrieben werden. Dabei kommt es auf die Freundlich-

Konstanten an. Je höher K_F ist, desto besser lässt sich ein Stoff adsorbieren und genauso verhält sich der Exponent. Umso größer dieser ist, desto besser ist die Adsorption, da die Bindungskräfte zwischen dem Stoffe und dem Adsorbens größer sind. Diese Konstanten können durch die Auswahl der Aktivkohle beeinflusst werden, beispielsweise werden die K_F -Werte durch eine große spezifische Oberfläche höher und ein großer Porendurchmesser des Adsorbens zu kleinen Exponenten n führt [14], [15], [16].

4.6 Ermittlung von Durchbruchkurven

Unter einer Durchbruchkurve wird das Durchbrechen des zu adsorbierenden Stoffes in der Kohleschüttung über die Zeit (bezogen auf das Bettvolumen) im Medium und somit das Ausbleiben einer Entfernung durch Adsorption verstanden. Das Bettvolumen ist das auf das durchgesetzte Volumen normierte Filtervolumen (m^3 Durchsatz/ m^3 Aktivkohle). Durchbruchkurven zeigen, nach welchem Zeitraum ein Filter kein Adsorptiv mehr aufnehmen kann, weil er vollständig beladen ist. Das bedeutet, sobald die Ein- und Austrittskonzentration der zu entfernenden Substanz gleich ist, ist der Durchbruch erreicht. Mit Durchbruchkurven können Kosten für den Betrieb, die Investition und Instandhaltung abgeschätzt werden und dienen als Maß für die Standdauer der Aktivkohle. Des Weiteren kann die Dimensionierung zur Erreichung des Reinigungsziels angepasst werden. Abbildung 14 veranschaulicht den Konzentrationsverlauf:

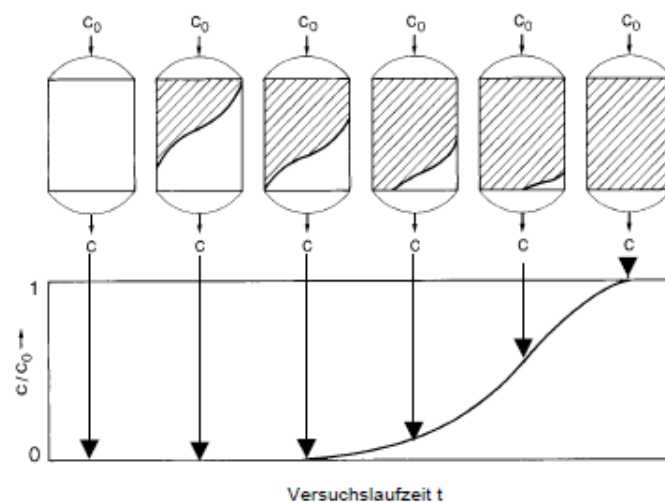


Abbildung 14: Durchbruchkurve eines Festbettfilters [15]

Zu Beginn wird das Adsorptiv überwiegend im Bereich des Filterzulaufs zurückgehalten. Sobald in diesem Bereich eine Sättigung eintritt, wird der anschließende Bereich zur Adsorption verwendet. Die Austrittskonzentration ist in einem unbenutzten Filter so gering, dass sich anfangs keine Konzentration in der Durchbruchkurve zeigt. Es werden erst

Konzentrationsveränderungen sichtbar, sobald bereits mehrere Teile der Filterschüttung erschöpft sind und somit nicht mehr die Konzentrationen vollumfänglich adsorbiert werden können. Der letztendliche Durchbruch findet statt, wenn die ganze Schüttung gesättigt ist, sprich $c/c_0 \geq 1$. Wie auch die Isothermen hilft diese Kurve zur Auslegung von Filteranlagen.

Da Durchbruchkurven unter realen Bedingungen ermittelt werden sollen, gibt es KleinfILTER (Filtersäulen), mittels derer diese Kurven bestimmt werden können. Diese KleinfILTERtests werden auch Rapid Small-Scale Column Tests (RSSCT) genannt. In diesen Tests werden im kleinen Maßstab die kinetischen und hydraulischen Bedingungen einer Großanlage simuliert. Der Vorteil dieser Tests ist, dass die Bedingungen soweit verändert werden können, dass der Durchbruch wesentlich schneller eintritt und somit der zeitliche-, sowie der finanzielle Aufwand für solche Tests deutlich geringer ist als Untersuchungen an der Großanlage. Hierfür sind die Auslegungsparameter der Großanlage auf einen kleinen Maßstab herabzusetzen. Dadurch kann die ermittelte Durchbruchkurve einfach auf die Großanlage übertragen werden [14], [15]. Ausgewertete Resultate werden wie in Abbildung 15 dargestellt.

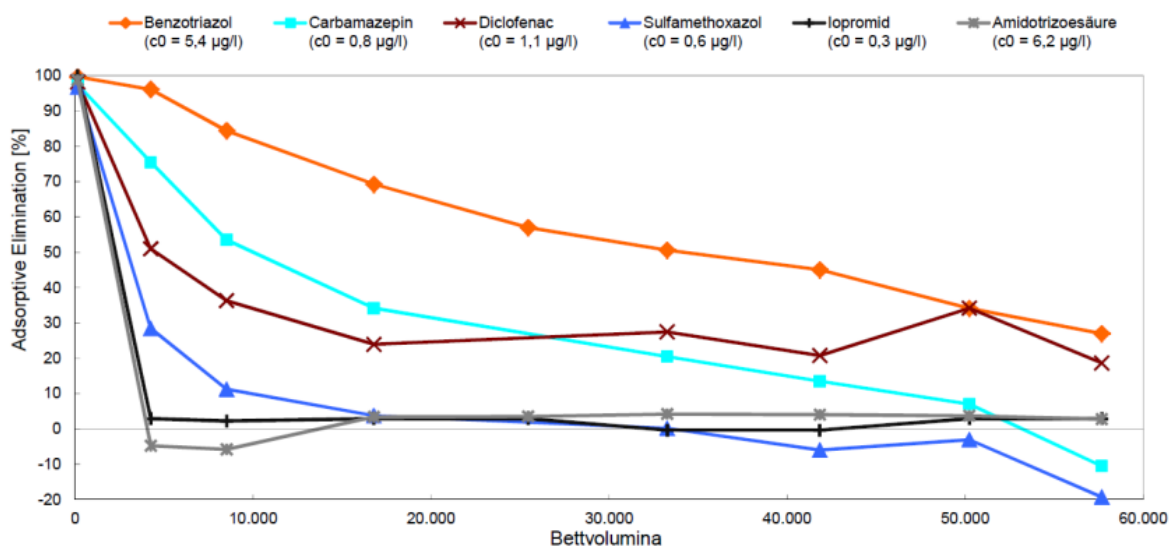


Abbildung 15: Beispiel eines adsorptiven Eliminationsverlauf durch RSSCT [14]

Diese Abbildung veranschaulicht die Elimination von verschiedenen Spurenstoffen in Bezug auf das durchgesetzte Bettvolumen.

4.6.1 Filtersäulenversuche

Die hier verwendeten Filtersäulen sind den Auslegungsbedingungen der Pilotanlage angepasst. Abbildung 16 zeigt den Aufbau der verwendeten Filtersäulen.



Abbildung 16: Verwendete Filtersäule 1 befüllt

Die Filtersäulen werden von oben und unten beschickt. Die Säulen sind aus Plexiglas und haben jeweils an beiden Öffnungen eine Nut für die Sinterfilter. Diese haben eine Porengröße von 250 – 500 μm , um die Aktivkohle vom Ausschwemmen zu hindern. Des Weiteren sind die Säulenaufsätze (siehe Abbildung 17) mit einer konischen mittigen Öffnung ausgestattet, um eine gleichmäßige Strömung zu gewährleisten.

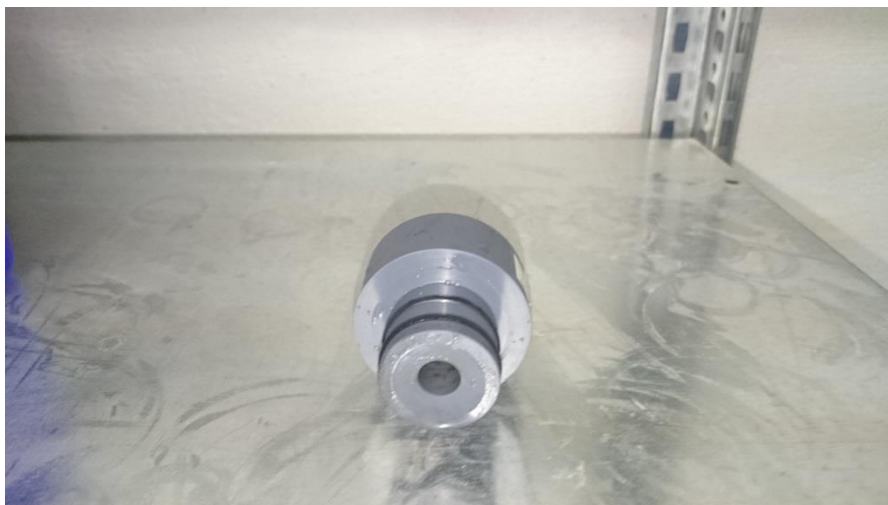


Abbildung 17: Säulenaufsatz Säule 4

Die Pilotanlage hat folgende Kenndaten:

Tabelle 7: Kenndaten der bestehenden Pilotanlage [7]

Parameter	
Füllvolumen	1,5 m ³
Volumenstrom	3,0 m ³ /h
Filtergeschwindigkeit	2,3 m/h
Kontaktzeit	30,0 min

Die Pilotanlage hat einen Durchmesser von 1,3 m und eine Höhe von 2,35 m, wodurch sich eine Aktivkohlefüllung von circa 1,5 m³ ergibt. Das heißt, die Filtersäulen sind so ausgelegt, dass sie dieselbe hydraulische Verweilzeit von 30 Minuten haben. Der Durchmesser der Filtersäulen liegt bei 2,4 cm, bei einem Volumen von rund 70 ml und der Schüttdichte der verwendeten Aktivkohle ergibt sich eine Füllhöhe von knapp 16 cm. Dadurch lässt sich der notwendige Durchfluss der Filtersäule berechnen [7].

Formel 13: Notwendiger Durchfluss bei vorgegebener Kontaktzeit von 30 Minuten

$$\dot{V} = \frac{V}{\tau} = \frac{70 \text{ cm}^3}{0,5 \text{ h}} = 140 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}} = 140 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$$

Laut Pinnekamp und Bornemann [14] soll die Aktivkohle zum Einfüllen in die Filtersäulen getrocknet sein und dem Gewicht nach eingefüllt werden. Dadurch werden Ungenauigkeiten durch die Wechselwirkung zwischen der Aktivkohle und dem Plexiglas der Säule verhindert. Sobald die Aktivkohle befeuchtet wird, ist der Umgang mit dieser schwierig und beim Einfüllen klebt diese an der Einfüllöffnung der Filtersäule. Für die in dieser Thesis durchgeführten Versuche wird jede Säule mit je 15 g Aktivkohle befüllt und im Anschluss über mehrere Tage gewässert.

Im nächsten Schritt wird der Versuchsaufbau der vier Filtersäulen dargestellt. Um optimale Versuchsbedingungen zu gewährleisten, ist der Aufbau im Keller aufgestellt, wo er weder Sonneneinstrahlung noch Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Zusätzlich wird eine Schlauchquetschpumpe benötigt, eine Halterung der Säulen und Kanister für den Zu- und Ablauf aus den Säulen. Abbildung 18 zeigt den Versuchsaufbau.



Abbildung 18: Versuchsaufbau Filtersäulenversuche

In der Abbildung 18 findet sich links die Schlauchquetschpumpe, rechts daneben die vier Filtersäulen, ein Waschbecken für den Ablauf und im unteren Bereich des Bildes die Zulaufkanister bzw. -tonne.

Um den eigentlichen Versuch zu starten, wird Aktivkohle für alle vier Filtersäulen im Trockenschrank getrocknet und jeweils 15 g in jeder Säule eingefüllt. Anschließend werden diese über 2 – 3 Tage gewässert, um die Säulen daraufhin erneut mit Trinkwasser von Luftblasen zu befreien. Die vier Filtersäulen werden über mehrere Tage mit Trinkwasser beschickt und regelmäßig geschüttelt, um noch bestehende Blasen zu entfernen. Sobald alle Säulen größtenteils von Luftblasen befreit sind, wird der geplante Zulauf (Tabelle 8) angesetzt.

Tabelle 8: Zulaufzusammensetzung Filtersäulen

	Medium	Spiking	Menge	Durchfluss
Säule 1 Zulauf	Trinkwasser	ja	4 l Medium + 4 ml Spiking	140 ml/h
Säule 2 Zulauf	Kläranlagenablauf	nein	4 l Medium	140 ml/h
Säule 3 Zulauf	Kläranlagenablauf	ja	12 l Medium + 12 ml Spiking	140 ml/h
Säule 4 Zulauf	Kläranlagenablauf	ja	12 l Medium + 12 ml Spiking	280 ml/h

Tabelle 8 listet die Zusammensetzungen der verschiedenen Säulenzuläufe auf. Da Säule 3 und 4 dieselbe Zusammensetzung haben, jedoch unterschiedliche Durchsätze, werden sie in einem Behälter angesetzt. Säule 1, 2 und 3 werden jeweils mit den berechneten 140 ml/h durchströmt, um auf dieselbe Kontaktzeit wie im Aktivkohlefilter der Pilotanlage zu kommen. Filtersäule 4 hat den doppelten Durchfluss (280 ml/h), es ergibt sich somit die doppelte Filtergeschwindigkeit bzw. die Hälfte der Kontaktzeit als in den anderen Säulen. Die Zuläufe werden täglich frisch angesetzt, um mögliche Fehler, wie zum Beispiel einen Abbau der Substanzen zu vermeiden. Je nach Bedarf werden die Zulauf- und Ablaufschläuche durch Quetschen dieser von biologischem Bewuchs (Biofilm) befreit. Pumpenschläuche sollen bei Bedarf (z.B.: Verstopfung, Durchflussmenge zu gering bzw. zu hoch) gewechselt werden.

Um die Durchbruchskurve zu ermitteln, wird einmal pro Woche eine Beprobung aller Zu- und Abläufe durchgeführt. Die Zu- und Ablaufproben werden auf DOC und Spurenstoffe analysiert. Weiters werden UV-VIS- und EEM-Messungen durchgeführt. Zusätzlich werden der pH-Wert und die Temperatur gemessen sowie die Durchflussmenge überprüft.

4.7 Analytische Verfahren

In diesem Kapitel wird auf drei verwendete Methoden der Analyse eingegangen. Dabei handelt es sich um die UV-VIS-, die EEM-Messung und die LC-MS-MS-Analyse.

4.7.1 UV-VIS-Messverfahren

Bei der UV-VIS-Spektroskopie (UV steht für ultraviolettes Licht, VIS für sichtbares Licht) handelt es sich um eine Methode zur Ermittlung der Lichtabsorption. Dies bedeutet, dass Licht mit einer Wellenlänge von 200 bis 700 nm durch die mit Probe gefüllte Küvette strahlt und drei verschiedene Vorgänge stattfinden können. Erstens kann das Licht transmittieren,

spricht einfach durchleuchten. Zweitens kann es gestreut werden und zuletzt kann es absorbiert (aufgenommen) werden. Die Streuung an Partikeln ist durch zuvor durchgeführte Filtration vernachlässigbar klein. Jede Substanz hat ein eigenes Absorptionsspektrum. Je nach Wellenlänge, bei der eine Substanz am besten absorbiert, kann die Messwellenlänge angepasst werden. Bei organischen Spurenstoffen ist dies wegen ihrer aromatischen Struktur vor allem bei einer Wellenlänge von 254 nm der Fall, weshalb für die Bestimmung der SAK_{254} herangezogen wird. Die Messgenauigkeit kann durch die Größe der verwendeten Küvette verändert werden. Je größer der Küvettendurchmesser, desto empfindlicher misst das Spektroskop, da sich mehr zu absorbierende Teilchen darin befinden. Für die Auswertung wird die Küvettengröße auf Meter umgerechnet und zum spektralen Absorptionsmaß (SAK) umgerechnet [8].

Formel 14: Berechnung von SAK durch UV-VIS-Messung [8]

$$SAK = \frac{A}{d}$$

Die ausgegebene Größe bzw. die Intensität ist hier A und d entspricht dem Küvettendurchmesser in Meter. Dieser Wert korreliert mit dem DOC-Wert (gelöster organischer Kohlenstoff), jedoch ist der Messaufwand für die SAK-Berechnung geringer [8]. Das Messgerät selbst ist wie folgt aufgebaut:

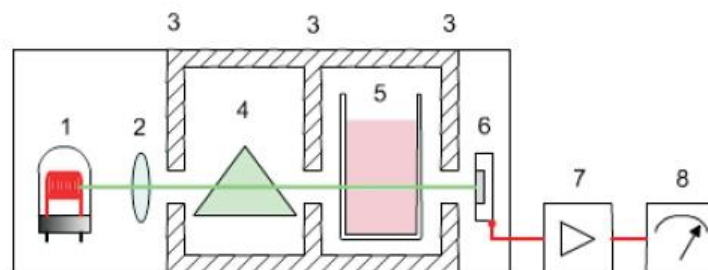


Abbildung 19: Aufbau eines UV-VIS-Spektrometers

Die Lichtquelle ist durch die Nummer 1 gekennzeichnet. Hinter der 2 verbirgt sich die Optik, Nummer 3 ist die Blende. Der Monochromator wird durch 4 gezeigt, die Küvette mit Probe und dessen Haltung ist durch 5 dargestellt. Der Detektor befindet sich an Stelle 6 und mündet in den Verstärker (7), woraufhin die Aufzeichnung durch einen PC erfolgt (8) [26]. Das verwendete Gerät nennt sich „Lambda 35 UV/VIS Spectrometer“ der Firma PerkinElmer und deren Spektren sind wie folgt grafisch dargestellt:

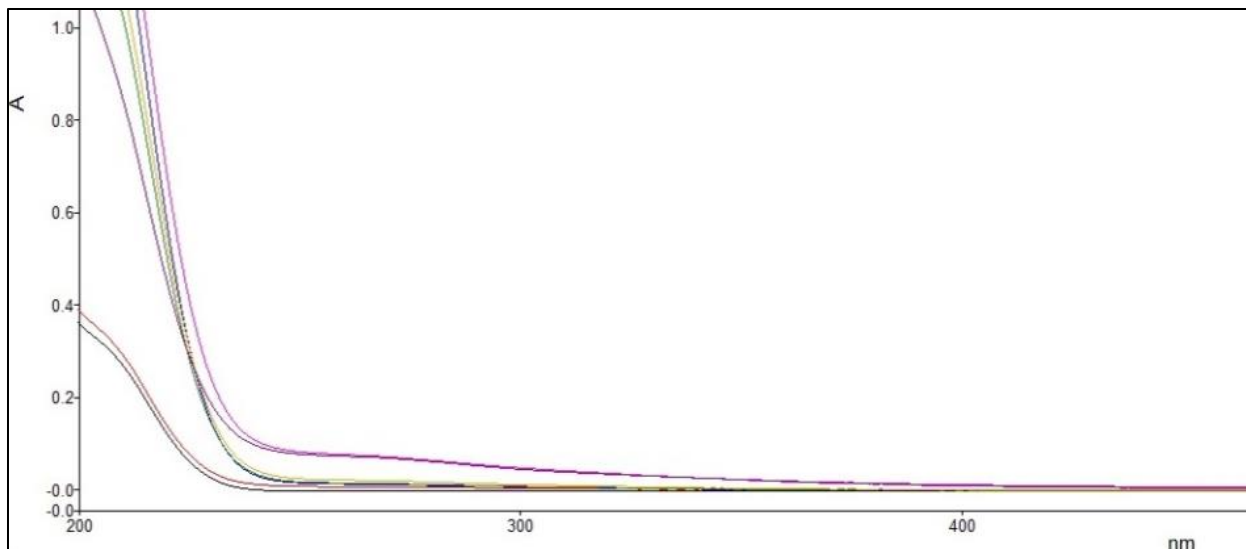


Abbildung 20: Spektrenverlauf Filtersäulen Beprobung

4.7.2 3D-Fluoreszenzspektroskopie (EEM)

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird das zu untersuchende Medium mittels elektromagnetischer Strahlung angeregt. Dabei kommt es zu Quantensprüngen in den Elektronenorbitalen, welche wellenlängen- und stoffspezifisch sind. Diese Sprünge fallen in den Ausgangszustand zurück und senden dabei elektromagnetische Strahlung aus. Diese Strahlung wird als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet und im 90° Winkel zum Medium detektiert.

Bei der hier verwendeten Methode handelt es sich um ein 3D-fluoreszenzspektroskopisches Verfahren. Dies bedeutet, dass eine EEM (excitation-emission-matrix) erzeugt wird. Hierbei wird bei Anregung einer spezifischen Wellenlänge (excitation) und simultaner Messung des 90° Emissionsspektrums (emission) ein gewisser Wellenlängenbereich abgetastet. Dies lässt sich in einer EEM darstellen und die entstandenen Intensitätsmaximas können qualitativ und quantitativ Aufschluss über die Stoffzusammensetzung eines Gemisches geben. Das in dieser Masterthesis verwendete Gerät gehört zur Produktpalette der Firma Horiba Scientific und nennt sich „Aqualog“. Dieses Gerät misst zusätzlich das Absorptionsspektrum, wodurch Lichtschwächung der Absorption kompensiert werden können und Störeffekte der Rayleigh-Streuung ausgeblendet werden. Dieser Vorgang gleicht der UV-VIS-Messmethode und daher wird auf Kapitel 4.7.1 verwiesen. Das Resultat sind sofort sichtbare, farbliche 3D-Schaubilder wie in Abbildung 21 beispielhaft dargestellt [27], [28].

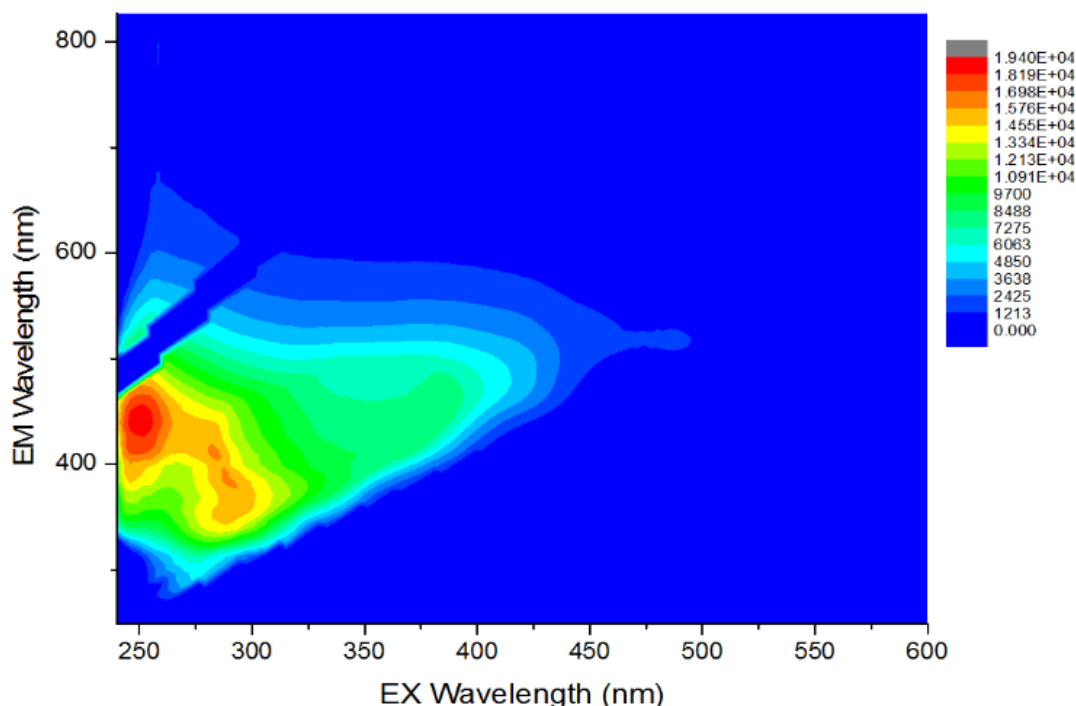


Abbildung 21: EEM-Spektrum Kläranlagenablauf

Durch die farblich dargestellten Signalintensitäten kann eine erste grobe Abschätzung des Konzentrationsbereiches erfolgen. Kläranlageninhaltsstoffe einer kommunalen Anlage schwanken meist nicht sehr, wodurch das zu zeigende Spektrum in etwa gleich bleibt. Sobald eine Messung ein Spektrum aufzeigt, welches sich signifikant unterscheidet, können Verunreinigungen der Probe die Ursache dafür sein.

4.7.3 LC-MS-MS-Analyse

LC-MS-MS steht für „Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/ Massenspektrometrie“ und bedeutet Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie. In dieser Thesis handelt es sich um den „Primaide 1210 AutoSampler“ der Firma Hitachi und das „3200 Q TRAP LC-MS-MS-System“ der Firma AB Sciex. Dabei handelt es sich um ein analytisches Trennverfahren, bei dem einzelne oder mehrere Verbindungen erfasst werden. Unter der Flüssigkeitschromatographie ist das Trennprinzip zu verstehen, welches mit stationärer und mobiler Phase arbeitet. In dieser Thesis wird ein HPLC-System (high-performance liquid chromatography) zur Trennung verwendet, welches mit höheren Trennleistungen arbeitet als ein normales LC. Die stationäre Phase der HPLC-Analyse ist meist fest und die mobile Phase ist flüssig. In einer mit Packung gefüllten Säule befindet sich die stationäre Phase. Dort findet die eigentliche Trennung statt, welche von der Säulenfüllung und den zu untersuchenden Substanzen abhängt. Der Trennmechanismus kann zum einen durch Adsorption und zum anderen durch Größenausschluss erfolgen. Dabei

ist die Retentionszeit ein maßgebender Wert, welcher den zu untersuchenden Stoff durch Messung eines Standards kennzeichnet. Abbildung 22 zeigt vereinfacht den Trennmechanismus und die Relevanz der Retentionszeit. Der rot markierte Stoff in der Abbildung hat die größte Aufenthaltszeit in der Säule und somit erscheint der Peak für diesen Stoff dementsprechend später. Die gelbe Substanz hat die geringste Retentionszeit und wird als erstes detektiert [29], [30].

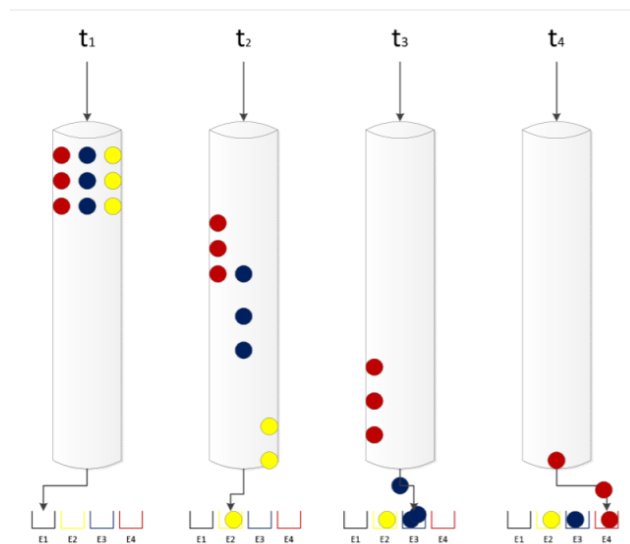


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Trennung mit $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ [29]

Dabei wird eine bestimmte Konzentration des gewünschten Stoffes gemessen (Standard) und dadurch die Retentionszeit ermittelt, bei welcher der Peak auftritt. Da die Substanzen verschieden lang in der Säule verweilen, sind Messungen mehrerer Stoffe möglich. Die mobile, hier flüssige Phase ist für den Transport der Stoffe durch die Säule zuständig und die Vermischung der Probe mit dem Analyten. Nach der Trennung gelangt die Probe in die hintereinander geschalteten Massenspektrometer. Durch das erste Massenspektrometer werden die Ionen selektiert. Das bedeutet, dass abhängig vom verwendeten Analyten eine Masse gewählt wird, welche anschließend abgetrennt wird. Dieses Ion wird im nächsten Abschnitt, der Stoßkammer, fragmentiert. Das letzte Massenspektrometer ermittelt die entstandenen Bruchstücke und bestimmt deren molekulare Masse. Es zeigt sich, dass drei Schritte zum Detektieren notwendig sind, weshalb diese Kopplung meist Triple-Quad genannt wird. Durch diese Messmethode können sehr viele in einer Probe gleichzeitig auftretende Substanzen selektiv analysiert werden. Abbildung 23 zeigt bildhaft den Mechanismus der drei Quadrupole [30], [31].

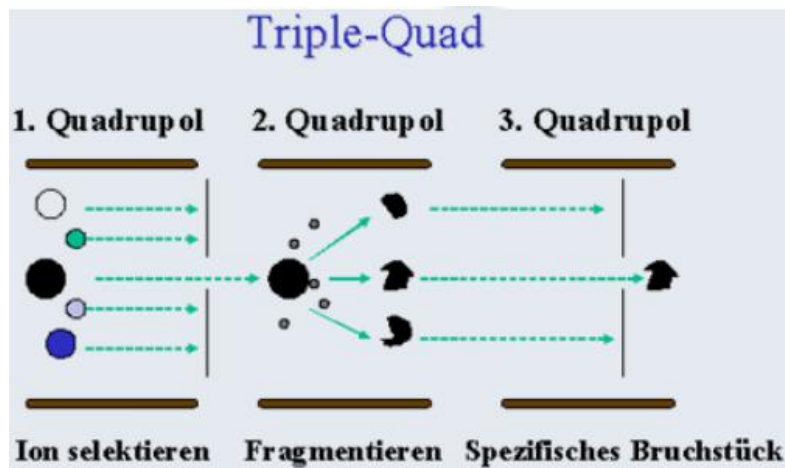


Abbildung 23: Triple-Quadmechanismus [31]

Der Detektor, in dieser Thesis ein „L-4200 UV-VIS Detector“ der Firma Merk Hitachi, nimmt am Ende die getrennten Substanzen bzw. Bruchstücke auf und wandelt diese in ein Signal um. Wie auch bei anderen Messmethoden bestimmt die Form (sprich Höhe und Breite) des Peaks die Konzentration der Substanz. Durch Auswerten der unter dem Peak liegenden Fläche kann die Konzentration eines Stoffes in einer Probe exakt analysiert werden [30].

5 Ergebnisse

Die in Kapitel 4 vorgestellten Methoden werden im Folgenden vertieft und mit Ergebnissen belegt. Eine Bewertung der Ergebnisse wird hier vorerst nicht vorgenommen, folgt jedoch im Kapitel „Diskussion“.

5.1 Ergebnisse der Versuchsreihe mit Östrogenen

In diesem Kapitel soll zum einen der Vergleich dreier Analysemethoden durchgeführt werden und die Einbettung der Adsorptionseigenschaften in die bereits vorhandenen Ergebnisse erfolgen.

5.1.1 Vergleich der Messmethoden an den Östrogenen

Für den Vergleich der Messmethoden wird das Ergebnis der LC-MS-MS-Analyse als Referenzwert genommen. Mit dieser Methode wurden bisherige Versuche zu diesem Thema analysiert und ausgewertet, da sie als einzige Messmethode die genauen Konzentrationen der einzelnen Stoffe detektiert. Nachfolgend (Abbildung 24) sind die Freundlich-Isothermen für Estron (E1), β -Estradiol (E2) und Ethinylestradiol (EE2) in Kläranlagenablauf der LC-MS-MS-Auswertung dargestellt.

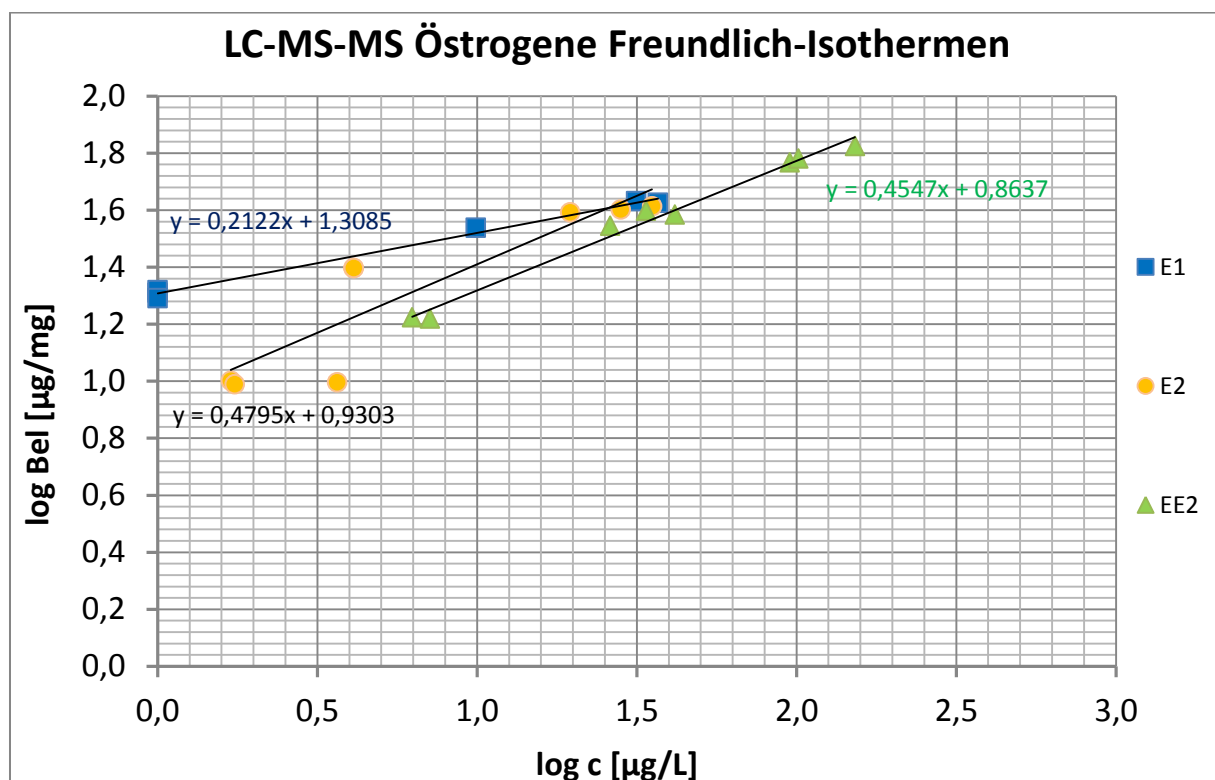


Abbildung 24: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Die x-Achse in Abbildung 24 stellt die logarithmische Restkonzentration der Östrogene dar. Diese wird durch die LC-MS-MS-Auswertung und Logarithmieren der Ergebnisse ermittelt. Die y-Achse trägt die logarithmische Beladung, welche wie in Formel 2 berechnet wird, auf. Zur Wiederholung hier die logarithmische Berechnung der Beladung bezogen auf die Versuche:

Formel 15: Logarithmische Beladung nach Freundlich für Becherglasversuche

$$\log q = \log\left(\frac{(c_0 - c_{\text{gemessen}}) \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}\right] * V_{\text{Medium}} \left[\frac{\text{ml}}{1.000\text{ml}}\right]}{m_{\text{AK,real}} [\text{mg}]}\right) = \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}\right]$$

Die Formel für die logarithmische Beladung und die Berechnung dieser ist bei allen Messmethoden die gleiche. Lediglich die eingesetzten Konzentrationen variieren durch die verschiedenen Messprinzipien.

Die Konzentration der UV-VIS- und EEM-Messung wird durch prozentuale Anteile berechnet. Dabei wird einer Referenzmessung ausgegangen und die prozentualen Differenzen zu dieser berechnet. Da durch die Messungen bei beiden Prinzipien eine Intensität bei verschiedenen Wellenlängen gemessen wird, werden die Konzentrationen durch diese Intensität berechnet. Der relevante Wellenlängenbereich der Östrogene liegt zwischen 250 und 270 nm. In diesem Bereich wird die Intensität der Messungen genauer untersucht und diese mit der höchsten bzw. mit der am geringsten variierenden Intensität als ausschlaggebend angesehen. Diese Wellenlänge wird für eine Versuchsreihe gleichbleibend gewählt.

Es wird davon ausgegangen, dass die Anfangskonzentrationen, welche theoretisch eingespiked werden (entsprechen 1.000 µg/l) als Referenzwert dienen. Der Referenzwert dient als Ausgangspunkt für die Berechnung der prozentualen Änderung der Intensitäten anderer Messwerte, um somit die Konzentration durch die Intensitäten ausdrücken zu können. Die Intensitäten der Messwerte aus der Versuchsanordnung A0A und A0B entsprechen somit diesem Referenzwert, da diese Werte lediglich Kläranlagenablauf und Spiking ohne Aktivkohle beinhalten. Da es sich bei den beiden Werten um Wiederholungen handelt und sie daher dieselbe Konzentrationszusammensetzung haben sollten, werden die gemessenen Intensitäten gemittelt. Formel 16 zeigt die Beziehung zwischen der Referenzintensität und den restlichen Intensitäten der eingegebenen Proben.

Formel 16: Prozentuale Restkonzentration durch Referenzwert

$$\text{Prozentuale Restkonzentration} = \frac{\text{Intensität}_{\text{Probe}} \left[\frac{1}{m} \right]}{\text{Intensität}_{\text{Referenzwert}} \left[\frac{1}{m} \right]} * 100 [\%] = [\%]$$

$$\text{Intensität}_{\text{Referenzwert}} = \frac{\text{Intensität}_{A0A} \left[\frac{1}{m} \right] + \text{Intensität}_{A0B} \left[\frac{1}{m} \right]}{2} = \left[\frac{1}{m} \right]$$

Durch die Ermittlung der prozentualen Restkonzentration kann nun die reale Restkonzentration unter den oben genannten Annahmen berechnet werden. Der Referenzwert entspricht der theoretischen Spikingkonzentration von 1.000 µg/l Östrogene. Somit ergibt sich folgende Gleichung:

Formel 17: Reale Restkonzentration durch Referenzwert

$$\text{Reale Restkonzentration} = \text{Prozentuale Restkonzentration} * \frac{1.000 \left[\frac{\mu g}{l} \right]}{100\%} = \left[\frac{\mu g}{l} \right]$$

Für die Bestimmung der Intensitäten der Messsignale bei den beiden Messmethoden UV-VIS und EEM werden die in Tabelle 9 aufgelisteten Wellenlängen verwendet.

Tabelle 9: Wellenlängen der Östrogene und deren Messprinzipien

Estrogen	Estron	β-Estradiol	Ethinylestradiol
UV-VIS	262 nm	264 nm	265 nm
EEM	261 x 306 nm	264 x 306 nm	267 x 309 nm

Durch Anwendung der Formel 15 und Einsetzen der umgerechneten Konzentrationen, ergeben sich folgende Freundlich-Isothermen für die UV-VIS-Messmethode mit Estron bei 262 nm, β-Estradiol bei 264 nm und Ethinylestradiol mit einer Wellenlänge von 265 nm.

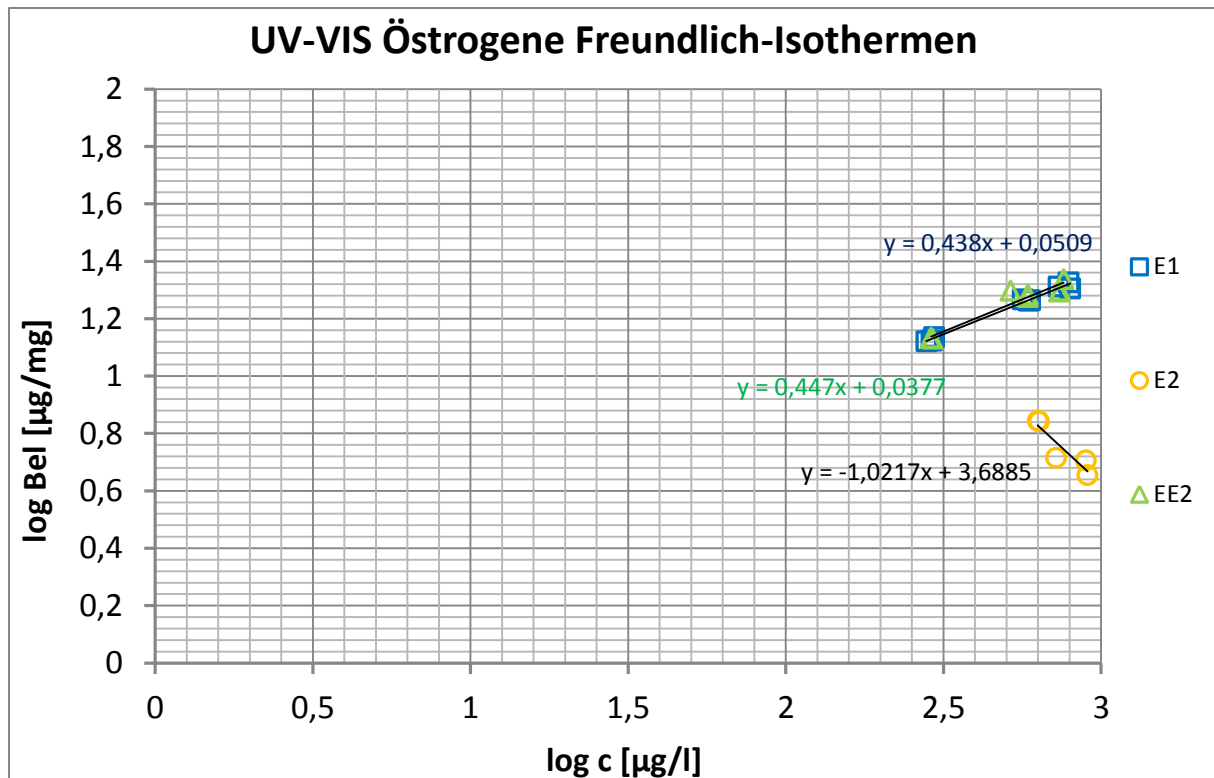


Abbildung 25: Freundlich-Isothermen UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Durch die dreidimensionale Aufnahme bei der EEM-Messung wird der Wellenlängenbereich größer, doch die Auswertung bleibt dieselbe. Der verwendete Wellenlängenbereich liegt für Estron bei 261 x 306 nm, für β -Estradiol bei 264 x 306 nm und für Ethinylestradiol bei 267 x 309 nm.

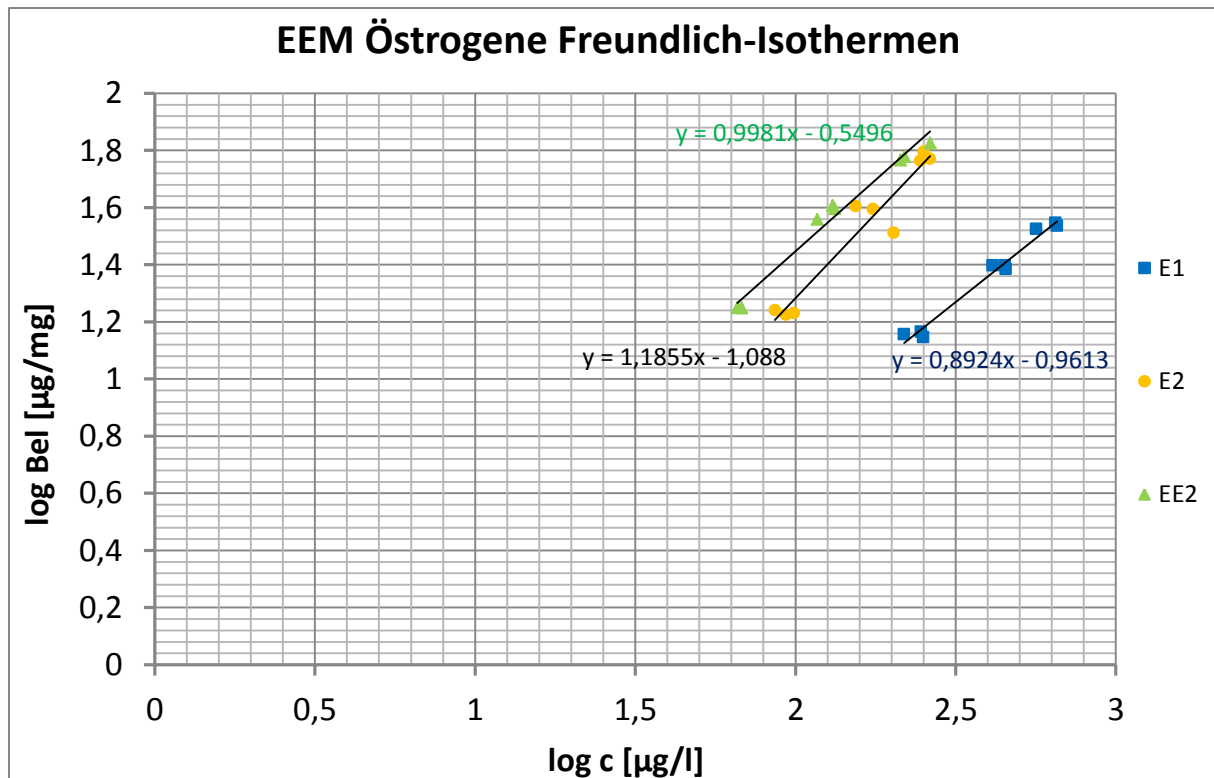


Abbildung 26: Freundlich-Isothermen EEM-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Abbildung 26 stellt die Ergebnisse der EEM-Auswertung dar, welche in Kapitel 6.1.1 diskutiert werden.

Um Ungenauigkeiten durch die oben genommenen Annahmen auszuschließen, wird eine weitere Auswertungsmethode gewählt, welche anstelle der Absolutkonzentrationen die prozentualen Entfernungsraten verwendet. Zu Beginn wird erneut die prozentuale Differenz der Messung zum Referenzwert nach Formel 16 berechnet. Dieser Prozentanteil wird nun vom Referenzwert subtrahiert und diese Differenz gegen die dosierte Aktivkohlemenge aufgetragen. Für die LC-MS-MS-Auswertung ergibt sich folgendes Diagramm:

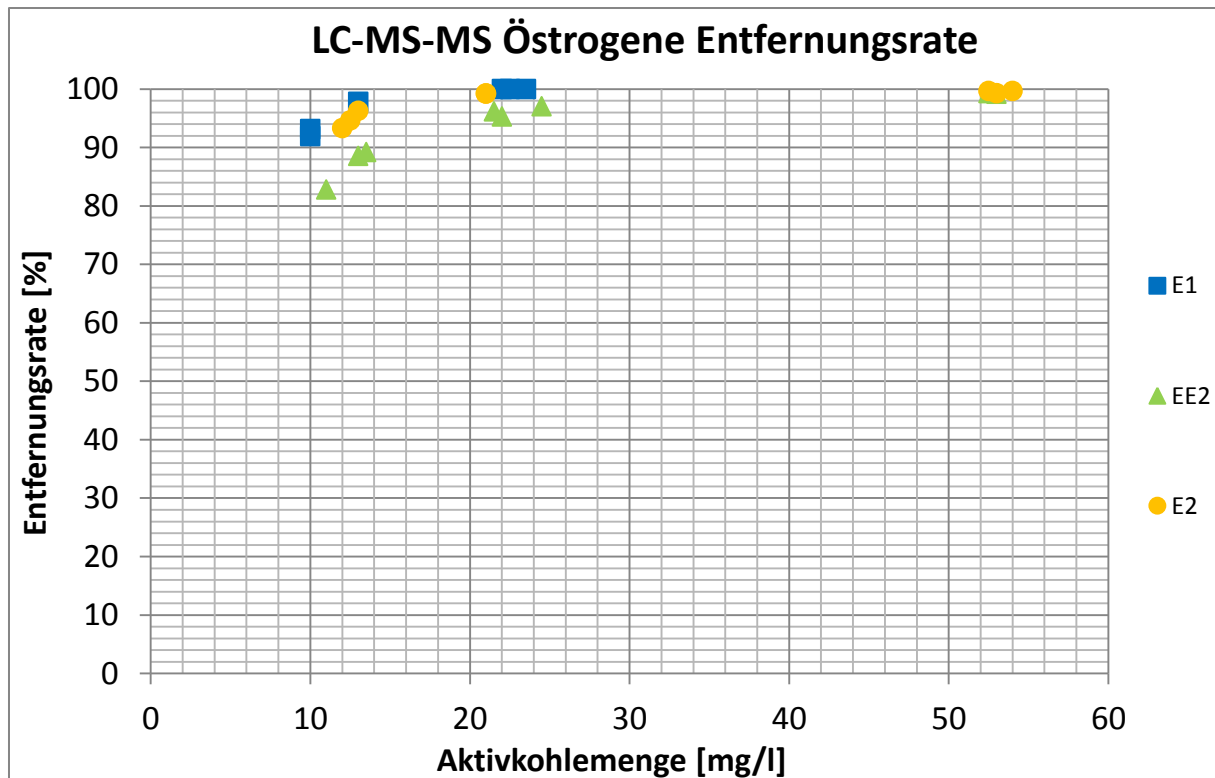


Abbildung 27: Entfernungsrate LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Die UV-VIS-Auswertung zeigt eine Entfernungsrate, welche in Abbildung 28 gezeigt wird. Dabei liegt die Wellenlänge für Estron bei 262 nm, β -Estradiol bei 264 nm und für Ethinylestradiol bei 265 nm.

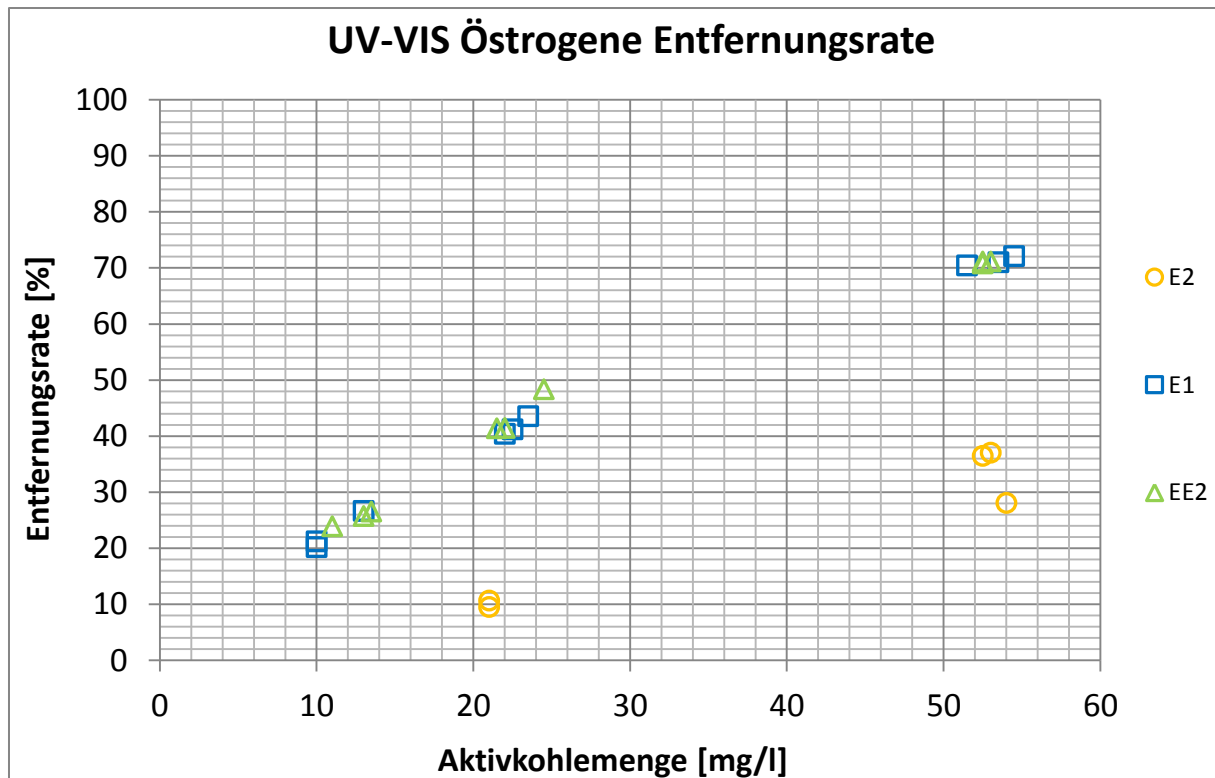


Abbildung 28: Entfernungsrte UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Die EEM-Auswertung wird nach derselben prozentualen Subtraktion ermittelt. Mit Wellenlängen von 261 x 306 nm für Estron, 264 x 306 nm für β -Estradiol und 267 x 309 nm für Ethinylestradiol.

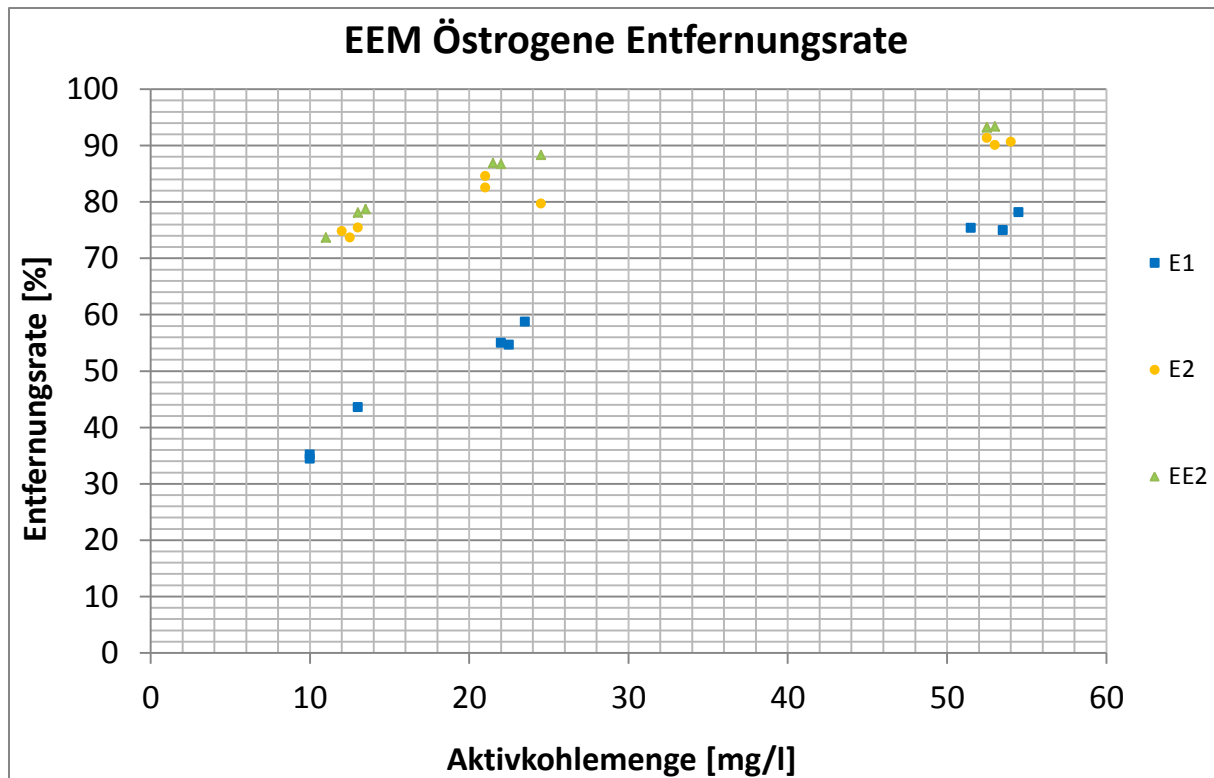


Abbildung 29: Entfernungsrates EEM-Auswertung mit Estron(E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Die Diskussion dieser Auswertungsmethode folgt in Kapitel 6.1.1

Eine weitere Möglichkeit der Auswertung ist die Betrachtung der Aktivkohlemenge und dem nicht umgerechneten Messsignal, welcher sich aus jeder Messmethode ergibt. Das heißt, dass bei der LC-MS-MS-Methode die Restkonzentration in $\mu\text{g/l}$ gegen die Aktivkohlemenge, bei dem UV-VIS- und dem EEM-Messprinzip die gemessene Intensität in Abhängigkeit der eingewogenen Aktivkohlemenge aufgetragen wird. Die unten dargestellte Abbildung zeigt die LC-MS-MS-Auswertung.

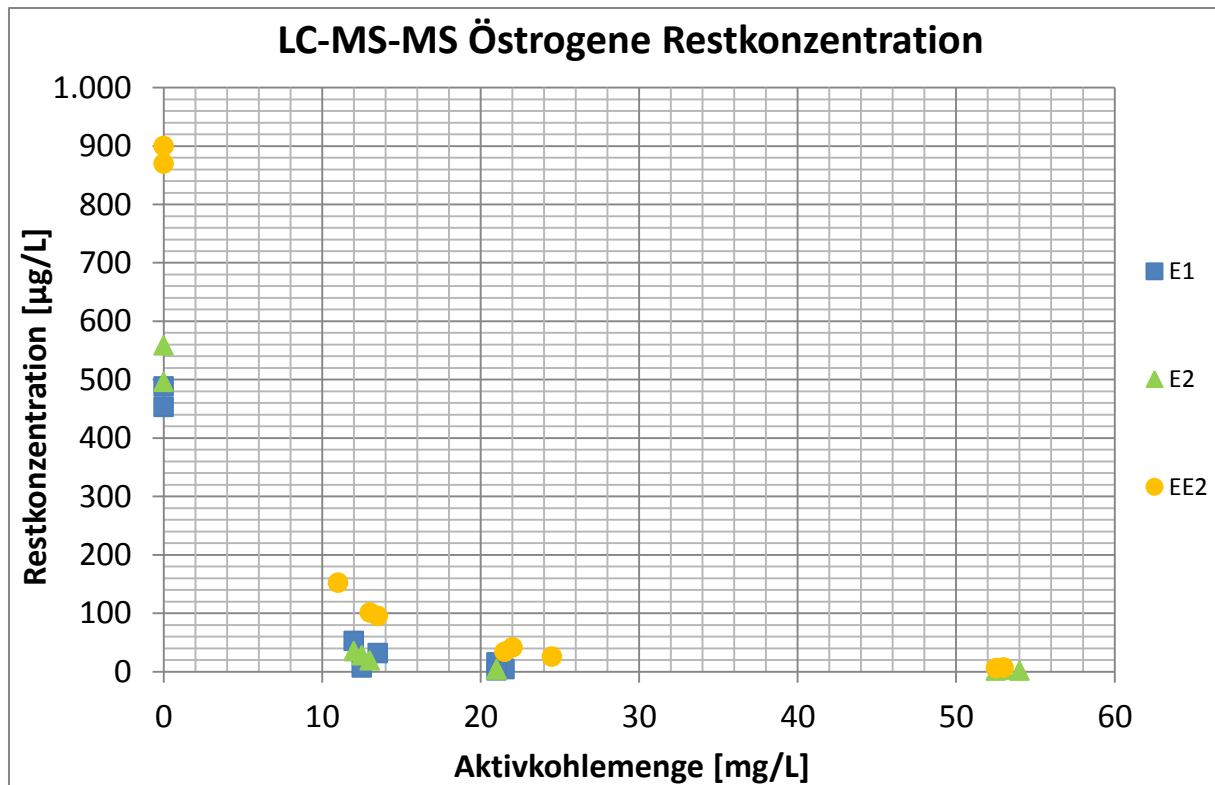


Abbildung 30: Restkonzentration LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Für die UV-VIS-Auswertung bleiben die Wellenlängen gleich, sprich für Estron bei 262 nm, für β -Estradiol bei 264 nm und für Ethinylestradiol bei einer Wellenlänge von 265 nm.

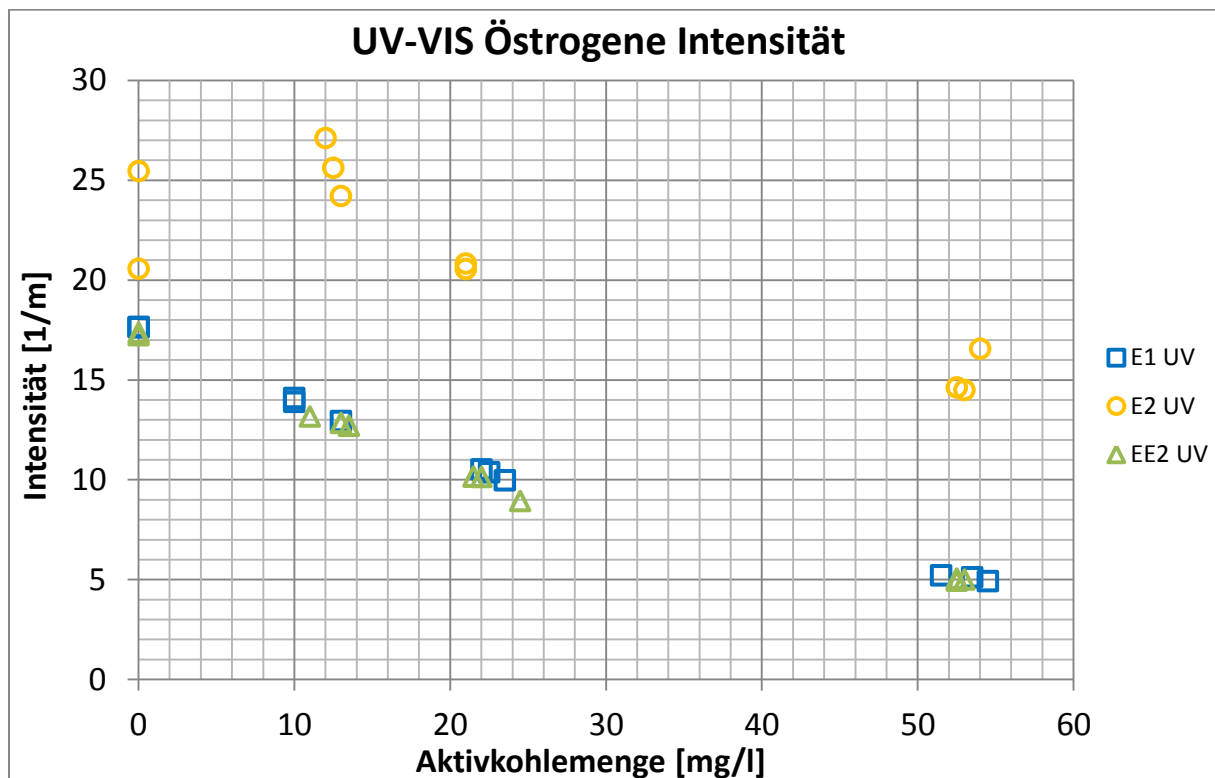


Abbildung 31: Intensität UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

Wie auch bei der UV-VIS-Messung bleiben bei der EEM-Datenauswertung die Wellenlängen hier gleich. Für Estron liegt diese im Bereich von 261 x 306 nm, für β -Estradiol bei 264 x 306 nm und Ethinylestradiol liegt bei 267 x 309 nm.

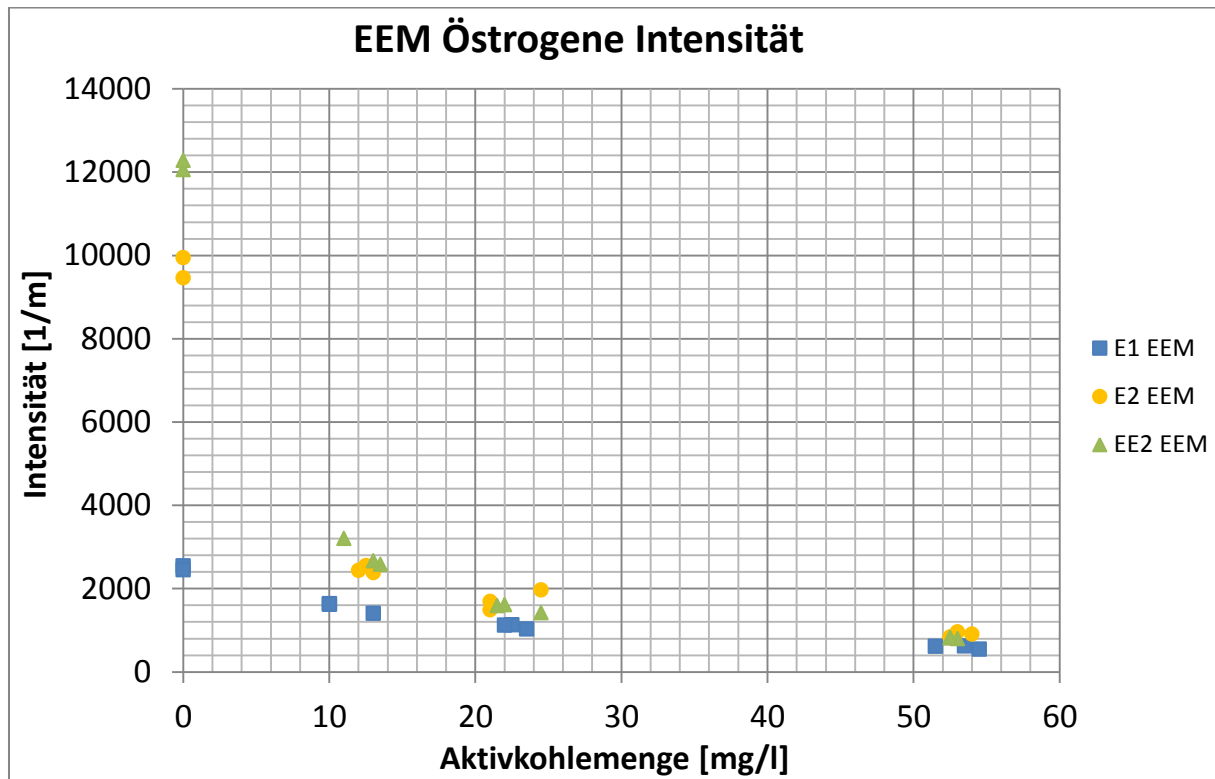


Abbildung 32: Intensität EEM-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)

5.1.2 Einbetten in Adsorptionsmatrix

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden bereits Adsorptionsisothermen von anderen Spurenstoffen ermittelt. Diese wurden ebenfalls mittels Becherglasversuche, siehe Kapitel 4.4.1, durchgeführt und durch die LC-MS-MS-Analyseergebnisse konnten Isothermen erstellt werden. Um eine Vergleichbarkeit der Isothermen zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit nochmals die bekannten Isothermen für Ibuprofen und Diclofenac ermittelt und mit den vorangegangenen Ergebnissen verglichen (Abbildung 33). Da es sich um dieselbe Aktivkohle und denselben Versuchsaufbau handelt, ist der direkte Vergleich möglich.

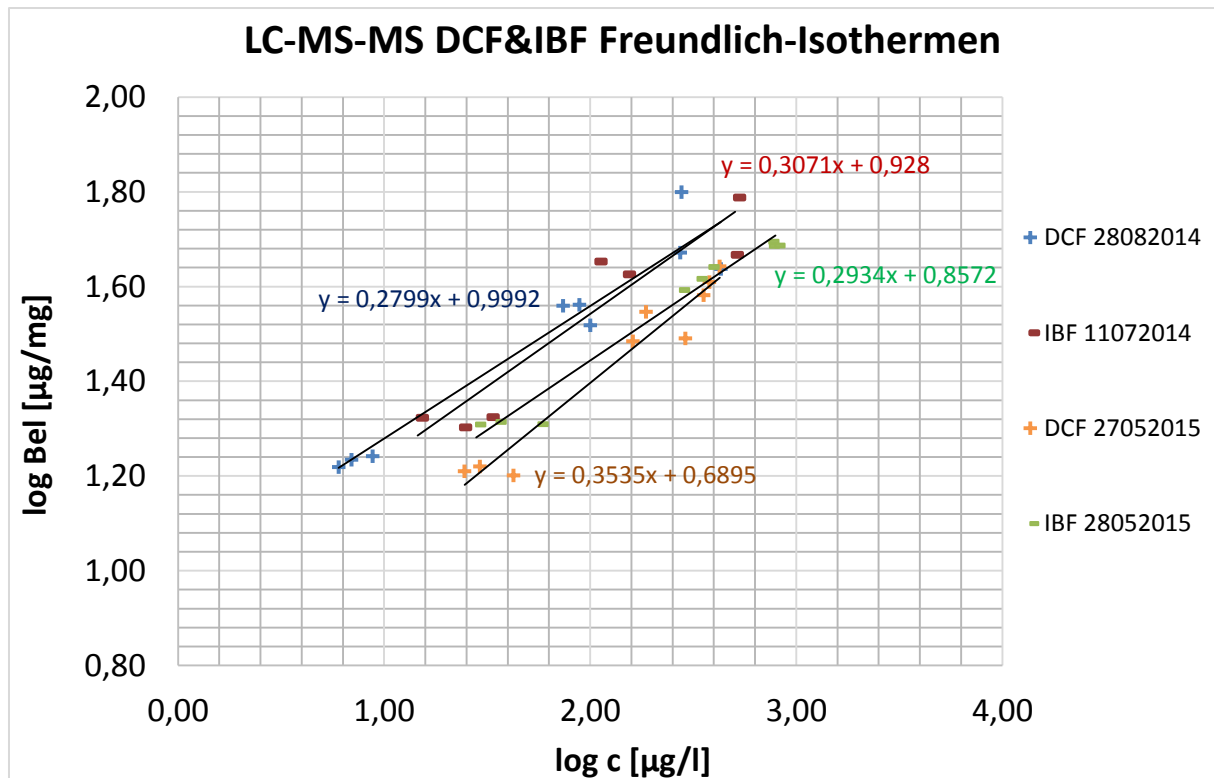


Abbildung 33: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung mit Diclofenac (DCF), Ibuprofen (IBF)

Die Daten aus 2014 in Abbildung 33 sind die bereits vorhandenen Ergebnisse und die Daten aus diesem Jahr (2015) sind Ergebnisse aus den hier beschriebenen Becherglasversuchen.

Da die eigenen Ergebnisse gut zu den bereits bekannten Ergebnissen passen, können die bereits vorhandenen Freundlich-Isothermen um Östrogene ergänzt werden. Hierzu werden lediglich die Auswertungen, wie in Abbildung 24 gezeigt, eingefügt und die Skalierung angepasst. Es handelt sich erneut um die logarithmische Restkonzentration, ermittelt durch die LC-MS-MS-Analyse und die logarithmische Beladung, welche wie oben berechnet wird. Abbildung 34 zeigt die bereits gemessenen und erprobten Spurenstoffe in Kombination mit den Östrogenen, welche in dieser Thesis untersucht wurden.

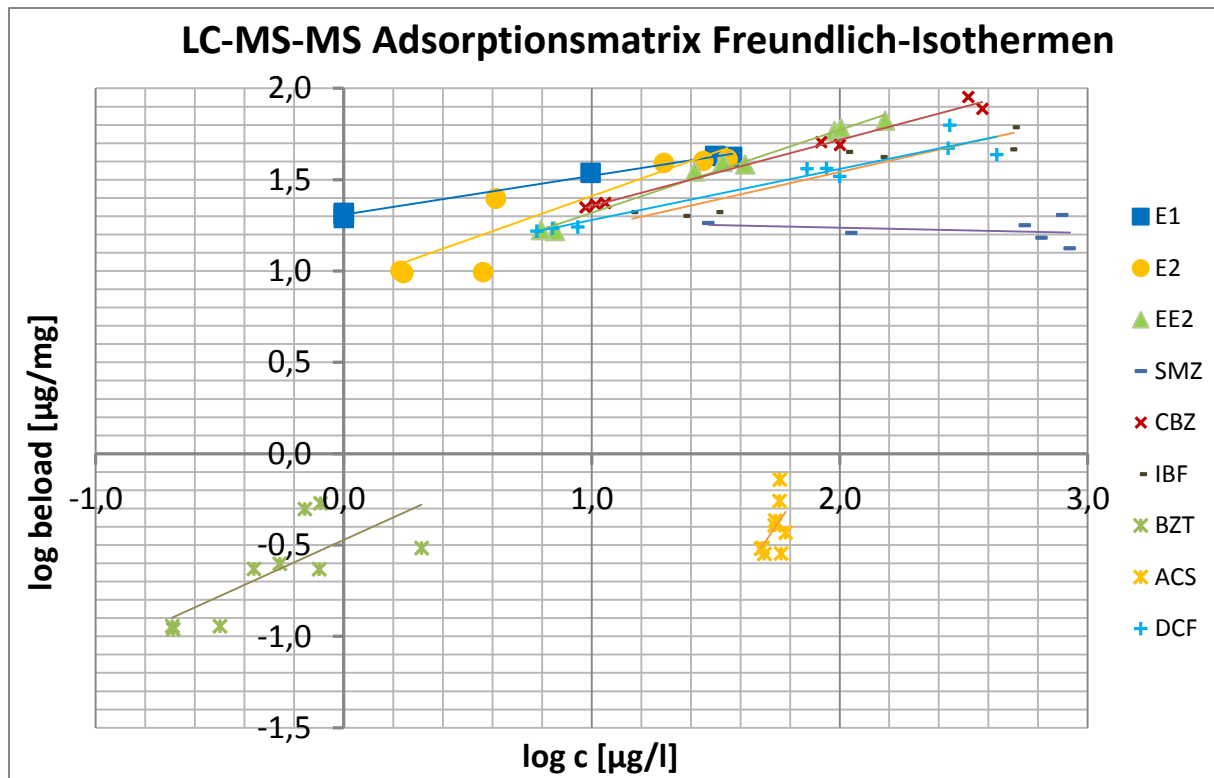


Abbildung 34: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung Adsorptionsmatrix

5.2 Ergebnisse der Versuchsreihe mit der Spurenstoff-Mixtur

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Becherglasversuche mit dem für die Filtersäulen verwendeten Spiking und die Durchbruchskurve der Säulen dargestellt.

Zunächst wird auf den Umgang mit der 1. Versuchsfiltersäule zur Optimierung der Hydraulik eingegangen. Dies diente dem späteren Vermeiden von Fehlern bei der eigentlichen Versuchsdurchführung. Die Filtersäulen sollen bis zu einer Füllhöhe von 16 cm mit Aktivkohle befüllt werden, um auf das notwendige Aktivkohlevolumen von 70 cm³ zu kommen. Zunächst wurde diese befüllt, mit Trinkwasser gewässert und festgestellt, dass die Füllhöhe schwer zu ermitteln ist. Die Aktivkohle schwimmt auf oder haftet an der Filternut des Zulaufs. Da die Füllhöhe auch von der Schüttdichte abhängt, erscheint die Befüllung der Filtersäule nach Gewicht der Aktivkohle besser als die Befüllung nach Füllhöhe. Dadurch wird sichergestellt, dass die Entfernungsraten der Filtersäulen vergleichbar sind. Um das Gewicht der Aktivkohle zu ermitteln, wird diese aus der Säule entnommen und im Trockenschrank bei 105°C über Nacht getrocknet, damit das Wasser verdampft. Im Anschluss wird diese gewogen und ergibt ein Trockengewicht von 15,41 g. Somit wird festgelegt, dass alle weiteren Säulen ebenfalls nach diesem Gewicht befüllt werden sollen,

wobei sichergestellt werden muss, dass die Aktivkohle beim Befüllen in die Filtersäulen trocken ist. Dies wird über die Trocknung im Trockenschrank erreicht und über die Aufbewahrung im Exsikkator unter Luftabschluss sichergestellt. Die über Nacht getrocknete Aktivkohle wird in die 1. Filtersäule zurückgeschüttet, erneut mit Trinkwasser gewässert und mehrere Tage unter mehrmaligem Schütteln beobachtet. Dabei wurde darauf geachtet, ob sich die Menge an Luftblasen in der Säule durch längere Wässerungszeit minimieren lässt und ob aufschwimmende Aktivkohlepartikel vermieden werden können. Das Ergebnis der Beobachtung zeigt, dass die Filtersäulen vor der Beschickung mit dem jeweiligen Zulauf jeweils mindestens zwei Tage mit Trinkwasser gewässert werden müssen, um Luftblasen und Aufschwemmungen zu vermeiden.



Abbildung 35: Mit Luftblasen gefüllte Filtersäule sowie aufschwimmende Aktivkohle

Zu Beginn wurde die 1. Filtersäule von unten mit Trinkwasser durchströmt. Nach einigen Versuchstagen war die Säule vom Zulauf bis zur Mitte dieser mit Luftblasen durchzogen (siehe Abbildung 35). Aus diesem Grund wurden Optimierungen des Versuchsaufbaus durchgeführt, um dies zu verhindern. Beispielsweise wurde der Zulauf der Filtersäule erhöht, wodurch die Kontaktzeit gesenkt wurde. Es wurde ein Siphon errichtet, um mögliche Blasenbildung in den Schläuchen zu verhindern. Um diesen Effekt zu verstärken, wurde ein

Verlängerungsschlauch gezogen, welcher die Höhendifferenz des Siphons verbessert. Ferner wird die Zulaufrichtung geändert und die Filtersäule von oben nach unten mit Trinkwasser beschickt. Da die Optimierungsarbeiten erfolglos blieben und die Filtersäule sich weiter bis zur Hälfte mit Blasen füllte, wurde eine Methylenblaulösung zugeführt, um die reale Kontaktzeit in der Säule zu ermitteln. Da es durch die Luftblasenentwicklung zu Kurzschlussströmungen kommen kann, sollte überprüft werden, ob die theoretische Kontaktzeit von 30 Minuten eingehalten wird. Dies sollte durch den Einsatz von Methylenblau erreicht werden. Methylenblau ist durch dessen blaue Färbung problemlos im Zulauf der Filtersäule sichtbar (Abbildung 36) und wird durch Aktivkohle sehr gut adsorbiert. Dadurch war die blaue Färbung im Ablauf nicht mehr zu sehen, wodurch die Kontaktzeit nicht ermittelt werden konnte.



Abbildung 36: Filtersäule 1, Beschickung (von oben) mit Methylenblau

Alternativ wurde eine Natriumchlorid-Lösung verwendet, da diese eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Trinkwasser hat, nicht adsorbiert und der Durchbruch der Leitfähigkeit mittels Handsonde messbar ist. Daher wurde eine Natriumchlorid-Lösung als Zulauf

verwendet und die Leitfähigkeit über mehrere Stunden aufgezeichnet. Nach einer Stunde wurde der Zulauf wieder auf Trinkwasser gesetzt und die Veränderungen in der Leitfähigkeit beobachtet. Abbildung 37 zeigt, dass das Strömungsmodell mit der gewünschten Aufenthaltszeit von 30 Minuten übereinstimmt.

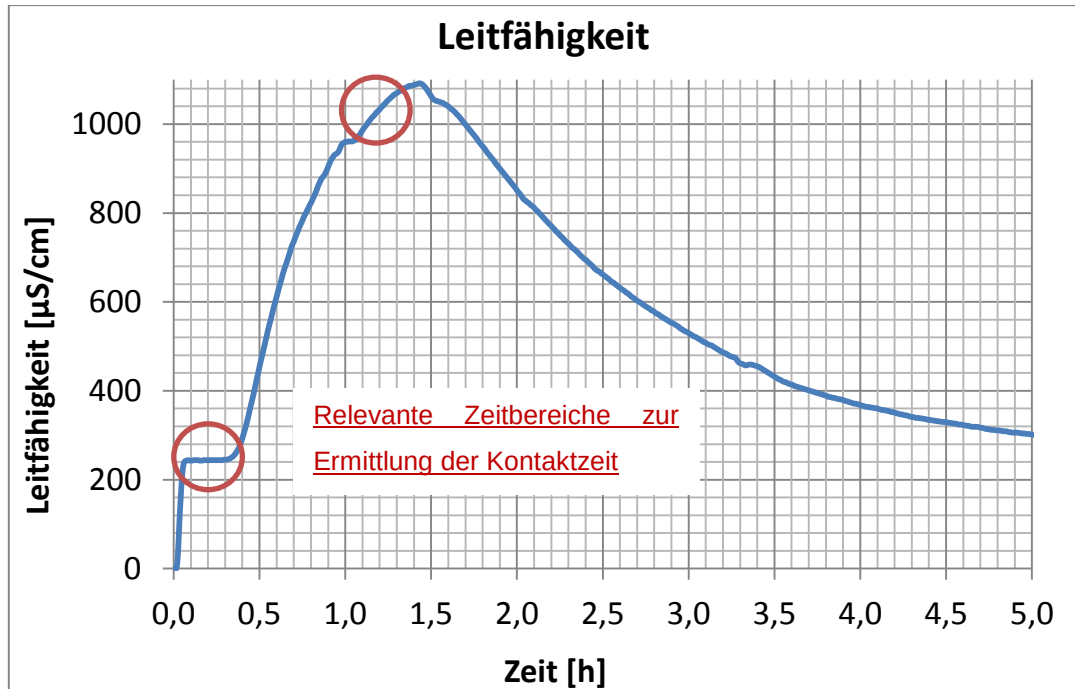


Abbildung 37: Leitfähigkeitsmessung in Filtersäule 1

Im Trinkwasser wurde ein Leitfähigkeitswert von circa 200 $\mu\text{S/cm}$ gemessen, die Leitfähigkeit der Natriumchlorid-Lösung lag bei knapp 1.200 $\mu\text{S/cm}$. Es zeigte sich, dass die Leitfähigkeit nach 30 Minuten (=gewünschte Kontaktzeit) anstieg. Die Lösung wurde eine Stunde dosiert und erreicht bei eineinhalb Stunden ihr Maximum (1 Stunde Dosierung + 30 Minuten Kontaktzeit).

Da sich, wie oben gezeigt, ein normales Strömungsprofil einstellte und eine Veränderung der Zulaufrichtung keine Verbesserung brachte, wurde der Versuch zur Handhabung beendet und die Filtersäule aufgrund der Methylenblaukontamination gereinigt. Der eigentliche Versuch wurde mit den oben gesammelten Erfahrungen und frischer Kohle gestartet.

Die Erfahrungen aus den Vorversuchen zu den Filtersäulen werden nachfolgend kurz zusammengefasst:

- Versuchsdurchführung → wenn möglich in einem dunklen Raum mit konstanter Raumtemperatur
- Befüllung → nach Gewicht (zur Vergleichbarkeit der Filtersäulen untereinander)
- Wässerung der Aktivkohle nach Befüllung der Filtersäulen → mit Trinkwasser über mindestens 2 Tage

- Beschickung → von unten (um gleichmäßige Zulaufaufteilung zu gewährleisten)
- Spiking → täglich frische Zulaufe ansetzen, auf gute Durchmischung achten
- Bettvolumen → täglich Kanister abwiegen (Gewichtsangaben) und optische Abschätzung (Volumenangabe)
- Abwiegen/Abschätzen → morgens bevor Zulauf neu angesetzt wird und nach dem Neuansetzen
- Luftblasenentwicklung → tägliche optische Kontrolle
- Entfernen von Luftblasen (falls vorhanden) → Filtersäule schütteln um Blasen in Ablaufbereich zu bringen (dort entweichen sie durch Pumpen)
- Biofilmbildung → tägliche optische Kontrolle
- Biofilm in Schläuchen → Entfernung durch Quetschen und Durchspülen mit Trinkwasser
- Biofilm in Pumpenschläuchen → Austausch der Pumpenschläuche
- Biofilm in Filtersäule → Öffnen der Filtersäule, Reinigung/Tausch der Sinterfilter und Entfernung des Biofilms (meist nur im Zulauf, daher Durchführung problemlos)
- Beprobung → einmal wöchentlich, pH-Wert, Temperatur (mit pH-Sonde und Präzisionstemperaturmessgerät), einstündiges Auslitern aller Filtersäulen (zur Kontrolle der Durchflussmenge)

5.2.1 Vergleich der Messmethoden an der Spurenstoff-Mixtur

Der Versuch mit den in 4.2.2 aufgelisteten Spurenstoffen wird im untenstehenden Diagramm beschrieben. Hierbei handelt es sich um die Auswertung der LC-MS-MS-Analyse, welche wie auch in den vorigen Kapiteln durchgeführt wird.

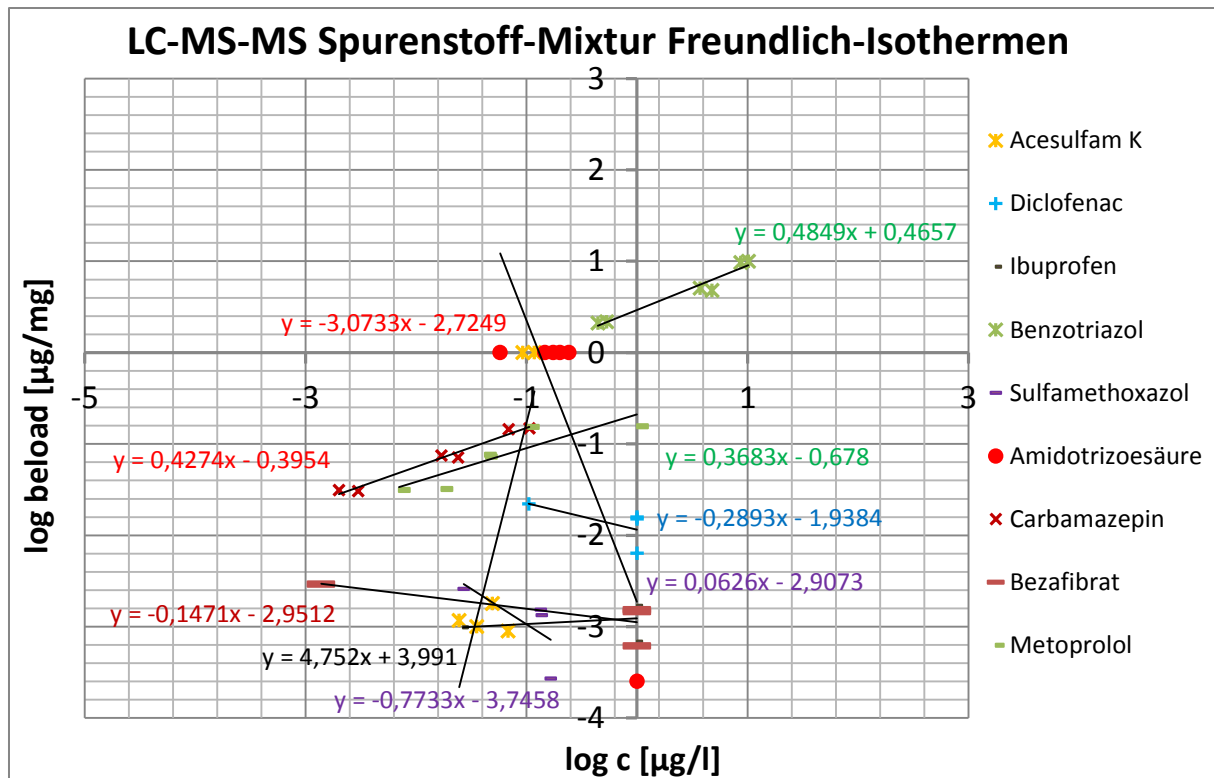


Abbildung 38: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoff-Mix

Verglichen werden auch hier die drei verschiedenen Messmethoden. Allerdings kann durch die UV-VIS- und die EEM-Messung keine einzelne Konzentration dem entsprechenden Stoff zugeordnet werden, da sich die Intensität der Messungen immer auf das Gemisch und nicht die Einzelstoffe beziehen. Deshalb ergibt sich nur eine Isotherme für die Spurenstoff-Mixtur. Die Wellenlänge der UV-VIS-Auswertung liegt bei 255 nm und bei der EEM-Messung bei 252 x 440 nm. Ausgewertet werden die Intensitäten wie in Kapitel 5.1.1 durch die Konzentrationsabhängigkeit. Abbildung 39 zeigt die Freundlich-Isotherme durch die UV-VIS-Messung.

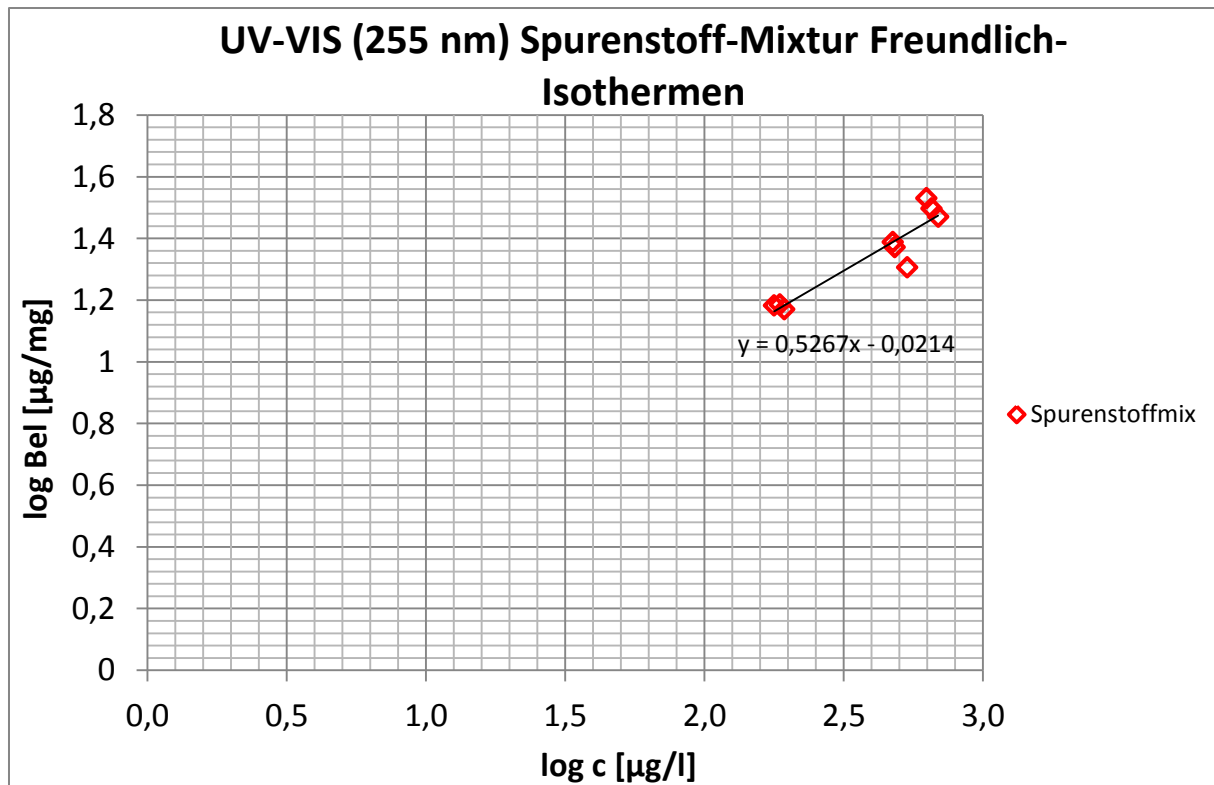


Abbildung 39: Freundlich-Isotherme UV-VIS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur

Die nächste Abbildung zeigt die Auswertung der EEM-Daten in Bezug auf den Spurenstoff-Mixtur-Becherglasversuch.

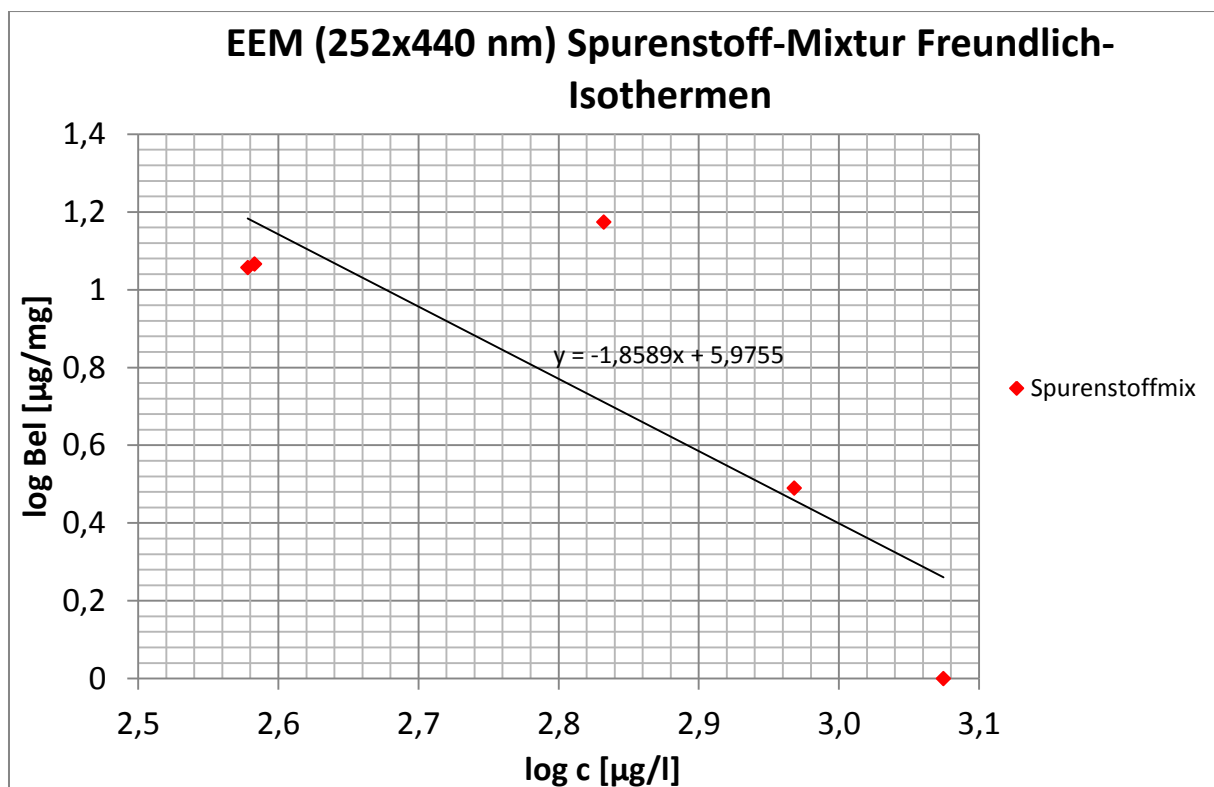


Abbildung 40: Freundlich-Isotherme EEM-Auswertung Spurenstoff-Mixtur

Wie bereits in 5.1.1 werden im nächsten Abschnitt die Ausgabewerte der Methoden ohne Umrechnungen miteinander verglichen. Für die LC-MS-MS-Auswertung entspricht das der Restkonzentration, aus den UV-VIS- und EEM-Messmethoden resultieren Intensitäten. Folgende Abbildung zeigt die Auswertung durch die LC-MS-MS-Messmethode.

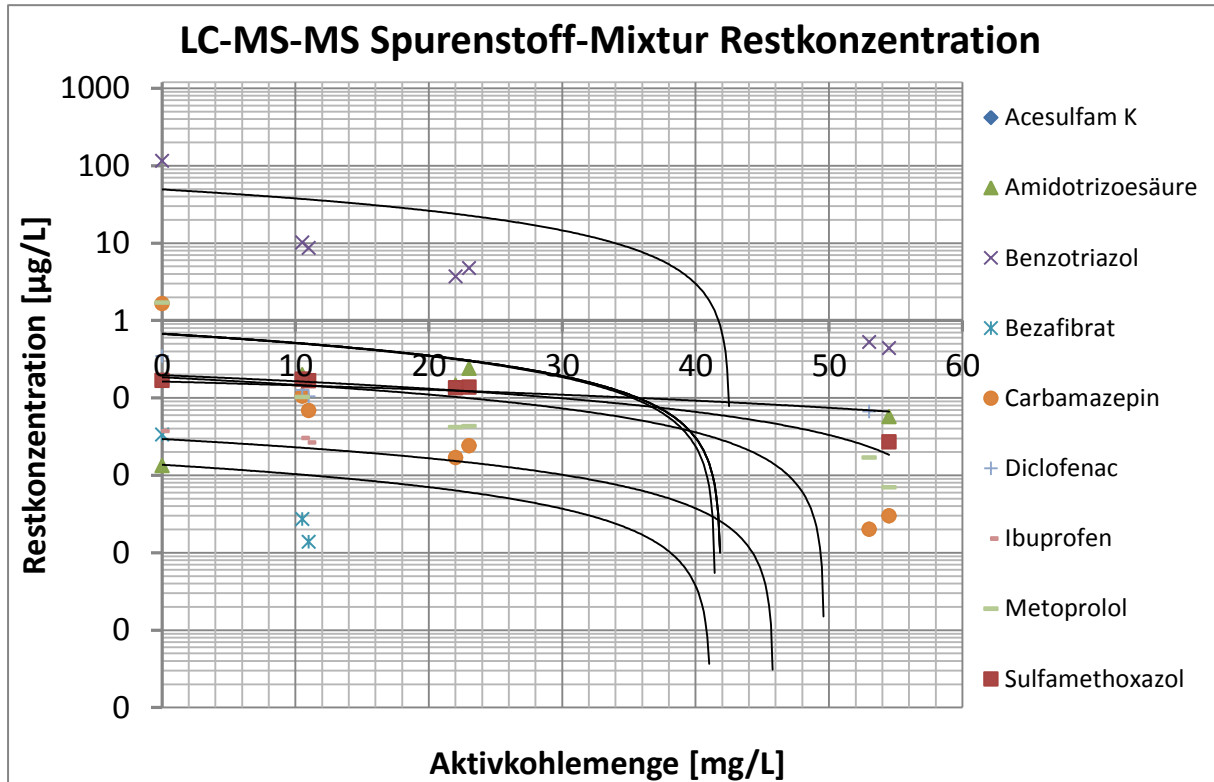


Abbildung 41: Restkonzentration LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur

Abbildung 42 veranschaulicht die Intensitäten gegenüber den Aktivkohlemengen aus den UV-VIS-Messergebnissen.

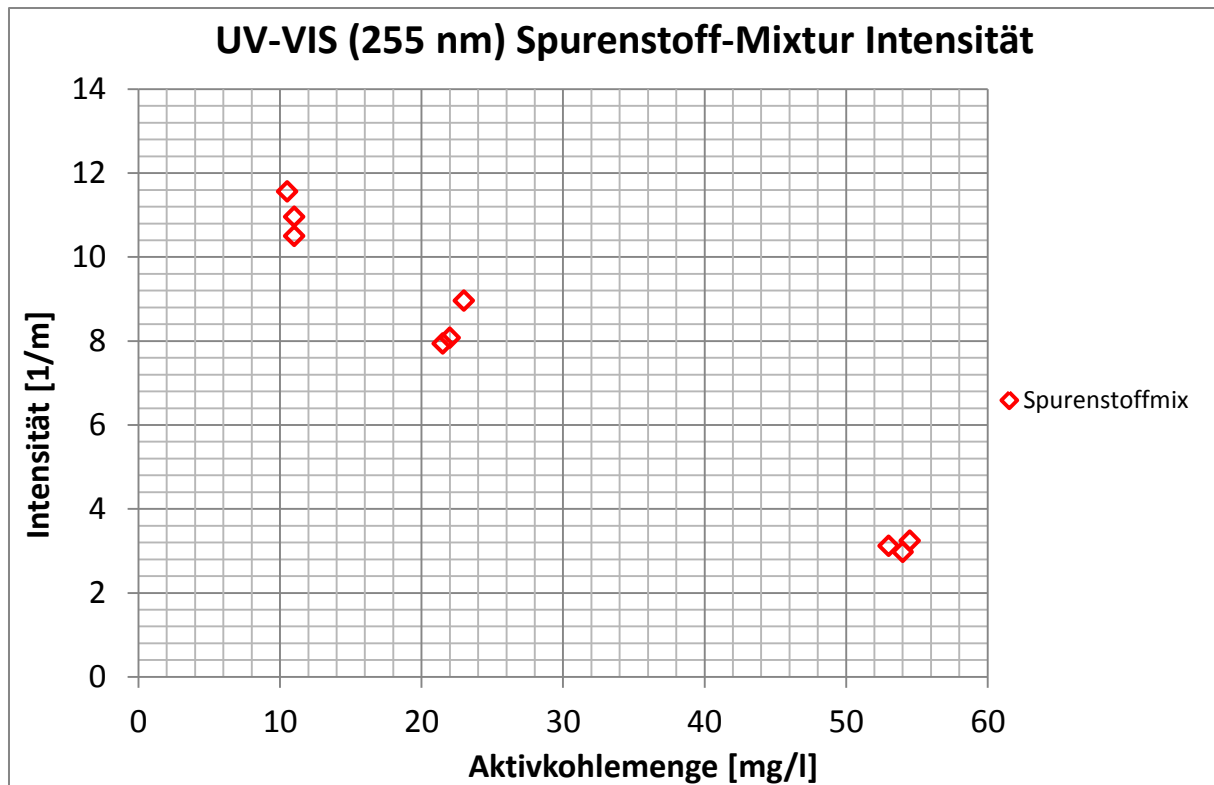


Abbildung 42: Intensität UV-VIS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur

Die Auswertung der EEM-Daten ergibt folgendes Diagramm:

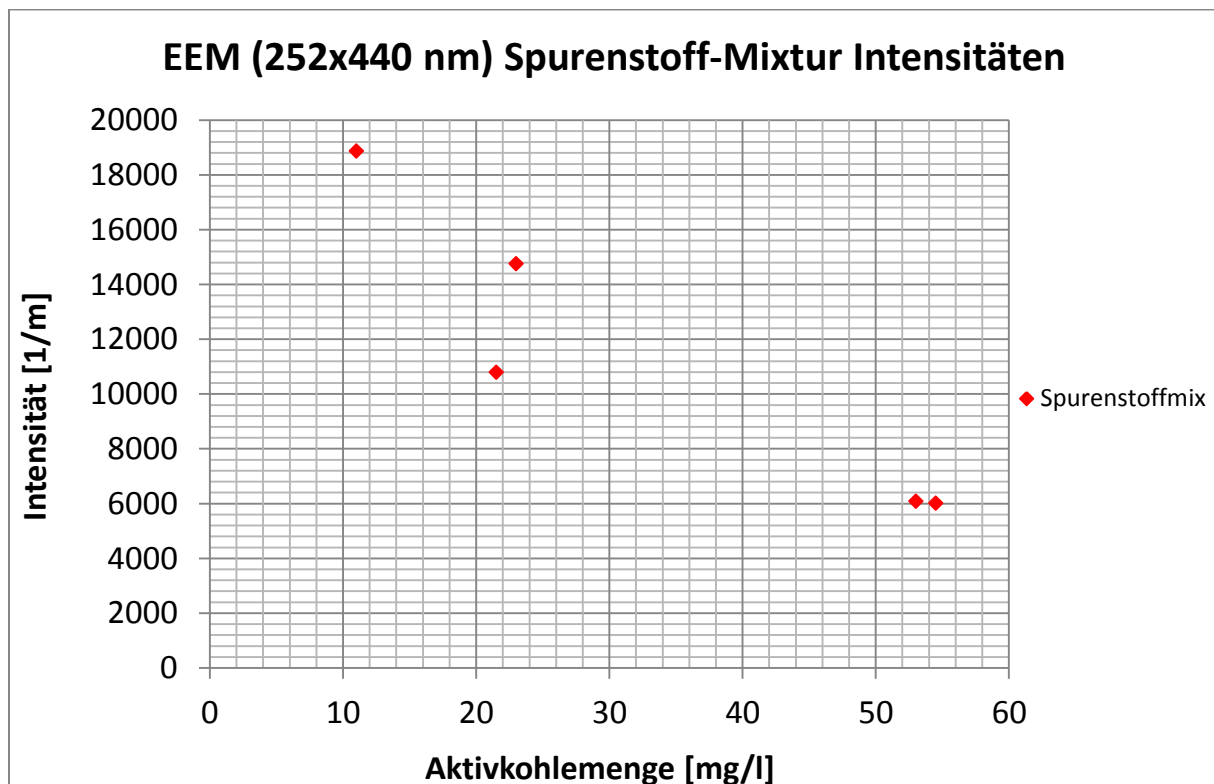


Abbildung 43: Intensität EEM-Auswertung Spurenstoff-Mixtur

Auch hier erfolgt die Diskussion und Bewertung im nächsten Kapitel.

5.2.2 Durchbruchskurve der Filtersäulen

In diesem Kapitel werden die Durchbruchskurven der 4 Filtersäulen erläutert. Zur Wiederholung: Säule 1 wird mit Trinkwasser gespiked (Spurenstoff-Mixtur) beschickt. Die zweite Säule wird mit Kläranlagenablauf beschickt, weiter werden die Säule 3 und 4 mit Kläranlagenablauf (gespiked) durchströmt. Der Unterschied zwischen den Säulen 3 und 4 ist die Durchflussgeschwindigkeit, die bei der vierten Säule doppelt so hoch ist. Dadurch ergibt sich für die Filtersäule 4 eine um die Hälfte geringere Kontaktzeit von 15 Minuten. Die hier gezeigten Durchbruchskurven sind durch die UV-VIS-Auswertung entstanden. Zusätzlich werden Durchbruchskurven durch die EEM-Auswertung dargestellt. Beide Durchbruchskurven basieren auf derselben Auswertungsmethode. Bei einem Wellenlängenbereich von circa 250 – 270 nm werden die Intensitäten betrachtet und die Wellenlängen gewählt, welche sich als sensitiv für die Substanz bzw. am konstantesten verhalten. Bei dieser Wellenlänge werden die Ein- und Ausgangsintensitäten (sprich Zulauf der Filtersäule und Ablauf dieser) ermittelt. Nun wird die Ausgangsintensität, welche der Restkonzentration entspricht, durch die Eingangsintensität, also der Anfangskonzentration dividiert.

Formel 18: Verhalten der Intensitäten für die Filtersäulenbeprobung

$$\frac{I_{\text{Ablauf}}}{I_{\text{Zulauf}}} = \frac{\text{Intensität Filterablauf}_{1;2;3;4}}{\text{Intensität Filterzulauf}_{1;2;3;4}}$$

Die normierte Ablaufkonzentration wird für jede Beprobung bei den gewählten Wellenlängen durchgeführt und gegen das Bettvolumen der jeweiligen Beprobung, welches analog der Formel 19 berechnet wird, aufgetragen. Da die Zulaufe täglich frisch angesetzt werden, sind Gewichtsangaben vor und nach dem Ansetzen vorhanden. Zusätzlich werden die Uhrzeiten an denen angesetzt wird täglich notiert. Dadurch lässt sich der tägliche Durchfluss leicht berechnen.

Formel 19: Bettvolumen der Filtersäulen [m³ Medium/m³ GAK]

$$\text{Bettvolumen} = \frac{\sum(\dot{V}_{\text{täglich}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right] * \text{Stunden}[\text{h}])_{\text{Medium}}}{70 \text{ cm}^3 \text{ GAK}}$$

Im Anschluss werden die normierten Ablaufkonzentrationen gegen die Bettvolumina aufgetragen.

Tabelle 10 listet die gewählten Wellenlängen zur Ermittlung der Durchbruchskurven auf.

Tabelle 10: Wellenlängenbereiche Durchbruchskurve UV-VIS- und EEM-Auswertung

	UV-VIS [nm]	EEM [nm]
Filtersäule 1	255	252 x 440
Filtersäule 2	255	252 x 440
Filtersäule 3	255	252 x 440
Filtersäule 4	255	252 x 440

Zunächst wird die Durchbruchskurve der Säule 1 durch die UV-VIS-Auswertung bis zur Beprobung am 01.09.2015 aufgezeigt.

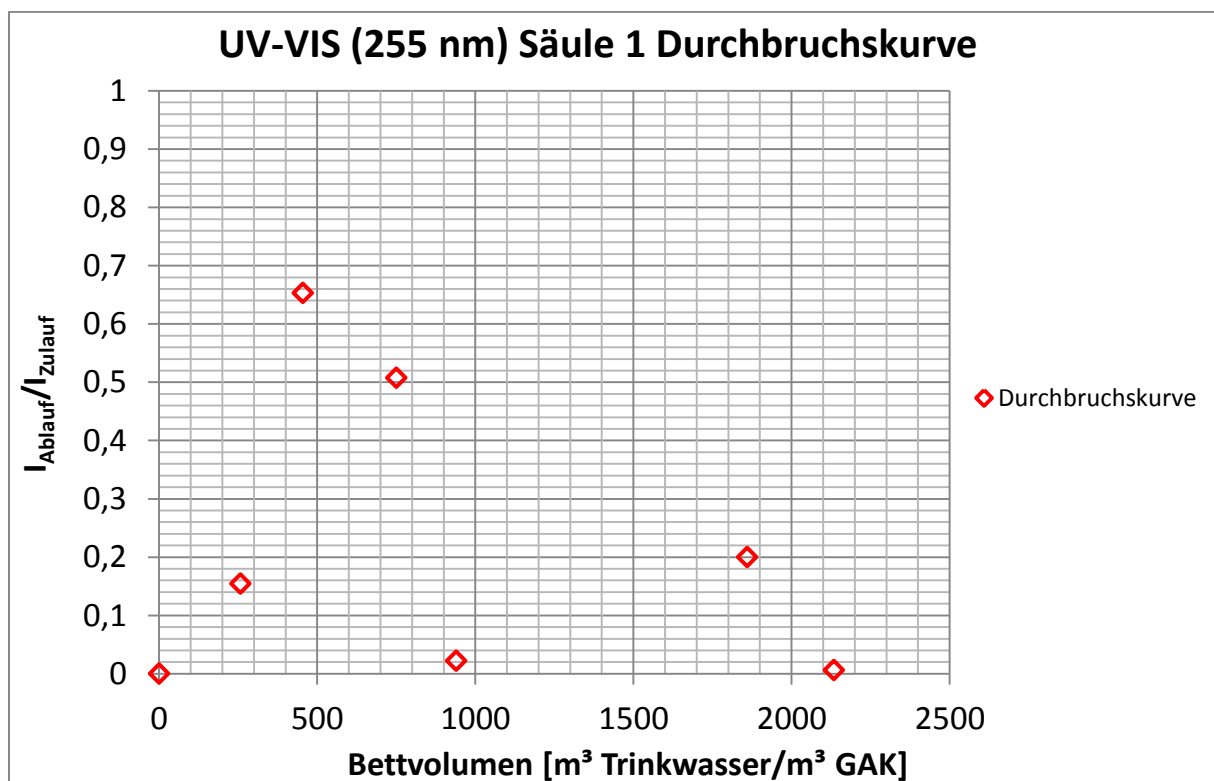


Abbildung 44: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 1 bis zum 01092015

Als nächstes wird die Durchbruchskurve der 2. Säule dargestellt.

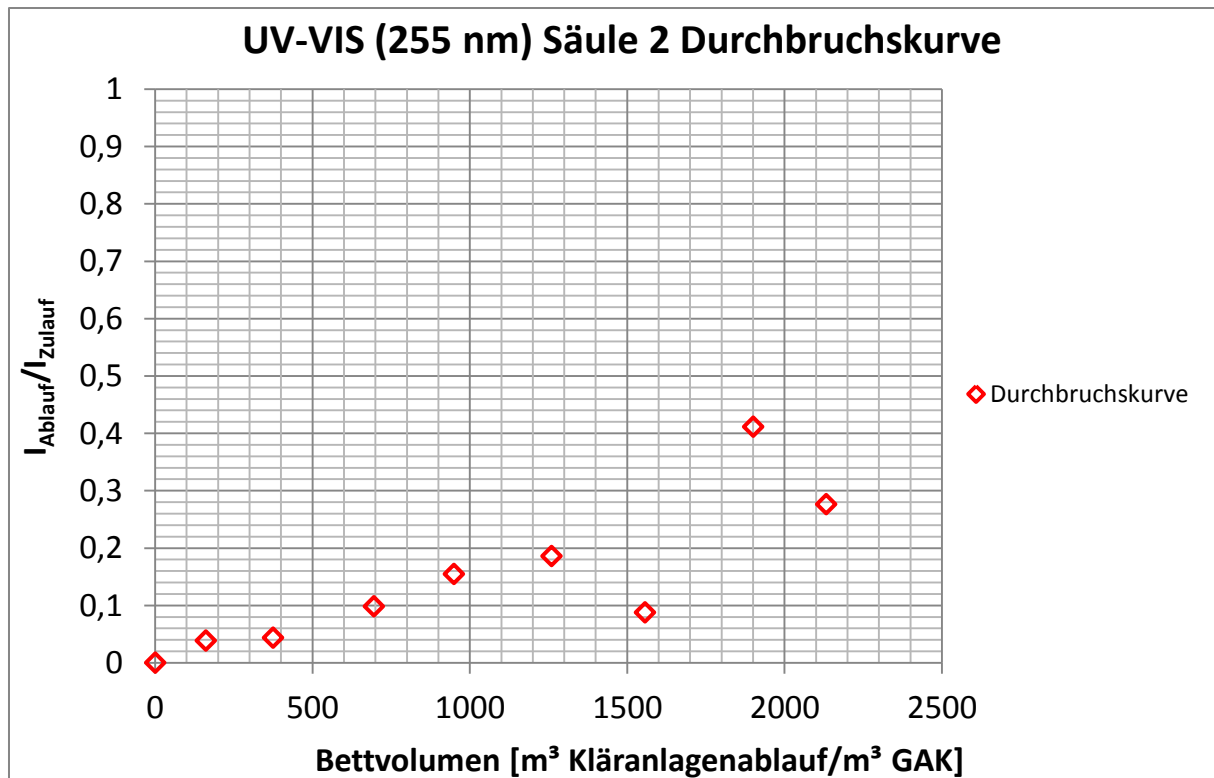


Abbildung 45: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 2 bis zum 01092015

Abbildung 46 zeigt die Durchbruchskurve der Säule 3.

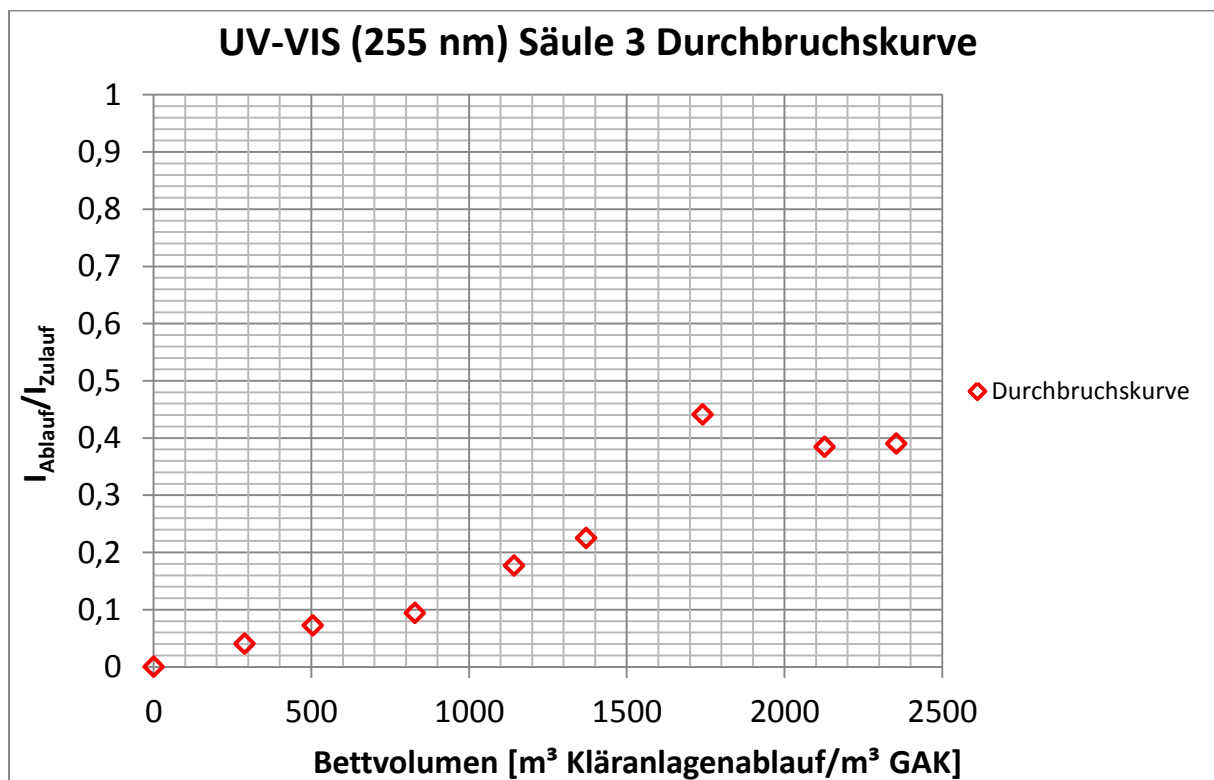


Abbildung 46: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 3 bis zum 01092015

Die Abbildung 47 gibt die Durchbruchskurve der 4. Filtersäule wieder.

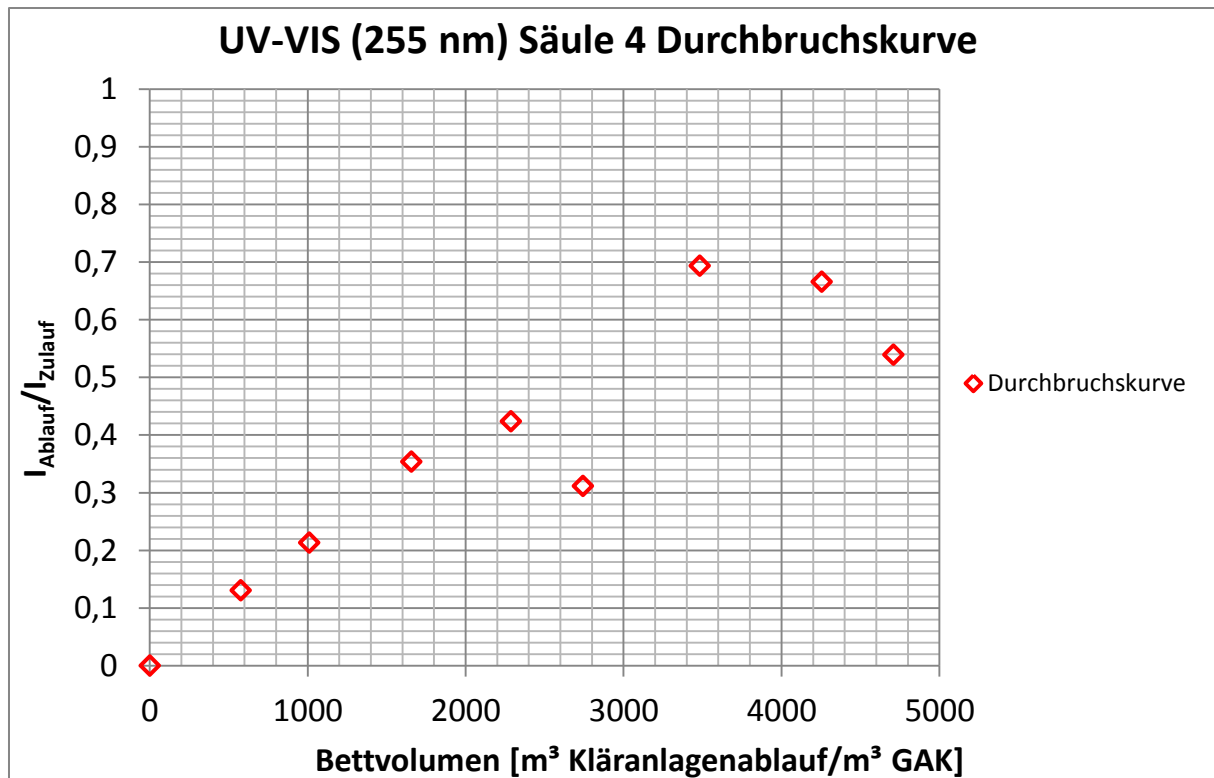


Abbildung 47: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 4 bis zum 01092015

Ab hier werden die Durchbruchskurven der EEM-Auswertung bis zum 27.08.2015 dargestellt. Bei der Auswertungsmethode handelt es sich um dieselbe wie bei der UV-VIS-Auswertung. Abbildung 48 zeigt die Durchbruchskurve der 1. Säule.

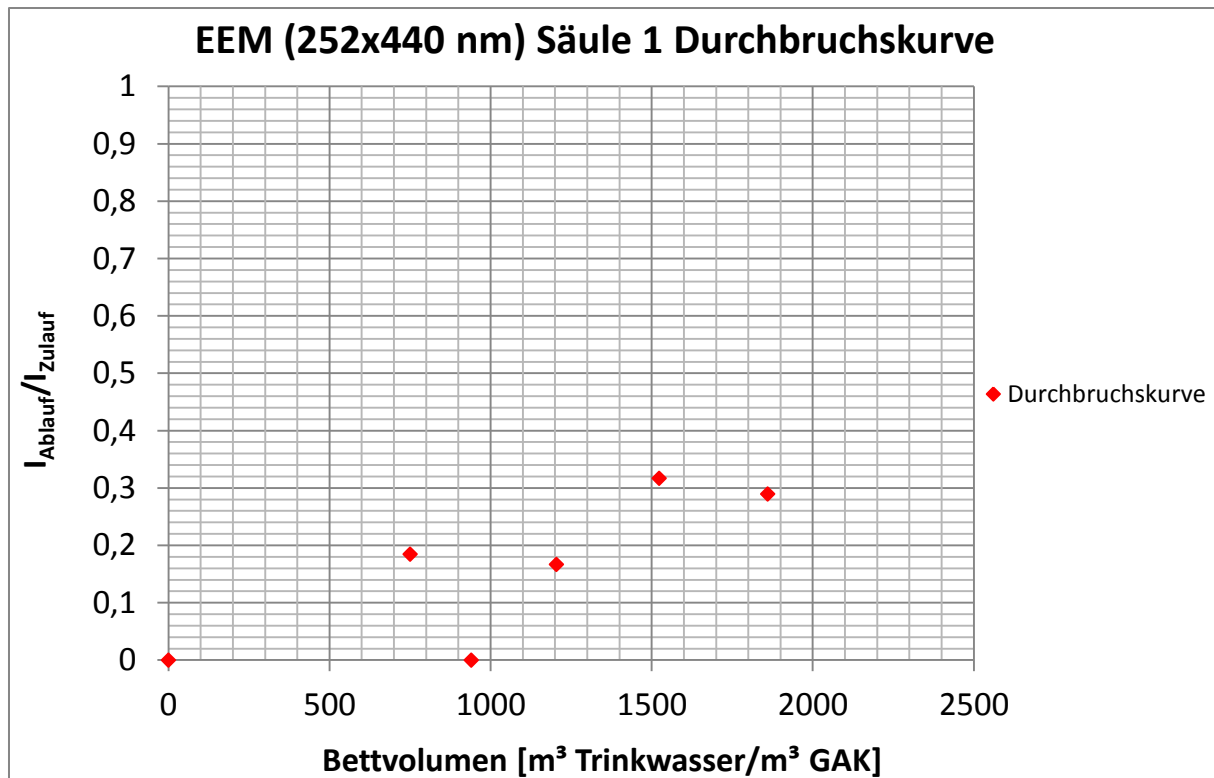


Abbildung 48: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 1 bis zum 27.08.2015

Die nächste Abbildung zeigt die Durchbruchskurve der 2. Säule bis zum 27.08.2015.

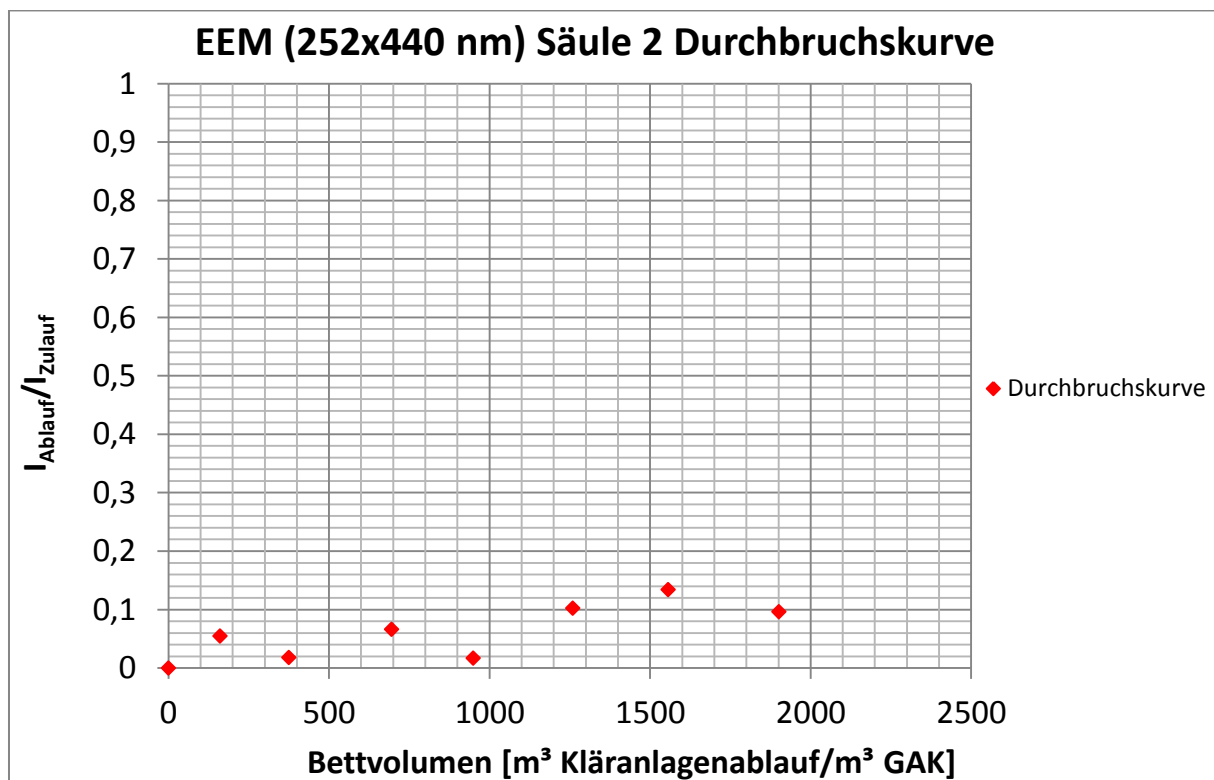


Abbildung 49: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 2 bis zum 27.08.2015

Die Filtersäule 3 zeigt die Durchbruchskurve, wie in Abbildung 50 dargestellt.

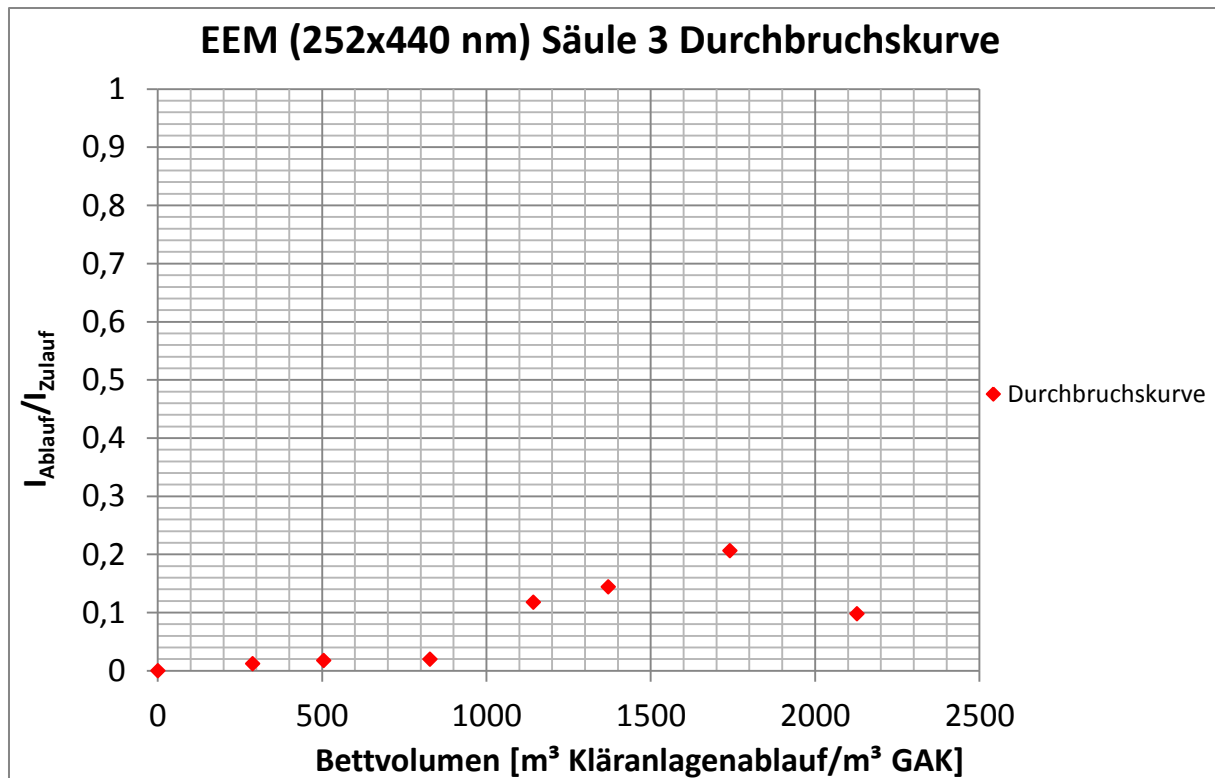


Abbildung 50: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 3 bis zum 27082015

Die Durchbruchskurve der Säule 4 wird in dieser Abbildung gezeigt:

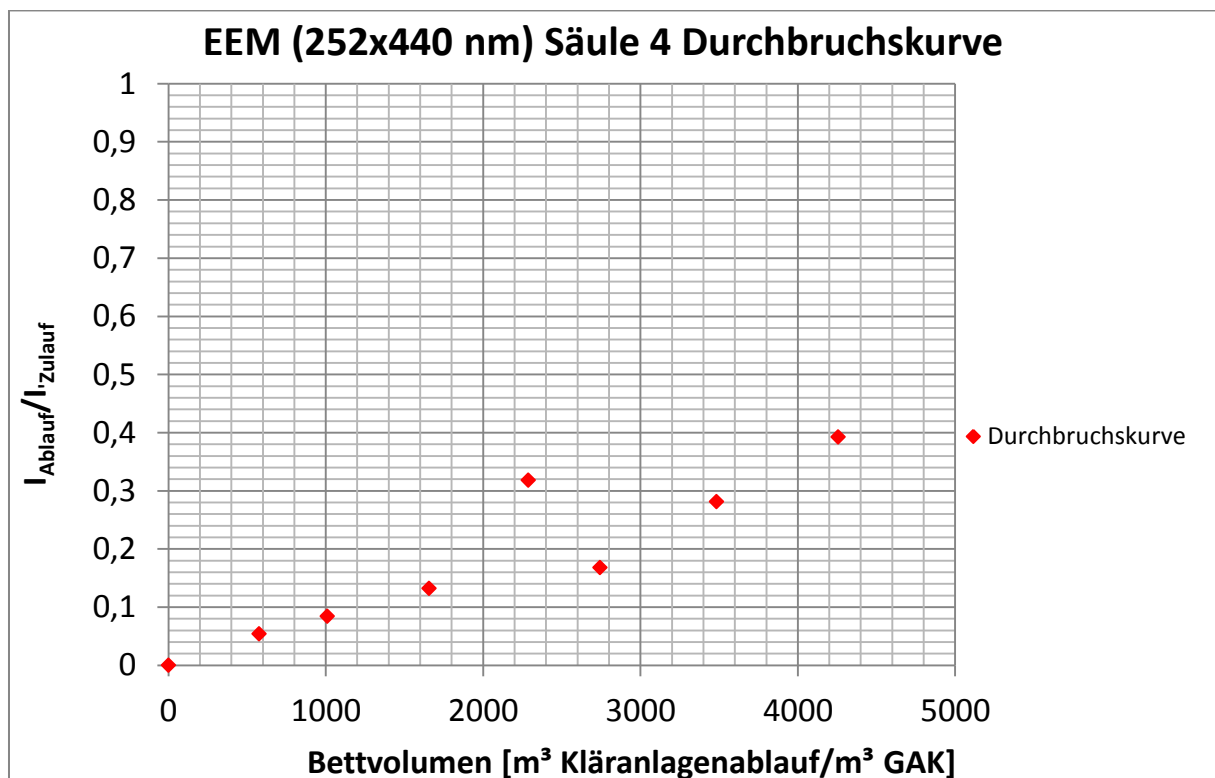


Abbildung 51: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 4 bis zum 27082015

5.3 Versuche Nitrat

Bei der Auswertung der Nitrat-Becherglasversuche kann nicht mit Adsorptionsisothermen gearbeitet werden, da es sich um keinen adsorptiven Vorgang handelt. Aus diesem Grund wird die eingewogene Aktivkohlemenge gegen die Restkonzentration aufgetragen. Die Nitratkonzentrationen werden indirekt mittels Autoanalyser photometrisch analysiert, die Nitritkonzentrationen wurden sowohl vor Ort fixiert und mittels Photometer ermittelt als auch mittels Autoanalyser photometrisch bestimmt. Da es sich bei dieser Fragestellung um die Umwandlung von Nitrat zu Nitrit handelt und Nitrit direkt analysiert werden kann, wird zunächst das Nitritschaubild aufgetragen.

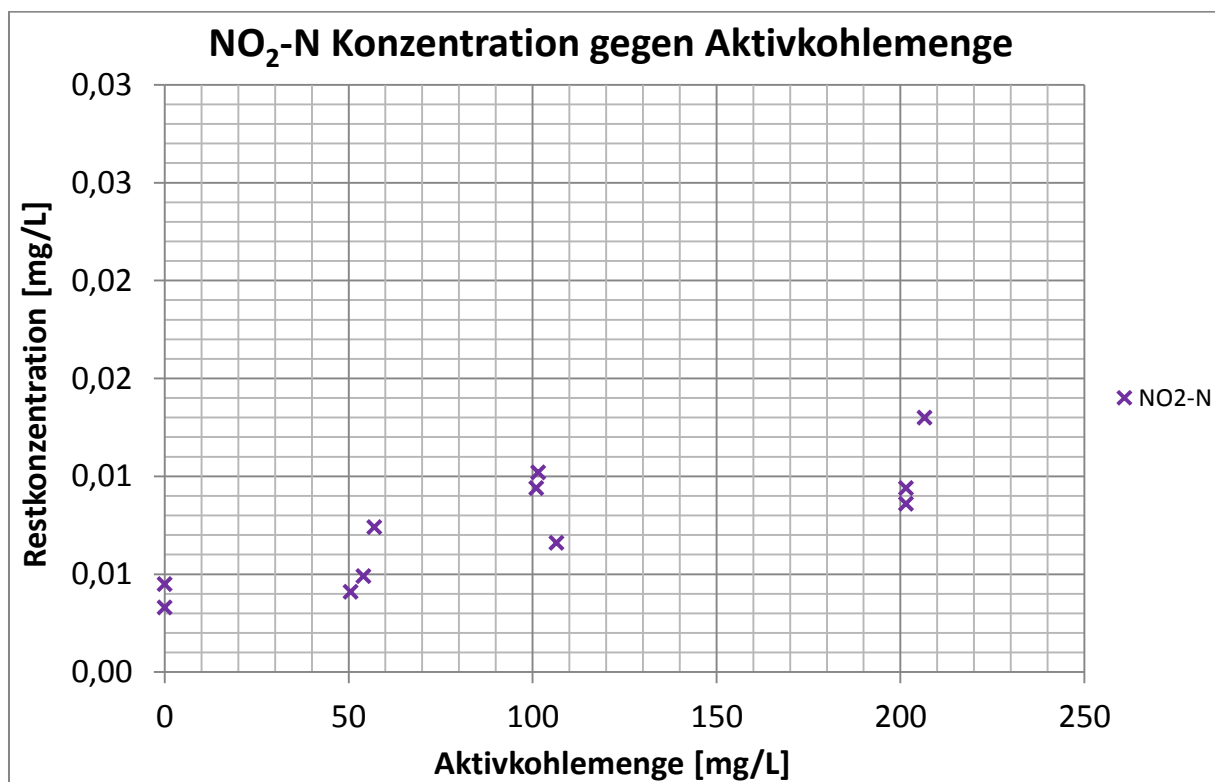


Abbildung 52: Reaktionsisotherme Nitrit in Trinkwasser

Nitrat wird nicht direkt, sondern gemeinsam mit dem zum Nitrat oxidierten Nitrit analysiert, sodass der Messwert die Konzentration an $\text{NO}_x\text{-N}$ ($x=2$ für Nitrit und 3 für Nitrat) angibt, jedoch gibt es eine sehr einfache Beziehung zwischen NO_x , NO_2 und NO_3 .

Formel 20: Berechnung von Nitrat

$$\text{NO}_x = \sum (\text{NO}_2 + \text{NO}_3)$$

Die Nitratkonzentration wird durch Subtraktion des NO_2 vom NO_x berechnet. Dadurch ergibt sich folgendes Diagramm:

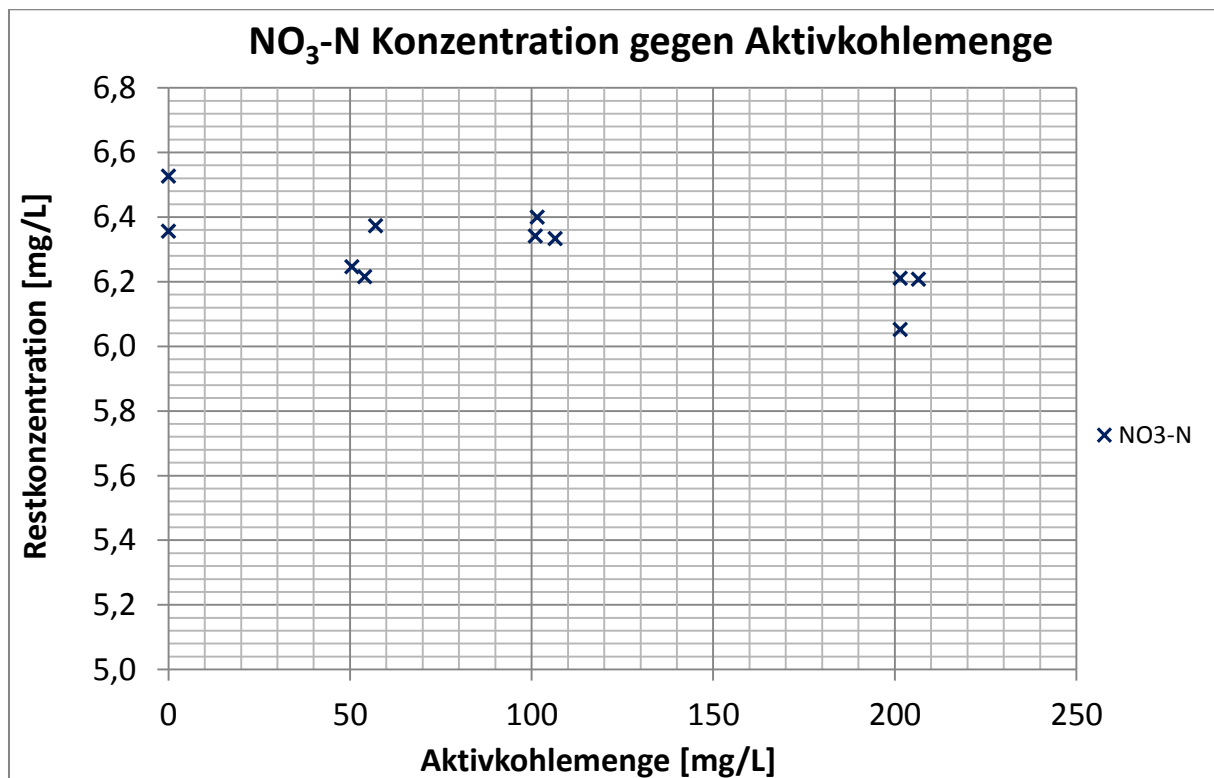


Abbildung 53: Reaktionsisotherme Nitrat in Trinkwasser

Auch hier folgt die Diskussion im darauffolgenden Kapitel.

6 Diskussion

Die in Kapitel 5 ermittelten Ergebnisse werden in diesem Kapitel interpretiert und ausgewertet. Dabei beziehen sich jegliche Argumente auf die vier eingangs genannten Fragestellungen. Zum einen dem Vergleich der drei Messmethoden zur kontinuierlichen Überprüfung der Grenzwerte einer Großanlage. Zum anderen die Einbettung der Östrogene in die bereits vorhandene Adsorptionsmatrix und die Interpretation derer Adsorptionsverhalten. Weiters soll die Pilotanlage durch kleine Filterschnelltests simuliert werden. Darüber hinaus wird die Verknüpfung der Filterversuche zu den Becherglasversuchen untersucht. Die vierte Fragestellung behandelt die Nitritproblematik und untersucht die Reaktion von Nitrat zu Nitrit eines Aktivkohledruckfilters.

6.1 Diskussion zu der Versuchsreihe mit Östrogene

Die nachfolgende Diskussion beschäftigt sich zum einen mit dem Vergleich der drei beschriebenen Messmethoden und zum anderen mit dem Vergleich der Östrogene mit anderen Spurenstoffen. Dabei sollen die Adsorptionseigenschaften betrachtet werden. Zusätzlich soll bestätigt werden, dass die Becherglasversuche der Östrogene mit den bereits vorhandenen Spurenstoffen vergleichbar sind.

6.1.1 Diskussion zum Vergleich der Messmethoden

Diskussionsgrundlage für die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Östrogenen aus Kapitel 5.1.1 ist die Auswertung durch die LC-MS-MS-Analyse (siehe Abbildung 24). Diese Analysemethode bringt im Vergleich zu den anderen Methoden (UV-VIS und EEM) keine rechnerischen Ungenauigkeiten mit sich und hat den Vorteil Mehrstoffgemisch analytisch trennen zu können. Dadurch können die Konzentrationen der Substanzen direkt analysiert werden und müssen nicht rechnerisch aus Signalen eines Stoffgemisches ermittelt werden. Aus diesem Grund beruht die erste Auswertungsmethode für die UV-VIS- und die EEM-Messung auf den Konzentrationsverhältnissen und einem Referenzwert, wie in 5.1.1 beschrieben.

Bei der LC-MS-MS-Auswertung der Freundlich-Isothermen zeigen Estradiol und Ethinylestradiol ein interessantes Verhalten auf. Diese Östrogene verlaufen laut Abbildung 24 gleich, da sie fast parallel zueinander liegen. Der Isothermen-Verlauf von Estron liegt nah an den beiden Östrogenen, jedoch etwas über dem der anderen und zeigt somit das beste Adsorptionsvermögen. Um nicht nur eine erste grafische Abschätzung zu treffen, werden im Weiteren die durch lineare Geradengleichungen ermittelten Freundlich-Konstanten

herangezogen. Diese linearen Geradengleichungen werden im Anhang aufgelistet, da ein Einbetten in die im Kapitel 5.1.1 dargestellten Abbildungen zu optischen Problemen und Verwechslungen führen. Dies gilt für alle erwähnten Geradengleichungen in diesem Kapitel.

Tabelle 11: Freundlich-Konstanten Östrogene LC-MS-MS-Auswertung

	Freundlich-Konstante K_F	Freundlich-Exponent n
Estron (E1)	1,31	0,21
Estradiol (E2)	0,93	0,48
Ethinylestradiol (EE2)	0,86	0,45

Durch die Freundlich-Konstante K_F kann Auskunft darüber gegeben werden, wie effektiv ein Stoff adsorbiert. Je höher diese Konstante ist, desto besser adsorbiert ein Stoff. Somit kann in diesem Versuch festgestellt werden, dass Estron den höchsten K_F -Wert besitzt und am besten adsorbiert. Oder, zum besseren Verständnis, bei gleichbleibender Aktivkohlemenge ist die Eliminationsleistung von Estron am höchsten. Die Konstanten K_F von Estradiol und Ethinylestradiol weichen um 0,07 voneinander ab, wodurch ein ähnliches Verhalten bestätigt werden kann. Einen noch geringeren Unterschied zwischen E2 und EE2 zeigt der Freundlich-Exponent n . Hier liegt die Differenz bei 0,03 und deren Exponenten liegen bei 0,45. Der Freundlich-Exponent beschreibt die Bindungskräfte mit denen der Stoff an dem Adsorbens anlagert, je höher dieser, desto stärker sind die Kräfte und desto schwerer desorbiert der Stoff. Somit sind die Bindungskräfte von Estradiol und Ethinylestradiol zur Aktivkohle stärker als bei Estron ($n_{\text{Estron}}=0,21$). Aufgrund des hohen Vorbereitungsaufwands der LC-MS-MS-Messmethode und des großen Zeit-/Kostenaufwands kann diese Analyse zur kontinuierlichen Messung an der Großanlage jedoch nicht in Erwägung gezogen werden.

Die Analyse durch die UV-VIS-Messung ergibt keine Absolutkonzentrationen, wodurch die Berechnung dieser unter Annahmen und prozentualen Anteilen durchgeführt wird. Dabei zeigt sich keine Übereinstimmung mit der LC-MS-MS-Datenauswertung. In Abbildung 25 weisen Estron und Ethinylestradiol ein identisches Verhalten auf, da sich deren Isothermen überlagern. Die Isotherme von Estradiol verläuft negativ und hat hohe Freundlich-Konstante, welche erneut durch lineare Geradengleichungen ermittelt werden und im Anhang ergänzt werden.

Tabelle 12: Freundlich-Konstanten Östrogene UV-VIS-Auswertung

	K_F	n
Estron	0,05	0,44
Estradiol	3,69	-1,02
Ethinylestradiol	0,04	0,45

Den Freundlich-Konstanten zufolge benötigt Ethinylestradiol am meisten, wohingegen Estradiol nur eine sehr geringe Menge Aktivkohle braucht. Im Gegensatz dazu sind die Bindungskräfte zwischen Estradiol und Aktivkohle sehr gering bzw. kaum vorhanden, was Rücklösungen hervorrufen kann. Die Affinitäten (Bindungskräfte) von Estron und Ethinylestradiol verhalten sich identisch. Da die Freundlich-Konstanten der UV-VIS- und die der LC-MS-MS-Messmethode so verschieden sind, kann eine kontinuierliche Messung an Großanlagen mit dieser Datenauswertung nicht empfohlen werden.

Die Auswertung der EEM-Messungen ist in Abbildung 26 dargestellt. Wie die LC-MS-MS-Auswertung, zeigen die Isothermen der EEM-Auswertung, dass Estradiol und Ethinylestradiol ähnlich verlaufen. Wohingegen das Adsorptionsvermögen von Estron anders als bei der LC-MS-MS-Auswertung, am schlechtesten ist. Die Isothermen aller drei Östrogene verlaufen steil und weisen eine hohe Affinität auf. Tabelle 13 zeigt die durch lineare Geradengleichungen erzeugten Freundlich-Konstanten zu dieser Messmethode.

Tabelle 13: Freundlich-Konstanten Östrogene EEM-Auswertung

	K_F	n
Estron	-0,96	0,89
Estradiol	-1,09	1,19
Ethinylestradiol	-0,55	1,0

Die geringste Aktivkohlemenge benötigt Ethinylestradiol, was der LC-MS-MS-Auswertung nicht entspricht. Eine Übereinstimmung findet sich bei der Affinität von Estradiol, da diese bei der EEM- und der LC-MS-MS-Messung am höchsten ist. Durch die mangelnde Vergleichbarkeit mit der LC-MS-MS-Messung kann die EEM-Messung mit der konzentrationsbezogenen Auswertungsmethode jedoch nicht empfohlen werden.

Zur Übersicht eine Tabelle mit den Freundlich-Konstanten aller Messprinzipien.

Tabelle 14: Vergleich der Freundlich-Konstanten aller Messprinzipien

		Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
LC-MS-MS	n	0,21	0,48	0,45
UV-VIS	n	0,44	-1,02	0,45
EEM	n	0,89	1,19	1,0
LC-MS-MS	K _F	1,31	0,93	0,86
UV-VIS	K _F	0,05	3,69	0,04
EEM	K _F	-0,96	-1,09	-0,55

Tabelle 14 verdeutlicht, dass die Konstanten der berechneten Freundlich-Isothermen der UV-VIS- und EEM-Messungen signifikant von der LC-MS-MS-Analyse abweichen und somit nicht für dieses Auswertungsprinzip geeignet sind. Daher wird nun die konzentrationsunabhängige Auswertung betrachtet. Zunächst wird die LC-MS-MS-Analytik betrachtet. Abbildung 27 zeigt, dass durch die LC-MS-MS-Messdaten die Entfernungsraten aller Östrogene nahezu gleich sind. Mit steigender Aktivkohlemenge verbessert sich die Entfernungsraten, wobei diese bei rund 50 mg/l Aktivkohle fast bei 100% liegt. Bereits bei einer Aktivkohlemenge von 10 mg/l lassen sich die Östrogene zu 90% entfernen. Es lässt sich demnach festhalten, dass durch die Erhöhung der Aktivkohlemenge keine signifikanten Änderungen in der Entfernungsraten der Östrogene zu erwarten sind.

In Abbildung 28 wird die Entfernungsraten der Östrogene durch die UV-VIS-Messmethode dargestellt. Die Entfernungsraten weichen sichtlich von den LC-MS-MS-Entfernungsraten ab. Darüber hinaus stellt sich ein signifikanter Unterschied der drei gewählten Östrogene ein. Estron hat selbst bei höchster Aktivkohlemenge (50 mg/l) lediglich eine Entfernungsraten von 35%. Bei Estradiol und Ethinylestradiol liegt die Entfernungsraten dieser Kohlemenge bei circa 70%. Anders als bei der LC-MS-MS-Messmethode steigt die Entfernungsraten mit zunehmender Aktivkohlemenge an. Durch eine Gerade, welche durch die Entfernungsraten von Estradiol und Ethinylestradiol gelegt wird, ergibt sich folgende Gleichung mit welcher die notwendige Aktivkohlemenge zur vollständigen Entfernung (Entfernungsraten 100%) berechnet werden kann.

Formel 21: Lineare Geradengleichung der UV-VIS-Messung E2 und EE2

$$y = 1,1x + 13,93$$

Dadurch ergibt sich eine Aktivkohlemenge von circa 80 mg/l um beide Östrogene zu 100% zu entfernen. Somit liegt die Kohlemenge hierfür deutlich über dieser der LC-MS-MS-Messmethode.

Der Vergleich der Entfernungsraten von Estradiol und Ethinylestradiol der EEM-Messreihe (Abbildung 29) und der LC-MS-MS-Analytik (Abbildung 27) zeigt, dass die Differenzen der Entfernungsraten bei circa 15% liegen. Die höchste Aktivkohlemenge im System erzeugt eine Entfernungsrates von circa 90% der beiden Östrogene (E2, EE2). Somit unterscheiden diese sich nur gering von den LC-MS-MS-Analysedaten. Der Verlauf der Entfernungsrates von Estron hingegen liegt deutlich unter den Analysewerten der LC-MS-MS-Messung. Doch deren Entfernungsrates bei der höchsten Kohlemenge liegt trotzdem nur 20% unterhalb der LC-MS-MS-Messung, wodurch sich die EEM-Messmethode besser nähert als die UV-VIS-Messmethode.

Zur besseren Betrachtung werden im Folgenden die drei Messmethoden und deren Entfernungsrates in einem Diagramm gemeinsam aufgetragen (siehe Abbildung 54).

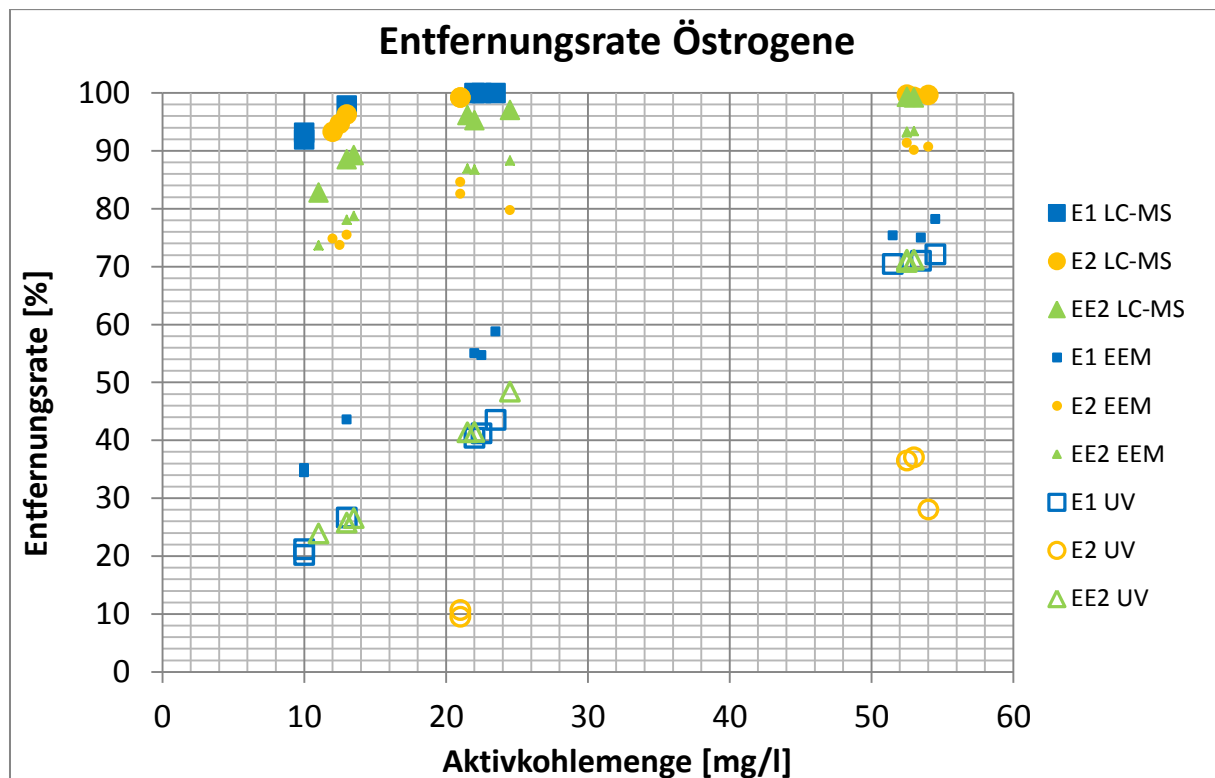


Abbildung 54: Entfernungsrates konzentrationsunabhängige Auswertung Östrogene

Abbildung 54 zeigt, dass die konzentrationsunabhängige Auswertung mit den EEM-Analysedaten besser zur LC-MS-MS-Analyse passt als durch die konzentrationsbedingte Auswertung. Vor allem die Messungen für Estradiol und Ethinylestradiol weisen eine Ähnlichkeit zur LC-MS-MS-Analyse auf. Außerdem wird sichtbar, dass die Datenwerte für Estron bei der EEM-, wie auch bei der UV-VIS-Messmethode signifikant von der LC-MS-MS-Methode abweichen. Da die Differenz von Estron zwischen der Referenzmethode und der EEM-Messung nur bei 45% liegt und bei der UV-VIS-Methode bei 80%, lässt sich die UV-VIS-Messmethode mit der konzentrationsunabhängigen Auswertung ausschließen.

Zusätzlich liegen alle anderen Entfernungsraten der UV-VIS-Methode weiter unter den LC-MS-MS-Daten, wodurch dieser Ausschluss bestärkt wird. Aus diesem Grund wird die kontinuierliche Messung mit einem EEM-Messgerät empfohlen. Die Ergebnisse lassen zu, dass dieses Messprinzip in weiteren Forschungsprojekten an Großanlagen getestet wird und eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dieser Thesis untersucht werden können.

Um einen direkten Vergleich der Messdaten ziehen zu können, zeigen die Abbildung 30, Abbildung 31 und Abbildung 32 die Auswertungen der Messsignale ohne Umrechnungsvorgänge. Hierbei wird kein Bezug auf Referenzwerte (A0A und A0B) genommen, sondern die Aktivkohlemenge gegen das Ausgabesignal der jeweiligen Messmethode aufgetragen. Bei der LC-MS-MS-Analytik wird die ermittelte Restkonzentration gegen die Aktivkohlemenge aufgetragen. Dabei kann ein exponentieller Verlauf beobachtet werden. Mit zunehmender Aktivkohlemenge nimmt die Restkonzentration stark ab. Wie Abbildung 27 bestätigt, ist bei einer Kohlemenge von 50 mg/l keine Restkonzentration an Estron, Estradiol und Ethinylestradiol zu erkennen, was einer Entfernungsrates von 100% entspricht. Da bei dieser Auswertungsmethode nicht die Konzentrationsänderungen oder Differenzen der Entfernungsrates betrachtet werden, wird die Steigung der jeweils erstellten linearen Geradengleichungen zur Hand genommen. Bei der LC-MS-MS-Auswertungsmethode hat Estron die größte Steigung, Ethinylestradiol liegt bei der Hälfte der Estron-Steigung und Estradiol hat die geringste Steigung. Da jedoch eine lineare Geradengleichung herangezogen wird und keine exponentielle Kurve, haben die tatsächlichen Messwerte eine hohe Abweichung zur Geraden. Doch im Allgemeinen liegen die Steigungen dieser Werte nah beieinander und werden als sehr gut adsorbierbar interpretiert. Durch diese Erkenntnisse können im Anschluss die beiden anderen Messmethoden direkt verglichen werden.

Aus Abbildung 31 werden die Intensitäten der Östrogene zur UV-VIS-Auswertungsmethode entnommen. Die Intensitäten bei höherer Aktivkohlemenge sind geringer, was durch den Adsorptionsvorgang an sich begründet wird und somit zu erwarten war. Auch hier werden die Steigungen ermittelt und im Anhang aufgelistet. Die betrachteten Steigungen weichen nicht stark voneinander ab, was der LC-MS-MS-Auswertungsmethode gleicht. Die Gerade für Estradiol hat, wie bei der LC-MS-MS-Auswertung, die zweitgrößte Steigung. Doch die Steigung der Estron-Geradengleichung ist geringer als die von Ethinylestradiol. Allgemein verhalten sich Estron und Ethinylestradiol identisch und Estradiol hebt sich durch den Verlauf der Intensitäten von den anderen ab. Die Steigungen aller Östrogene sind verhältnismäßig gering, wodurch die kontinuierliche Messung an einer Großanlage durch diese direkte Auswertungsmethode nicht zu empfehlen ist.

Der Verlauf der Intensitäten durch die EEM-Auswertungsmethode wird in Abbildung 29 dargestellt. Die ermittelten Steigungen der Geraden sind durch dieses Messprinzip steiler als bei der UV-VIS-Messung und nähern sich der LC-MS-MS-Messmethode an. Die Steigung von Estron ist bei diesen beiden Methoden gleich, wobei erneut erwähnt wird, dass die Geradengleichung bei der LC-MS-MS-Auswertung stark von den Messwerten abweicht. Tendenziell sind sich diese Auswertungsmethoden in Hinblick auf ihre Steigungen jedoch sehr ähnlich und bestätigen somit, dass die EEM-Messmethode durch Auswertungen, welche keine Konzentrationen miteinbezieht, zur kontinuierlichen Messung an einer Großanlage durchaus Potenzial ausweist.

6.1.2 Diskussion zur Einbettung in die Adsorptionsmatrix

Um rechtfertigen zu können, dass das folgende beschriebene Vorgehen legitim ist, folgt nun die Diskussion zu den Versuchsreihen mit Ibuprofen und Diclofenac. Diese Versuche werden genauso wie die Versuche mit den drei Östrogenen durchgeführt. Abbildung 33 zeigt den Isothermen-Verlauf von IBF und DCF zu verschiedenen Zeiten. Die Versuche im August 2015 sind die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuche und die Isothermen im Jahre 2014 sind die bereits ermittelten Ergebnisse, welche in Abbildung 34 eingebettet sind. Die Abbildung zeigt, dass der Verlauf der Freundlich-Isothermen derselbe ist. Der einzige Unterschied der beiden Versuchsreihen ist, dass die bereits vorhandenen Daten etwas besser adsorbiert werden, als die Versuchsreihe dieser Thesis. Da diese Abweichungen sehr gering sind, können sie auf Ungenauigkeiten bei der Messung und Versuchsdurchführung zurückgeführt werden. Durch diesen Vergleich der beiden Versuchsreihen kann bestätigt werden, dass eine Übereinstimmung der Versuchsergebnisse zu sehen ist und somit alle weiteren Versuchsreihen dieser Thesis direkt mit den vorhandenen Ergebnissen verglichen werden können.

In Kapitel 5.1.2 wurden die Isothermen der Östrogene in die vorhandene Adsorptionsmatrix integriert. Abbildung 34 stellt alle bereits ermittelten Freundlich-Isothermen dar und integriert die im Laufe dieser Thesis ermittelten Östrogene. Sie zeigt eindeutig, dass die Isothermen der Östrogene im Diagramm am höchsten liegen. Das bedeutet, dass die Östrogene am besten adsorbieren. Dadurch kann zur Dimensionierung einer Großanlage eine andere maßgebende Substanz verwendet werden und davon ausgegangen werden, dass die Entfernung von Östrogenen durch diese Parameter möglich ist. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse werden in Tabelle 15 die Freundlich-Konstanten aller untersuchten Substanzen aufgelistet.

Tabelle 15: Freundlich-Konstanten der Adsorptionsmatrix

	K_F	n
E1	1,31	0,21
E2	0,93	0,48
EE2	0,86	0,45
SMZ	1,29	-0,03
CBZ	0,99	0,36
IBF	0,93	0,31
BZF	-0,47	0,62
ACS	-3,86	1,99
DCF	1,0	0,28

Durch den Vergleich der Östrogene mit anderen Spurenstoffen, kann zu jedem ein „Gegenstück“, welches in etwa dieselben Eigenschaften aufzeigt, gefunden werden. Für Estron zeigt Ibuprofen den Freundlich-Konstanten zufolge ein ähnliches Verhalten auf. Carbamazepin, Estradiol und Ethinylestradiol weisen vom Verlauf der Isothermen ebenfalls eine Übereinstimmung auf. Somit können diese beiden Substanzen (IBF, CBZ) als Indikatorsubstanzen für die Östrogene angesehen werden. Die Freundlich-Konstanten K_F liegen für Östrogene etwa bei 1,0. Dies bedeutet, dass zur Entfernung geringe Mengen an Aktivkohle notwendig sind. Estron hat bezogen auf den K_F -Wert die geringste notwendige Aktivkohlemenge aller Spurenstoffe. Die Freundlich-Exponenten n liegen für die Östrogene im Mittel aller anderen Spurenstoffe und verhalten sich somit gleich gut. Das zeigt, dass die Entfernung von Östrogenen für die Dimensionierung einer Großanlage keine zusätzlich zu beachtenden Parameter mit sich bringt.

6.2 Diskussion zu den Versuchen mit der Spurenstoff-Mixtur

Dieser Abschnitt behandelt zunächst die Versuche zur Ermittlung der Kontaktzeit bzw. der hydraulischen Verhältnisse in den Filtersäulen mit Natriumchlorid. Abbildung 37 weiter oben stellt den Verlauf der Leitfähigkeit in Filtersäule 1 dar. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit nach 30 Minuten ansteigt und bei eineinhalb Stunden ein Maximum bzw. den gewünschten Wert erreicht. Die Lösung wurde eine Stunde lang zudosiert und benötigt weitere Stunden, um das Filtersystem wieder vollständig verlassen zu haben. Nach dem Spiking der Natriumchlorid-Lösung wird der Anstieg nach circa 30 Minuten deutlich, wodurch die gewünschte halbe Stunde Kontaktzeit bestätigt wird. Das bedeutet, dass der eingegebene Zulauf am Filterablauf angelangt ist. Nach einer Stunde Beschickung mit Natriumchlorid wird

der Zulauf wieder auf Trinkwasser umgestellt. Nach eineinhalb Stunden (also 30 Minuten nach Ende der Dosierung) beginnt die Leitfähigkeit wieder zu sinken, was durch das Durchtreten des Trinkwassers begründet ist, sodass die hydraulische Kontaktzeit doppelt bestätigt wurde.

6.2.1 Diskussion zum Vergleich der Messmethoden an der Spurenstoff-Mixtur

Hierbei handelt es sich um Abbildung 38, welche die Spurenstoff-Mixtur mit Pulveraktivkohle im Becherglasversuch darstellt. Die Ergebnisse sind nur bedingt mit der Adsorptionsmatrix aus 5.1.2 zu vergleichen, da die Konzentrationen bei diesem Versuch sehr viel geringer sind. Es wird lediglich 1 mg/l der Spurenstoff-Mixtur zugegeben, während bei den anderen Becherglasversuchen (Östrogene und Einbettung in Adsorptionsmatrix) jeweils 1 g/l Substanz dosiert wurde. Wegen der zugrunde liegenden Bestimmungsgrenzen und den hohen Entfernungen sind auch die LC-MS-MS-Auswertungen mit Unsicherheiten behaftet und bei einzelnen Stoffen nicht sehr aussagekräftig. Die Ergebnisse lagen nah an der Nachweisgrenze dieser Substanzen und führten somit zu Schwankungen, welche hier nicht berücksichtigt werden. Die Auswertung der LC-MS-MS-Daten in der Spurenstoff-Mixtur zeigt trotz allem Übereinstimmungen mit der Adsorptionsmatrix der Spurenstoffe. Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Benzotriazol weisen in etwa dieselben Steigungen der Freundlich-Isothermen auf. Das Ergebnis für Acesulfam-K ist nicht zu deuten, da die Konzentrationen bei 0 liegen. Für Metoprolol gibt es noch keine Vergleichswerte, doch die Isotherme verläuft parallel zu Amidotrizoesäure. Sowie Benzotriazol parallel zu Amidotrizoesäure verläuft. Die Betrachtung des Adsorptionsverhaltens der einzelnen Substanzen der Spurenstoff-Mixtur zeigt, dass Benzotriazol am besten adsorbiert. Substanzen wie Amidotrizoesäure, Ibuprofen, Diclofenac und Acesulfam K weisen keinen typischen Verlauf einer Freundlich-Isotherme auf und können schwer interpretiert werden. Carbamazepin und Metoprolol liegen zwar im negativen Bereich, jedoch sind deren Steigungen der Isothermen positiv, was auf eine passable Adsorbierbarkeit hinweist. Sulfamethoxazol und Bezafibrat haben eine negative Steigung, somit einen negativen Freundlich-Exponent n , was auf geringe Bindungskräfte deutet. Damit besteht bei diesen Stoffen die Gefahr der Rücklösung, was deren Adsorbierbarkeit minimiert.

Abbildung 39 zeigt die konzentrationsunabhängigen Ergebnisse der UV-VIS-Messungen, welche die Referenzmessungen miteinbeziehen. Dabei sind die Spurenstoffe zu einer Isotherme zusammengefasst, da durch diese Methode nur ein Stoffgemisch detektiert werden kann. Es zeigt sich, dass die Steigung dieser Isotherme (entspricht dem Freundlich-Exponent n) den Steigungen von Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Benzotriazol der LC-MS-MS-Auswertung gleicht. Überdies ist die Freundlich-Isotherme im oberen Bereich der

Skala, dadurch spricht die UV-VIS-Messung für ein gutes Adsorptionsverhalten der Spurenstoff-Mixtur. Vergleichbar sind diese Messmethoden nicht, da es sich um eine Spurenstoff-Mixtur mit verschiedenen relevanten Stoffen handelt, welche nicht einzeln von der UV-VIS-Messung aufgenommen werden. Demnach werden die EEM-Messungen zu diesem Vergleich herangezogen. Abbildung 40 stellt die Auswertung der Spurenstoff-Mixtur durch die EEM-Daten dar. Diese Isotherme zeigt eine negative Steigung auf und steht somit im direkten Widerspruch zur UV-VIS-Messung. Der negative Freundlich-Exponent zeigt geringe Bindungskräfte und somit geringes Adsorptionsvermögen.

Erneut wird der Vergleich der Ausgangssignale der Messergebnisse durchgeführt. Abbildung 41 zeigt die Restkonzentration der Spurenstoff-Mixtur der LC-MS-MS-Messergebnisse. Dabei sinken die Konzentrationen mit zunehmender Aktivkohlemenge. Wie auch bei der anderen Auswertungsmethode zeigt Benzotriazol ein gutes Adsorptionsvermögen auf. Allgemein zeigt dieses Diagramm, dass alle Substanzen abgebaut werden, was aus den Freundlich-Isothermen nicht deutlich zu erkennen war.

In Abbildung 42 wird die Intensität der UV-VIS-Daten gegen die Aktivkohlemenge aufgetragen. Es zeigt einen deutlich abnehmenden Verlauf mit steigender Aktivkohlemenge. Bei Erhöhung der Aktivkohlemenge um ein fünffaches, verringert sich die Intensität um ein sechsfaches. Somit kann festgehalten werden, dass sich die Intensität und die Aktivkohlemenge nahezu proportional zueinander verhalten. Bei der LC-MS-MS-Datenauswertung kann solch ein Verhalten durch die hohe Anzahl der Messdaten nicht verallgemeinert werden. Daher wird nur die EEM-Messmethode mit der UV-VIS-Methode verglichen. Abbildung 42 zeigt, dass die EEM-Datenauswertung ebenfalls mit zunehmender Aktivkohlemenge sinkende Intensitäten ergeben. Die Abnahme der Intensität und die Zunahme der Kohlemenge stehen in diesem Diagramm nicht proportional zueinander. Doch die Steigungen beider Datenauswertungen zeigen bei grafischen Abschätzungen Übereinstimmungen auf.

6.2.2 Diskussion der Durchbruchkurve der Filtersäulen

Um eine Verknüpfung der Spurenstoff-Mixtur-Becherglasversuchen zu den Filtersäulenversuchen machen zu können, werden die Ergebnisse der Durchbruchkurven jeder einzelnen Säule diskutiert.

Abbildung 44 zeigt die UV-VIS-Messung der Durchbruchkurve der 1. Filtersäule und weist ein stark schwankendes Verhalten auf. Dieses Schwanken ähnelt der durch die UV-VIS-Messung erhobenen Durchbruchkurve der Pilotanlage, welche in Abbildung 55 gezeigt ist.

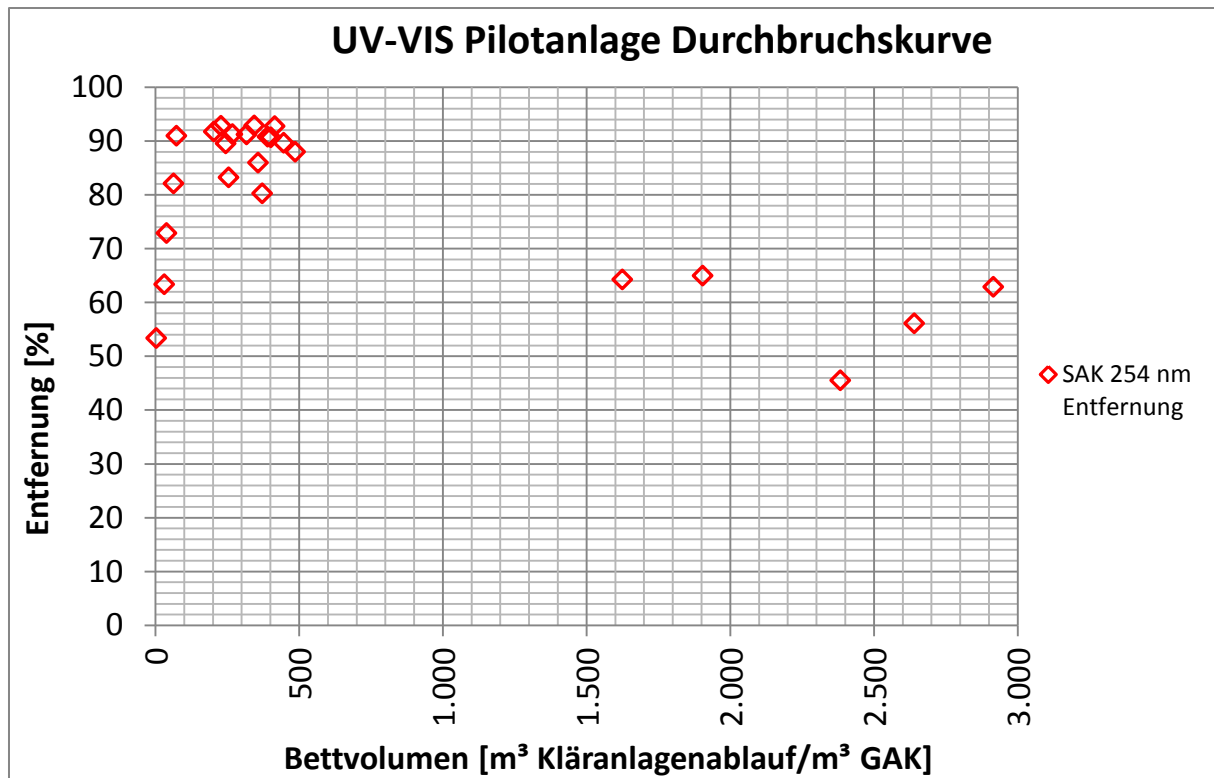


Abbildung 55: SAK-Durchbruchskurve Pilotanlage

Die Abbildung zeigt, dass bei einer Wellenlänge von 254 nm und einem Bettvolumen von circa 750 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK die Entfernungsrates (c/c_0) sinkt, aber ab einem Bettvolumen von circa 2.000 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK konstant bleibt.

Die Restkonzentration des durch UV-VIS gemessenen Ablaufs der Filtersäule 1 ist nach einem Bettvolumen von circa 1.250 m³ Kläranlagenablauf/m³ Aktivkohle höher als die Zulaufkonzentration (Abbildung 44). Da Trinkwasser eine geringe organische Hintergrundmatrix hat, wodurch die Entfernrungsrate der Spurenstoff-Mixtur sehr hoch ist, führt dies zu analytischen Problemen und erklärt somit die Schwankungen der Durchbruchskurve.

Die Durchbruchskurve der Filtersäule 2 durch die UV-VIS-Messung steigt wie gewohnt langsam an. Die Abbildung 45 zeigt, dass auch bei einem Bettvolumen von 1.000 m³ Kläranlagenablauf/m³ Aktivkohle die Schüttung erst zu einem Fünftel gesättigt ist. Die Durchbruchskurve nimmt mit steigendem Bettvolumen linear zu und eine Übersättigung der Schüttung ist noch nicht zu erkennen. Da diese Filtersäule nur mit Kläranlageablauf gefahren wird, kann sie in direktem Vergleich zur Pilotanlage gesehen werden. Die Durchbruchskurve dieser Pilotanlage weist bei einem Bettvolumen von 2.000 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK einen Wert von 0,2 auf, also einer Sättigung bei einem Fünftel der Schüttung.

In Abbildung 46 wird der Durchbruch der Filtersäule 3 aufgezeichnet. Die Durchbruchskurve steigt schneller als bei der Säule 2, da hier die Spurenstoff-Mixtur zudosiert wird. Im weiteren Verlauf zeigt sich ein langsames Abflachen der Durchbruchskurve. Das bedeutet, dass sich eine konstante Entfernungsrates einstellt, was dem normalen Verhalten entspricht. Die Filtersäule 3 entspricht dem Versuchsaufbau des Becherglasversuchs mit der Spurenstoff-Mixtur. Dadurch können diese Diagramme verglichen werden. Abbildung 39 zeigt einen Freundlich-Exponenten n von 1, was einem starken Bindungsverhältnis zwischen den Spurenstoffen und der Aktivkohle entspricht. Die Durchbruchskurve der Filtersäule 3 weist anfänglich einen leichten Anstieg der Sättigung auf und flacht ab einem Bettvolumen von 2.000 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK ab. Dieser Verlauf kann durch gute Bindungskräfte und Adsorptionsverhalten der Spurenstoffe erklärt werden, somit können Annahmen des Adsorptionsverhältnisses durch Becherglasversuche und des RSSC-Tests zur Dimensionierung beitragen. Die UV-VIS-Messung ergibt nur eine Isotherme für das Spurenstoffgemisch und dient der groben Abschätzung. Daher entspricht diese Dimensionierung groben Abschätzungen und ersetzt eine LC-MS-MS-Auswertung für diese beiden Versuche nicht.

Bei der Auswertung der UV-VIS-Messdaten der Filtersäule 4 zeigt das Schaubild, dass der Durchbruch rascher stattfindet. Erklärt wird das durch die doppelte Durchflussgeschwindigkeit. Die Filtersäule ist zu drei Viertel gesättigt und zeigt einen weiteren Anstieg der Restkonzentration im Ablauf. Doch auch trotz doppelter Durchflussgeschwindigkeit zeigt es zu Beginn dasselbe Adsorptionsverhalten wie mit einfacher Geschwindigkeit, da die Aktivkohle noch unbenutzt ist. Der Messwert bei einem Bettvolumen von 1.600 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK ist durch eine Verstopfung der Filtersäule zu erklären.

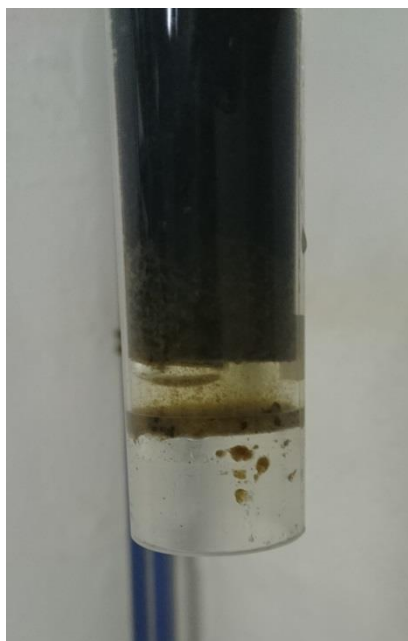


Abbildung 56: Filtersäule 4 im Verstopfungszustand

Der Zulauf der Säule 4 hat sich zu diesem Zeitpunkt mit einem Biofilm verstopft (siehe Abbildung 56) und verhindert somit den gewünschten Durchfluss. Währenddessen wird die Filtersäule mit einer Durchflussgeschwindigkeit von circa $150 \text{ m}^3/\text{h}$ statt $280 \text{ m}^3/\text{h}$ gefahren. Daher muss dieser Messwert außer Acht gelassen werden.

Ab einem Bettvolumen von 4.000 m^3 Kläranlagenablauf/ m^3 GAK flacht die Durchbruchskurve der Filtersäule 4 ab und beginnt zu sinken. Das kann erneut durch Verdrängungseffekte hervorgerufen werden. Weitere Messungen und deren Kurvenverlauf müssen diese Entwicklung belegen.

Folgende Diskussion betrachtet die EEM-Messdaten der Filterdurchbruchskurven. Des Weiteren sind alle 3D-Abbildungen der EEM-Messung jeder Filtersäule zu jedem Probetag im Anhang aufgelistet. Dies kann zur weiteren Betrachtung und zum schnellen Überblick der Konzentrationsverläufe verwendet werden. Abbildung 48 stellt die Durchbruchskurve der EEM-Daten für die 1. Filtersäule dar. Diese verhält sich ähnlich schwankend, wie für die UV-VIS-Daten gezeigt. Es treten womöglich erneut Verdrängungseffekte auf, welche jedoch nach gewisser Laufzeit und der Einstellung des Gleichgewichts verschwinden. Die anfängliche Ablaufkonzentration der Filtersäule liegt höher als die Zulaufkonzentration, doch ab einem Bettvolumen von circa 750 m^3 Trinkwasser/ m^3 GAK nimmt die Ablaufkonzentration wieder ab. Ab diesem Bettvolumen folgt ein linearer Konzentrationsanstieg in der Durchbruchskurve. Auffällig ist, dass die Ablaufkonzentration mit zunehmendem Bettvolumen ab 750 m^3 Trinkwasser/ m^3 GAK rasant zunimmt. Schneller als der Anstieg bei Filtersäulen mit Kläranlagenablauf, welche prinzipiell mehr Substanzen beinhalten.

Die EEM-Auswertung der Filtersäule 2 zeigt anfänglich dasselbe Anstiegsverhalten wie die Auswertung der UV-VIS-Daten. Doch ab einem Bettvolumen von 1.500 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK flacht bzw. sinkt die Durchbruchskurve ab. Da die 2. Filtersäule ausschließlich mit Kläranlagenablauf gefahren wird, kann sie somit in direktem Vergleich zur Pilotanlage (siehe Abbildung 57) gestellt werden.

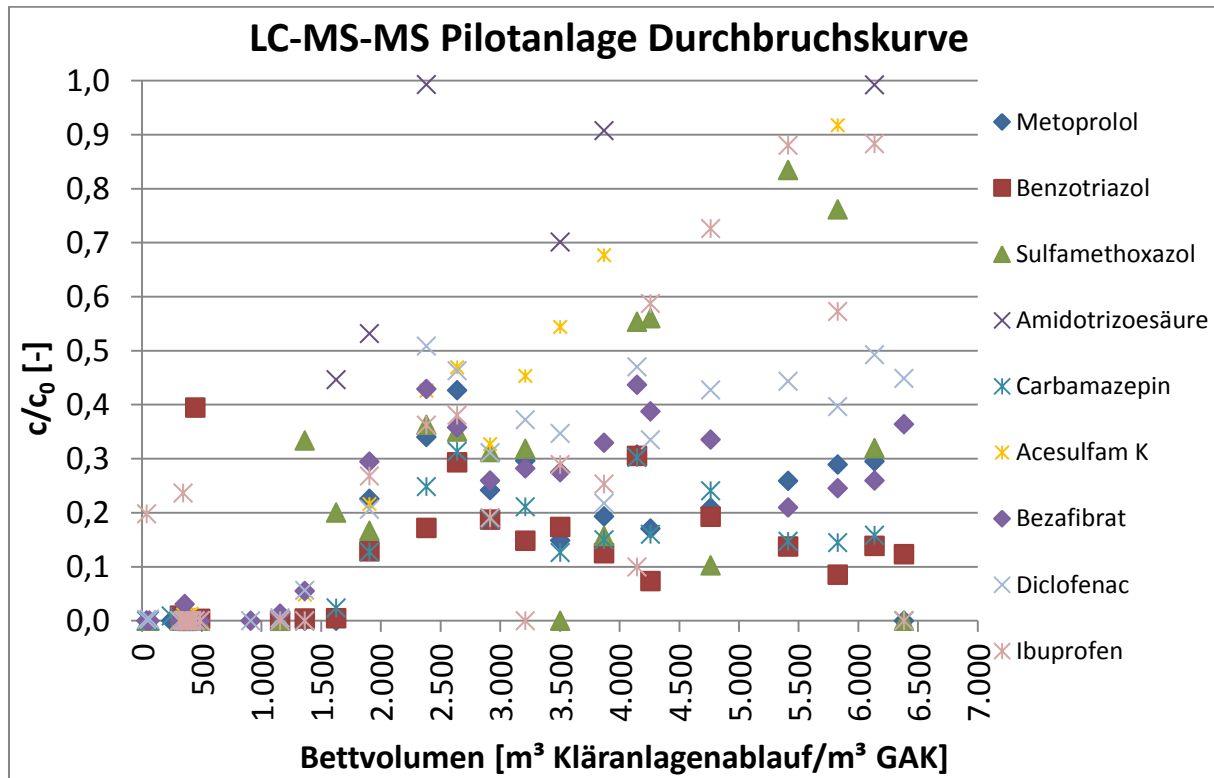


Abbildung 57: Durchbruchskurve LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoffe Pilotanlage

Die Durchbruchskurve der Pilotanlage zeigt, dass bis zu einem Bettvolumen von rund 1.000 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK die Konzentrationen in der Durchbruchskurve ebenfalls kaum ansteigen, was dem Verhalten der EEM-Messung der Filtersäule 2 entspricht. Somit ist hier bestätigt, dass die Filtersäulenversuche in direktem Zusammenhang zur Pilotanlage stehen und Rückschluss von der Kleinanlage auf die Großanlage getroffen werden können. In Abbildung 57 zeigen sich auch Schwankungen der Spurenstoffkonzentrationen. Demnach können die Schwankungen der Filtersäule 1 auf die Spurenstoffe übertragen werden, welche dort extra zudosiert werden.

Dasselbe langsame Ansteigen der Durchbruchskurve zeigt sich bei der EEM-Auswertung der Filtersäule 3. Bis zu einem Bettvolumen von 800 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK werden beinahe alle Spurenstoffe zurückgehalten. Umso schneller ist der Anstieg der Kurve nach diesem Bettvolumen. Eine Erhöhung der gemessenen Intensität des Ablaufs von 10% bei einem durchgesetzten Bettvolumen von 600 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK. Verglichen mit der UV-VIS-Messung verhalten sich beide Durchbruchskurven ähnlich. Ab circa

800 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK steigt die Ablaufkonzentration stetig an. Somit kann bestätigt werden, dass die Sättigung der Schüttung schnell voranschreitet.

Die mit den EEM-Messdaten ausgewertete Durchbruchskurve der Filtersäule 4 zeigt einen rasanteren Anstieg der Ablaufkonzentration. Das erklärt sich durch das doppelte Volumen, welches dieser Säule zudosiert wird. Dadurch halbiert sich die Kontaktzeit des Mediums in der Schüttung und das Adsorptionsgleichgewicht kann sich möglicherweise nicht völlig einstellen. Zudem führt ein vermehrter Eintrag von biologisch verfügbarem Kohlenstoff dazu, dass die Bildung eines Biofilms schneller eintritt und eine Verstopfung des Filters die Folge ist (siehe Abbildung 56). Bei einem Vergleich der Filtersäule 3 und 4 mit Blick auf deren Bettvolumen und die Entfernungsrates zeigt sich jedoch, dass beide Durchbruchskurven sich gleich verhalten. Bei einem Bettvolumen von 1.400 m³ Kläranlagenablauf/m³ GAK der Filtersäule 3 beträgt das Verhältnis zwischen Ablaufintensität und Zulaufintensität 0,14. Bei demselben Bettvolumen der 4. Filtersäule beträgt dieses Verhältnis ebenfalls circa 0,12. Der Anstieg der Durchbruchskurven ist im Vergleich zur UV-VIS-Auswertung jedoch sehr gering. Der Grund hierfür könnte in der langen Aufenthaltszeit der Proben im Kühlschrank liegen. Die EEM-Messungen aller Filtersäulen mussten auf Grund eines Defekts des Gerätes unterbrochen werden, wodurch sich der Zeitpunkt der Probenahme und der Messung stark unterschieden. Jede Probe wurde zwar membranfiltriert, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass Abbauvorgänge stattgefunden haben. Möglicherweise ist das der Grund, weshalb die Durchbruchskurven aller Filtersäulen durch die EEM-Messungen geringere Restkonzentrationen anzeigen als die der UV-VIS-Messungen.

6.3 Diskussion zu der Nitratversuchsreihe

Die Ergebnisse sollen Aufschluss zur Nitritproblematik im Ablauf der Pilotanlage geben. Abbildung 53 zeigt durch ein Absinken der Nitratrestkonzentration, dass durch Vorhandensein von Aktivkohle im Trinkwasser, Nitrat reduziert wird. Dass diese Reduktion zur Steigerung der Nitritkonzentration führt, zeigt dessen Verlauf in Abbildung 52. Somit kann die Reaktion von Nitrat in Nitrit im Becherglasversuch bestätigt werden. Die Tatsache, dass Aktivkohle ein Reduktionsmittel ist, führt zur Möglichkeit, dass dieses als Katalysator wirkt und die Entstehung von Nitrit begünstigt. Oder aber das Vorhandensein von Kohlenstoff und der Mangel an Sauerstoff führen dazu, dass eine unvollständige Denitrifikation vor sich geht. Dabei wird Nitrat als Sauerstoffquelle verwendet und zu gasförmigem Stickstoff bzw. Nitrit durch einen unvollendeten Prozess umgewandelt. Da es sich um einen Kläranlagenablauf handelt, besteht die Möglichkeit des Vorhandenseins von Mikroorganismen, welche diesen Abbau durchführen können. In den Nitratversuchsreihen wurde jedoch Trinkwasser und

frische Aktivkohle ohne biologischen Bewuchs untersucht, weshalb der chemische Prozess einer Reaktion durch Aktivkohle als Reduktionsmittel als Erklärung naheliegt. Das Verhältnis der beiden Stickstoffverbindungen kann durch die Ermittlung der Restkonzentrationen zu zwei verschiedenen Aktivkohlemengen berechnet werden. Dadurch ergibt sich:

Formel 22: Konzentrationsverhältnis Nitrat zu Nitrit

$$\frac{NO_3 - N}{NO_2 - N} = \frac{0,45 \frac{mg}{l}}{0,008 \frac{mg}{l}} = 56,25$$

$$NO_3 - N \text{ zwischen } 0 - 200 \frac{mg}{l} \text{ Aktivkohle} = 6,5 \frac{mg}{l} - 6,05 \frac{mg}{l} = 0,45 \frac{mg}{l}$$

$$NO_2 - N \text{ zwischen } 0 - 200 \frac{mg}{l} \text{ Aktivkohle} = 0,017 \frac{mg}{l} - 0,009 \frac{mg}{l} = 0,008 \frac{mg}{l}$$

Demnach wird die Hälfte des abgebauten Nitrats zu Nitrit umgewandelt. Was mit der anderen Hälfte des entfernten Nitrats passiert, muss weiter untersucht werden.

7 Zusammenfassung

Aus den oben gewonnenen Ergebnissen und deren Diskussion werden die vier in Kapitel 2 beschriebenen Fragestellungen zusammenfassend beantwortet.

Das Einbetten der Östrogene in die Freundlich-Isothermen-Matrix der bereits vorhandenen Spurenstoffe hat gezeigt, dass Östrogene sich sehr gut an der verwendeten Aktivkohle anlagern. Das hat zur Folge, dass Dimensionierungen einer Aktivkohle-Druckfilteranlage mit dieser Aktivkohle zur Entfernung von Östrogenen keinen weiteren Parameter benötigt als für eine Anlage zur Entfernung von anderen Spurenstoffen (sprich derer die bereits untersucht wurden). Daher sind Östrogene in die Kategorie der „gut adsorbierbaren Stoffe“ einzuordnen und als Indikatorsubstanzen nicht geeignet.

Der Vergleich der drei Messmethoden (LC-MS-MS, UV-VIS und EEM) zeigt, dass das größte Potenzial für eine Alternative zur LC-MS-MS die EEM-Messmethode ist. Prinzipiell kommt entweder die UV-VIS-, oder die EEM-Messmethode für eine kontinuierliche Messung zur Prozessüberwachung einer Aktivkohle-Adsorption in Frage. Die LC-MS-MS-Messung ist zwar die genaueste und kann hier als einzige Messmethode die einzelnen Substanzen aus dem Gemisch trennen, jedoch ist diese Methode aufwendig und für eine Routineuntersuchung zu teuer. Deshalb werden beide alternativ in Frage kommenden Messmethoden mit der LC-MS-MS-Datenauswertung verglichen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die konzentrationsunabhängige Auswertung der EEM-Messdaten die beste Übereinstimmung mit den LC-MS-MS-Daten aufweist. Am besten wird das durch die Auswertung der direkt ausgehenden Signale (also der Restkonzentration und der Intensität) deutlich. Aus diesem Grund ist die weitere Forschung der kontinuierlichen Messung durch ein EEM-Messgerät zu empfehlen.

Der Becherglasversuch mit der in den kontinuierlichen Filtersäulenversuchen eingesetzten Spurenstoff-Mixtur soll eine Verknüpfung zwischen den Becherglasversuchen und den Filtersäulenversuchen herstellen. Da die Konzentrationsbereiche beider Versuche sehr gering sind und sich nah an der Nachweisgrenze der LC-MS-MS-Messmethode befinden, kann diese Verknüpfung nur bedingt hergestellt werden. Durch die ermittelten Freundlich-Isothermen kann eine Auskunft über die Adsorbierbarkeit dieser Mixtur gegeben werden. Diese Isothermen waren größtenteils durch gute Adsorbierbarkeit gekennzeichnet, was sich in den Durchbruchkurven der Filtersäulen widerspiegelte. Die Durchbruchkurven verliefen flach und mit mäßigem Anstieg. Auch nach einem Bettvolumen von 2.000 m³ Medium/m³ GAK weisen fast alle Filtersäulen immer noch ein gutes Rückhaltevermögen auf.

Bei den Becherglasversuchen wurden die zwei Messmethoden (UV-VIS und EEM) erneut verglichen und zeigen beide eine gewisse aber unbefriedigende Übereinstimmung mit der LC-MS-MS-Auswertung.

Die Filtersäulenauswertungen an sich haben ähnliche Ergebnisse gebracht. Die UV-VIS-Auswertung zeigt im Vergleich zur EEM-Auswertung leicht erhöhte Durchbruchskurven. Dies kann durch die Probenaufenthaltszeit der EEM-Proben im Kühlschrank erklärt werden, wodurch möglicherweise Abbauprozesse stattfanden. Die Durchbruchskurve der Filtersäule 1 (Trinkwasser gespiked) hat schwankende Ab- und Zulaufkonzentrationen aufgezeigt, welche durch Verdrängungsmechanismen oder durch zu geringe Ablaufkonzentrationen, welche zu analytischen Ungenauigkeiten führen, hervorgerufen werden. Das Durchbruchsverhalten der Filtersäule 2 ähnelt dem Durchbruchsverhalten der Großanlage, da die Zuläufe dieselben sind (Kläranlagenablauf ohne Spiking). Filtersäule 3 wird mit Kläranlagenablauf (gespiked) beschickt und zeigt demnach ein schnelleres Durchbruchsverhalten als Säule 2 auf. Nach einem Bettvolumen von 2.500 m^3 Kläranlagenablauf/ m^3 GAK ist die Aktivkohleschüttung circa bis zur Hälfte gesättigt. Durch die doppelte Durchflussgeschwindigkeit der Filtersäule 4 zeigt diese Kurve das schnellste Durchbruchsverhalten auf. Bei dieser Säule unterscheiden sich die Ab- und Zulaufkonzentrationen der verschiedenen Messmethoden am meisten. Die UV-VIS-Messung zeigt eine Entfernungsrates von circa 25% bei $4.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ Bettvolumina und die EEM-Messung eine Entfernung von 60% bei demselben Bettvolumen. Doch beide Durchbruchskurven zeigen, dass trotz halbierten Kontaktzeit das Durchbruchsverhalten im Vergleich zu Filtersäule 3 bis zum Ende der Auswertungsperiode dieselbe ist.

Die Becherglasversuche zur Umwandlung von Nitrat zu Nitrit in einem Aktivkohledruckfilter haben gezeigt, dass nachweislich eine chemische Reduktion durch Aktivkohle stattfindet. Dabei wird eine Hälfte des abgebauten Nitrats zu Nitrit umgewandelt.

Durch diese Thesis wird der weitere Forschungsbedarf zur Anwendbarkeit der kontinuierlichen EEM-Messung an Großanlagen unterstützt. Möglicherweise können Durchbrüche von organischen Spurenstoffen über Konzentrationen zukünftiger Grenzwerte durch dieses Messverfahren schnell ermittelt werden, um ein sofortiges Agieren bei Überschreitung der Werte zu ermöglichen. Falls künftig Bestimmungen zur Entfernung für weibliche Sexualhormone eingeführt werden, können diese problemlos mit einem Aktivkohledruckfilter und der verwendeten Aktivkohle entfernt werden. Diese Hormone können als Indikatorsubstanz für die Adsorption jedoch vernachlässigt werden. Sie werden als „gut adsorbierbar“ eingestuft und sollten daher durch problematischere (schlechter adsorbierbare) Substanzen als Indikatoren ersetzt werden. Die Filtersäulenversuche haben gezeigt, dass das Durchbruchsverhalten einer Großanlage in Hinblick auf zu untersuchenden

Aktivkohle und dem zu reinigenden Kläranlagenablaufs sehr gut simuliert werden können. Der finanzielle- und zeitliche Aufwand für diese Versuche ist wesentlich geringer als für Pilotanlagen und kann problemlos auf Großanlagen übertragen werden. Weiters sollte dem Auftreten von Nitrit im Filteranlagenablauf trotz Abklärung des Entstehens durch Reduktion des Nitrats im Aktivkohlefilter nachgegangen werden. Nitrit ist ein Fischgift und kann Probleme beim Einsatz eines Aktivkohle-Druckfilters zur weitergehenden Reinigung kommunaler Abwässer mit sich bringen.

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Begriffe der Adsorption [3]	- 13 -
Abbildung 2: Isothermen bei verschiedenen Aktivkohlemengen [3]	- 16 -
Abbildung 3: Isothermen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen [3]	- 17 -
Abbildung 4: Verschiedene Beladungsbereiche und deren Modellansätze [9]	- 17 -
Abbildung 5: Verlauf Langmuir-, Freundlich-, lineare Gleichung im Henry-Bereich [11] ...	- 18 -
Abbildung 6: Grafische Vorteile der Freundlich-Isotherme [16]	- 20 -
Abbildung 7: Innere Porenstruktur einer Aktivkohle auf Braunkohlebasis [3]	- 21 -
Abbildung 8: PAK-Adsorptionsanlage mit anschließender Filtration [14]	- 22 -
Abbildung 9: GAK-Druckfilteranlage [14]	- 22 -
Abbildung 10: Beispiel eines Filterwiderstands [20]	- 23 -
Abbildung 11: Pulveraktivkohle für Becherglasversuche	- 24 -
Abbildung 12: NO ₂ -N-Konzentration im Zu- und Ablauf der Pilotanlage [7]	- 28 -
Abbildung 13: Freundlich-Isotherme Ibuprofen in Kläranlagenablauf	- 29 -
Abbildung 14: Durchbruchskurve eines Festbettfilters [15]	- 33 -
Abbildung 15: Beispiel eines adsorptiven Eliminationsverlauf durch RSSCT [14]	- 34 -
Abbildung 16: Verwendete Filtersäule 1 befüllt	- 35 -
Abbildung 17: Säulenaufsatz Säule 4	- 35 -
Abbildung 18: Versuchsaufbau Filtersäulenversuche	- 37 -
Abbildung 19: Aufbau eines UV-VIS-Spektrometers	- 39 -
Abbildung 20: Spektrenverlauf Filtersäulen Beprobung	- 40 -
Abbildung 21: EEM-Spektrum Kläranlagenablauf	- 41 -
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Trennung mit $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ [29]	- 42 -
Abbildung 23: Triple-Quadmechanismus [31]	- 43 -
Abbildung 24: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 44 -
Abbildung 25: Freundlich-Isothermen UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 47 -
Abbildung 26: Freundlich-Isothermen EEM-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 48 -
Abbildung 27: Entfernungsrates LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 49 -
Abbildung 28: Entfernungsrates UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 50 -
Abbildung 29: Entfernungsrates EEM-Auswertung mit Estron(E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 51 -

Abbildung 30: Restkonzentration LC-MS-MS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 52 -
Abbildung 31: Intensität UV-VIS-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 52 -
Abbildung 32: Intensität EEM-Auswertung von Estron (E1), Estradiol (E2), Ethinylestradiol (EE2)	- 53 -
Abbildung 33: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung mit Diclofenac (DCF), Ibuprofen (IBF)	- 54 -
Abbildung 34: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung Adsorptionsmatrix.....	- 55 -
Abbildung 35: Mit Luftblasen gefüllte Filtersäule sowie aufschwimmende Aktivkohle	- 56 -
Abbildung 36: Filtersäule 1, Beschickung (von oben) mit Methylenblau.....	- 57 -
Abbildung 37: Leitfähigkeitsmessung in Filtersäule 1	- 58 -
Abbildung 38: Freundlich-Isothermen LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoff-Mix	- 60 -
Abbildung 39: Freundlich-Isotherme UV-VIS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur	- 61 -
Abbildung 40: Freundlich-Isotherme EEM-Auswertung Spurenstoff-Mixtur	- 61 -
Abbildung 41: Restkonzentration LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur	- 62 -
Abbildung 42: Intensität UV-VIS-Auswertung Spurenstoff-Mixtur	- 63 -
Abbildung 43: Intensität EEM-Auswertung Spurenstoff-Mixtur	- 63 -
Abbildung 44: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 1 bis zum 01092015	- 65 -
Abbildung 45: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 2 bis zum 01092015	- 66 -
Abbildung 46: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 3 bis zum 01092015	- 66 -
Abbildung 47: Durchbruchskurve UV-VIS-Auswertung Säule 4 bis zum 01092015	- 67 -
Abbildung 48: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 1 bis zum 27082015.....	- 68 -
Abbildung 49: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 2 bis zum 27082015.....	- 68 -
Abbildung 50: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 3 bis zum 27082015.....	- 69 -
Abbildung 51: Durchbruchskurve EEM-Auswertung Säule 4 bis zum 27082015.....	- 69 -
Abbildung 52: Reaktionsisotherme Nitrit in Trinkwasser	- 70 -
Abbildung 53: Reaktionsisotherme Nitrat in Trinkwasser	- 71 -
Abbildung 54: Entfernungsrates konzentrationsunabhängige Auswertung Östrogene	- 76 -
Abbildung 55: SAK-Durchbruchskurve Pilotanlage	- 82 -
Abbildung 56: Filtersäule 4 im Verstopfungszustand	- 84 -
Abbildung 57: Durchbruchskurve LC-MS-MS-Auswertung Spurenstoffe Pilotanlage	- 85 -
Abbildung 58: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Östrogene	- 100 -
Abbildung 59: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen UV-VIS Östrogene.....	- 100 -
Abbildung 60: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen EEM Östrogene.....	- 101 -
Abbildung 61: Lineare Funktion Entfernungsrates LC-MS-MS Östrogene	- 102 -
Abbildung 62: Lineare Funktion Entfernungsrates UV-VIS Östrogene.....	- 102 -

Abbildung 63: Lineare Funktion Entfernungsrates EEM Östrogene	- 103 -
Abbildung 64: Lineare Funktion Restkonzentration LC-MS-MS Östrogene	- 103 -
Abbildung 65: Lineare Funktion Intensität UV-VIS Östrogene	- 104 -
Abbildung 66: Lineare Funktion Intensität EEM Östrogene	- 104 -
Abbildung 67: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Adsorptionsmatrix .	- 105 -
Abbildung 68: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS DCF/IBF	- 106 -
Abbildung 69: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Spurenstoff-Mixtur .	- 107 -
Abbildung 70: Zulauf S1 16072015	Abbildung 71: Ablauf S1 16072015
Abbildung 72: Zulauf S1 21072015	Abbildung 73: Ablauf S1 21072015
Abbildung 74: Zulauf S1 28072015	Abbildung 75: Ablauf S1 28072015
Abbildung 76: Zulauf S1 05082015	Abbildung 77: Ablauf S1 05082015
Abbildung 78: Zulauf S1 12082015	Abbildung 79: Ablauf S1 12082015
Abbildung 80: Zulauf S1 19082015	Abbildung 81: Ablauf S1 19082015
Abbildung 82: Zulauf S1 27082015	Abbildung 83: Ablauf S1 27082015
Abbildung 84: Zulauf S2 16072015	Abbildung 85: Ablauf S2 16072015
Abbildung 86: Zulauf S2 21072015	Abbildung 87: Ablauf S2 21072015
Abbildung 88: Zulauf S2 28072015	Abbildung 89: Ablauf S2 28072015
Abbildung 90: Zulauf S2 05082015	Abbildung 91: Ablauf S2 05082015
Abbildung 92: Zulauf S2 12082015	Abbildung 93: Ablauf S2 12082015
Abbildung 94: Zulauf S2 19082015	Abbildung 95: Ablauf S2 19082015
Abbildung 96: Zulauf S2 27082015	Abbildung 97: Ablauf S2 27082015
Abbildung 98: Zulauf S3 16072015	Abbildung 99: Ablauf S3 16072015
Abbildung 100: Zulauf S3 21072015	Abbildung 101: Ablauf S3 21072015
Abbildung 102: Zulauf S3 28072015	Abbildung 103: Ablauf S3 28072015
Abbildung 104: Zulauf S3 05082015	Abbildung 105: Ablauf S3 05082015
Abbildung 106: Zulauf S3 12082015	Abbildung 107: Ablauf S3 12082015
Abbildung 108: Zulauf S3 19082015	Abbildung 109: Ablauf S3 19082015
Abbildung 110: Zulauf S3 27082015	Abbildung 111: Ablauf S3 27082015
Abbildung 112: Zulauf S4 16072015	Abbildung 113: Ablauf S4 16072015
Abbildung 114: Zulauf S4 21072015	Abbildung 115: Ablauf S4 21072015
Abbildung 116: Zulauf S4 28072015	Abbildung 117: Ablauf S4 28072015
Abbildung 118: Zulauf S4 05082015	Abbildung 119: Ablauf S4 05082015
Abbildung 120: Zulauf S4 12082015	Abbildung 121: Ablauf S4 12082015
Abbildung 122: Zulauf S4 19082015	Abbildung 123: Ablauf S4 19082015
Abbildung 124: Zulauf S4 27082015	Abbildung 125: Ablauf S4 27082015

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung in Adsorptionsgruppen basierend auf DOC und SAK [8].....	- 15 -
Tabelle 2: Zusammensetzung der Aufstockungslösung der Spurenstoff-Mixtur	- 26 -
Tabelle 3: Stoffdaten der Spurenstoff-Mixtur [19], [21].....	- 27 -
Tabelle 4: Schüttelversuch mit jeweiligem Medium.....	- 30 -
Tabelle 5: Aktivkohlekonzentrationen der Medien.....	- 31 -
Tabelle 6: Spikingsubstanzen und deren Konzentration aller Becherglasversuche.....	- 32 -
Tabelle 7: Kenndaten der bestehenden Pilotanlage [7].....	- 36 -
Tabelle 8: Zulaufzusammensetzung Filtersäulen.....	- 38 -
Tabelle 9: Wellenlängen der Östrogene und deren Messprinzipien	- 46 -
Tabelle 10: Wellenlängenbereiche Durchbruchskurve UV-VIS- und EEM-Auswertung....	- 65 -
Tabelle 11: Freundlich-Konstanten Östrogene LC-MS-MS-Auswertung	- 73 -
Tabelle 12: Freundlich-Konstanten Östrogene UV-VIS-Auswertung	- 74 -
Tabelle 13: Freundlich-Konstanten Östrogene EEM-Auswertung	- 74 -
Tabelle 14: Vergleich der Freundlich-Konstanten aller Messprinzipien	- 75 -
Tabelle 15: Freundlich-Konstanten der Adsorptionsmatrix.....	- 79 -

V. Formelverzeichnis

Formel 1: Adsorptionsgleichgewicht [3]	- 16 -
Formel 2: Beladung nach Gleichgewichtseinstellung [3]	- 16 -
Formel 3: Henry-Bereich [10].....	- 17 -
Formel 4: Freundlich-Potenzfunktion [3]	- 18 -
Formel 5: Gleichung der Langmuir-Isotherme [8].....	- 18 -
Formel 6: Langmuir-Freundlich-Gleichung [8].....	- 19 -
Formel 7: Redlich-Petersen-Gleichung [8].....	- 19 -
Formel 8: Freundlich-Beziehung Beladung zu Restkonzentration [3].....	- 19 -
Formel 9: Summenformel Estron [21]	- 25 -
Formel 10: Summenformel β -Estradiol [21]	- 25 -
Formel 11: Summenformel 17- α -Ethinylestradiol [21]	- 26 -
Formel 12: Summenformel Nitrat.....	- 28 -
Formel 13: Notwendiger Durchfluss bei vorgegebener Kontaktzeit von 30 Minuten.....	- 36 -
Formel 14: Berechnung von SAK durch UV-VIS-Messung [8]	- 39 -
Formel 15: Logarithmische Beladung nach Freundlich für Becherglasversuche	- 45 -
Formel 16: Prozentuale Restkonzentration durch Referenzwert	- 46 -
Formel 17: Reale Restkonzentration durch Referenzwert.....	- 46 -
	- 94 -

Formel 18: Verhalten der Intensitäten für die Filtersäulenbeprobung	- 64 -
Formel 19: Bettvolumen der Filtersäulen [m ³ Medium/m ³ GAK]	- 64 -
Formel 20: Berechnung von Nitrat	- 70 -
Formel 21: Lineare Geradengleichung der UV-VIS-Messung E2 und EE2	- 75 -
Formel 22: Konzentrationsverhältnis Nitrat zu Nitrit	- 87 -
Formel 23: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Östrogene	- 100 -
Formel 24: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen UV-VIS Östrogene	- 101 -
Formel 25: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen EEM Östrogene	- 101 -
Formel 26: Funktionsgleichung Entfernungsrates LC-MS-MS Östrogene	- 102 -
Formel 27: Funktionsgleichung Entfernungsrates UV-VIS Östrogene	- 102 -
Formel 28: Funktionsgleichung Entfernungsrates EEM Östrogene	- 103 -
Formel 29: Funktionsgleichung Restkonzentration LC-MS-MS Östrogene	- 103 -
Formel 30: Funktionsgleichung Intensität UV-VIS Östrogene	- 104 -
Formel 31: Funktionsgleichung Intensität EEM Östrogene	- 104 -
Formel 32: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Adsorptionsmatrix..	- 105 -
Formel 33: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS DCF/IBF	- 106 -
Formel 34: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Spurenstoff-Mixtur .	- 107 -

VI. Literaturverzeichnis

- [1] N. Kreuzinger und M. Fürhacker, „Anthropogene Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt,“ Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband, Wien, 2013.
- [2] P. Cornel und G. Knopp, „Technische Universität Darmstadt - Fachgebiet Abwassertechnik - Entfernung von Spurenstoffen,“ [Online]. Available: http://www.iwar.tu-darmstadt.de/media/iwar_abwassertechnik/forschungsgebiete/entfernung_von_spurenstoffen/flyer_Mikroverunreinigungen.pdf. [Zugriff am 27 07 2015].
- [3] R. Gimbel, M. Jekel und R. Ließfeld, Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, München, Wien: Oldenburg Industrieverlage, 2004.
- [4] Europäisches Komitee für Normung, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Pulver-Aktivkohle*, Brüssel: Deutsches Institut für Normung e.V., 2009, p. 16.
- [5] F. Benström und J. Pinnekamp, „Übersicht über die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Anwendung von Aktivkohle auf kommunalen Kläranlagen,“ Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen, 2012.
- [6] P. Cornel, „Aktivkohle in der Abwasserreinigung - Einsatzbereiche und Bedeutung,“ *Auf dem Weg zur Kläranlage von morgen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe (TH)*, pp. 105-114, 2004.
- [7] TU Wien Institut Wassergüte, „KomOzAk 2.Zwischenbereicht "Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe",“ 2015.
- [8] H. Sontheimer, B. R. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Hubele und G. Zimmer, Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, Karlsruhe: Druckerei G. Braun GmbH, Karlsruhe.
- [9] A. Brehm, „Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie,“ [Online]. Available: <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/Praktikum/Adsorption.pdf>. [Zugriff am 09 09 2015].

- [10] ChemgaCrew, „ChemgaPedia,“ Wiley Information Services GmbH, [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/de/index.html>. [Zugriff am 09 09 2015].
- [11] TU Clausthal Institut für Physikalische Chemie, „Adsorptions-Isotherme,“ TU Clausthal, 2008.
- [12] Bibliothek Universität Halle, „Theoretische Grundlagen - Adsorption,“ [Online]. Available: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/07/07H025/t4.pdf>. [Zugriff am 09 09 2015].
- [13] The Journal of Physical Chemistry 1959, „The mirco report - Redlich-Peterson Isotherm,“ [Online]. Available: <http://micro-report.com/isotherm-models/redlich-peterson-isotherm/>. [Zugriff am 09 09 2015].
- [14] Pinnekamp und Bornemann, *Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovationen, kostengünstigen Reinigungsverfahren*, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- [15] P. Marcus, „Entwicklung und Validierung eines Labor-Schnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle,“ Technische Universität Dresden, Dresden, 2005.
- [16] freier Zusammenschluss Studierender der TU-Berlin des Fachgebiets technischer Umweltschutz, „Saugstelle Umwelttechnik,“ [Online]. Available: <http://www.saugstelle.de/27.html>. [Zugriff am 05 08 2015].
- [17] H. Fahlenkamp, T. Nöthe, N. Nowotny und M. Launer, „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Phase 3,“ Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Dortmund, 2008.
- [18] Europäisches Komitee für Normung, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle*, Brüssel: Deutsches Institut für Normung e.V., 2009.
- [19] O. Christ und R. Mitsdoerffer, „Weitergehende Reduzierung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage Espelkamp,“ München, 2013.

- [20] Donau Chemie AG, *Wasseraktivkohle - Filter W 1200 D Sammelmappe 1*, TU Wien, 2013.
- [21] National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, „PubChem - Open Chemistry Database,“ [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Zugriff am 04 08 2015].
- [22] T. Fukuhara, S. Iwasaki, M. Kawashima und O. Shinohara, „Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon,“ ScienceDirect, Japan, 2005.
- [23] J. Han, W. Qiu, S. Meng und G. Wei, „Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides,“ ScienceDirect, Auckland, 2012.
- [24] T. Seilnacht, „Lexika - Säuren, Basen und Salze - Nitrat,“ [Online]. Available: <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Nitrate.htm>. [Zugriff am 04 08 2015].
- [25] Institut für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen, „Wasser Wissen - Das Internetportal für Wasser und Abwasser,“ [Online]. Available: <http://www.wasserwissen.de/abwasserlexikon/n/nitrit.htm>. [Zugriff am 20 08 2015].
- [26] *Wasseranalytik - Versuch 1 Wasseranalyse*.
- [27] Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, „Lexikon der Physik - Fluoreszenzspektroskopie,“ 1998. [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/fluoreszenzspektroskopie/5129>. [Zugriff am 07 08 2015].
- [28] HORIBA Jobin Yvon GmbH, „Aqualog - unser kompaktes Tischfluorimeter für CDOM-Analyse,“ [Online]. Available: <http://www.horiba.com/de/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/aqualog/aqualog-r-our-compact-benchtop-fluorometer-for-cdom-13031/>. [Zugriff am 26 08 2015].
- [29] L. Meyer, „Optimierung einer Farbstofftrennung mittels HPLC auf Sephadex,“ HS Mannheim, Mannheim, 2012-2013.
- [30] R. Salzer, S. Thiele, A. Zuern und Z. Cordelia, „Chromatographie - kompakt,“ [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/chromakompakt.vlu.html>. [Zugriff am 07 08 2015].

- [31] Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V., „Sicherheit für die Süßwarenindustrie,“ 2002. [Online]. Available: <http://www.lci-koeln.de/deutsch/veroeffentlichungen/lci-focus/lc-ms-ms-was-ist-das-eigentlich->. [Zugriff am 26 08 2015].
- [32] Y. Zhang und J. L. Zhou, *Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption*, Brighton: Water Research 39, 2005.
- [33] K. W. Lehnberg und W. Dott, *Einfluss von biogenen Wasserinhaltsstoffen auf die Eliminierung von 17 α -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin durch Adsorption an Pulveraktivkohle*, Berling-Wilmersdorf, Aachen: Shaker Verlag, 2010.
- [34] D. Dehmer, „Arzneimittelrückstände im Abwasser,“ Der Tagesspiegel GmbH, Berlin, 2015.
- [35] ebs Wien Hauptkläranlage Ges.m.b.H., „Ebs Wien-Hauptkläranlage-Abwasserreinigung,“ [Online]. Available: <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/abwasserreinigung/>. [Zugriff am 15 06 2015].
- [36] M. Späth, M. Störmer und P. Finzer, „Endokrinologikum - Labor - Leistungsverzeichnis - Hormone - Parameter,“ Endokrinologikum Labore Hamburg, 25 04 2013. [Online]. Available: <http://www.endokrinologikum.com/labor/analytik/hormone/hormone-parameter/ho-parameter/estradiol.html>. [Zugriff am 04 08 2015].
- [38] N. Kreuzinger, Interviewee, *Kurzes Protokoll zur IBN der GAK-Filter durch Rückspülung*. [Interview]. 06 2015.

VII. Anhang

Lineare Funktion aus Tabelle 11

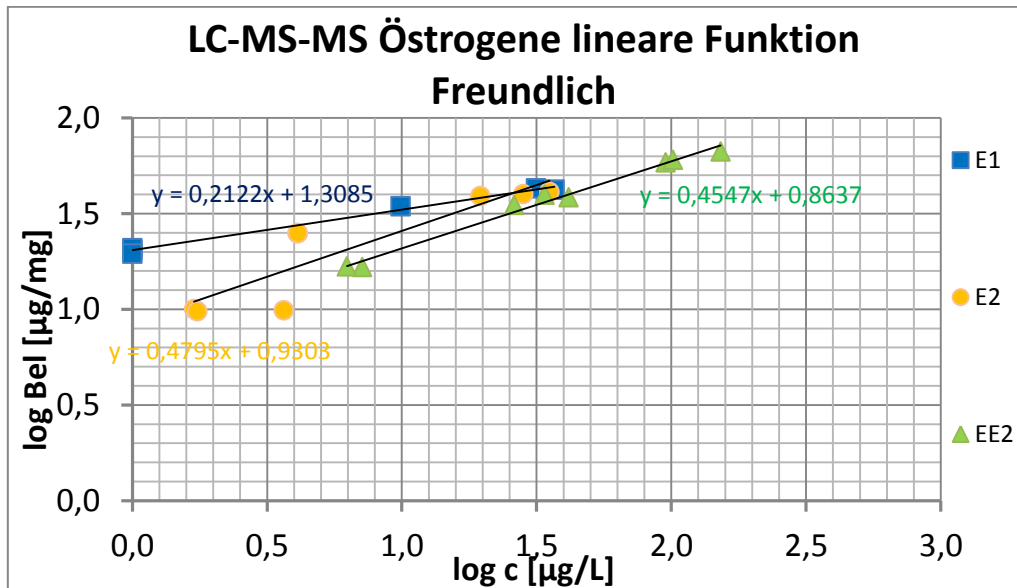


Abbildung 58: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Östrogene

Formel 23: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Östrogene

$$E1: y = 0,2122x + 1,3085$$

$$E2: y = 0,4795x + 0,9303$$

$$EE2: y = 0,4547x + 0,8637$$

Lineare Funktion aus Tabelle 12

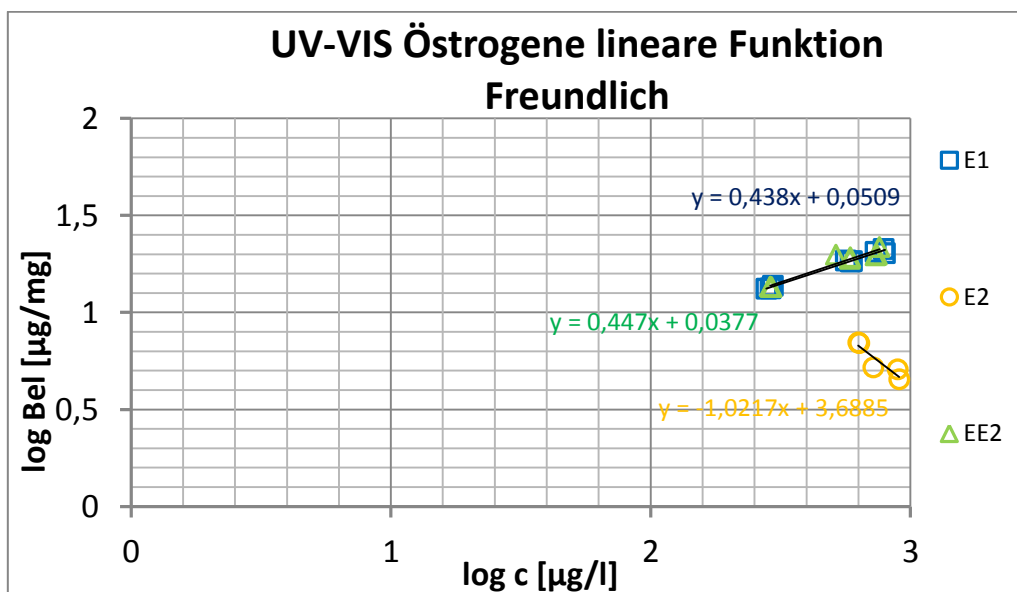


Abbildung 59: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen UV-VIS Östrogene

Formel 24: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen UV-VIS Östrogene

$$E1: y = 0,438x + 0,0509$$

$$E2: y = -1,0217x + 3,6885$$

$$EE2: y = 0,447x + 0,0377$$

Lineare Funktion aus Tabelle 13

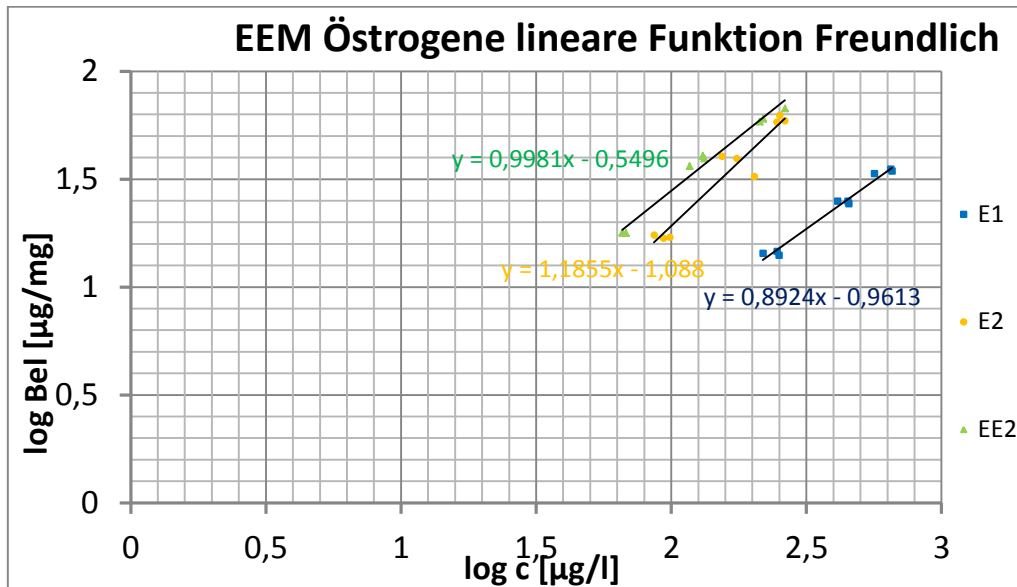


Abbildung 60: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen EEM Östrogene

Formel 25: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen EEM Östrogene

$$E1: y = 0,8924x - 0,9613$$

$$E2: y = 1,1855x - 1,088$$

$$EE2: y = 0,9981x - 0,5496$$

Lineare Funktionen zur Entfernungsrate Östrogene

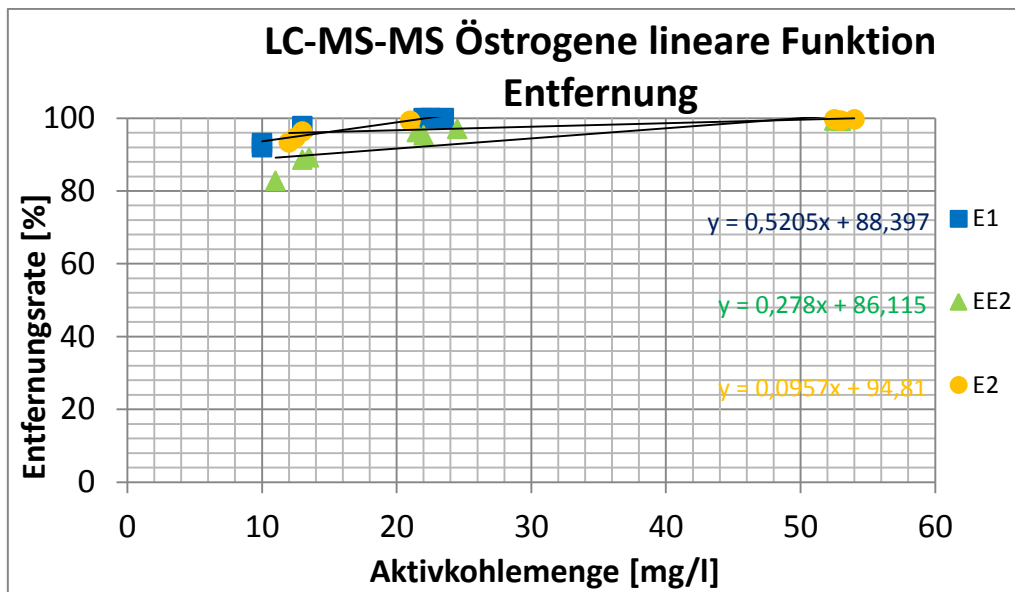


Abbildung 61: Lineare Funktion Entfernungsrate LC-MS-MS Östrogene

Formel 26: Funktionsgleichung Entfernungsrate LC-MS-MS Östrogene

$$E1: y = 0,5205x + 88,397$$

$$E2: y = 0,0957x + 94,81$$

$$EE2: y = 0,278x + 86,115$$

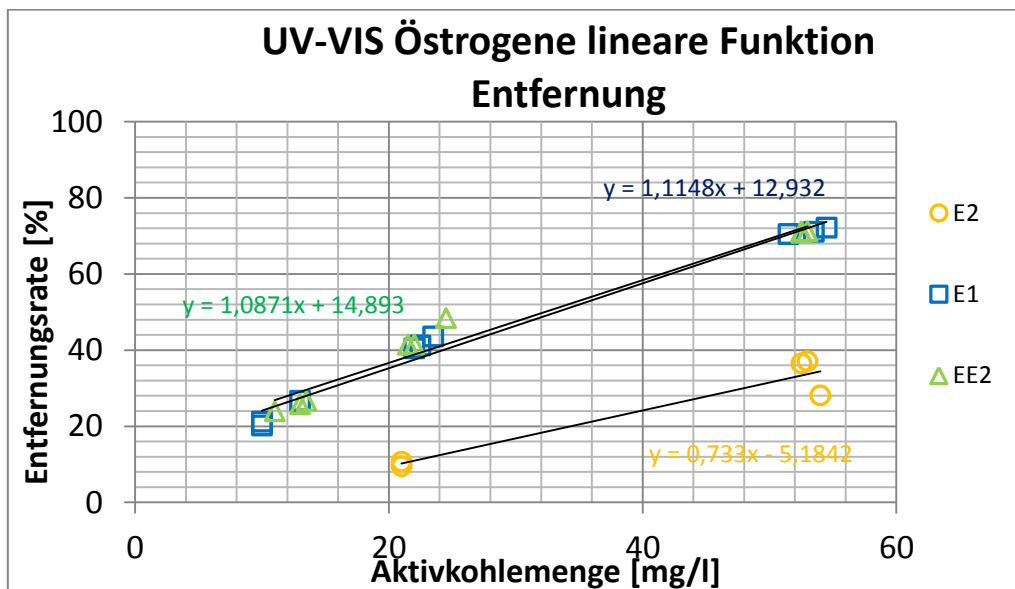


Abbildung 62: Lineare Funktion Entfernungsrate UV-VIS Östrogene

Formel 27: Funktionsgleichung Entfernungsrate UV-VIS Östrogene

$$E1: y = 1,1148x + 12,932$$

$$E2: y = 0,733x - 5,1842$$

$$EE2: y = 1,0871x + 14,893$$

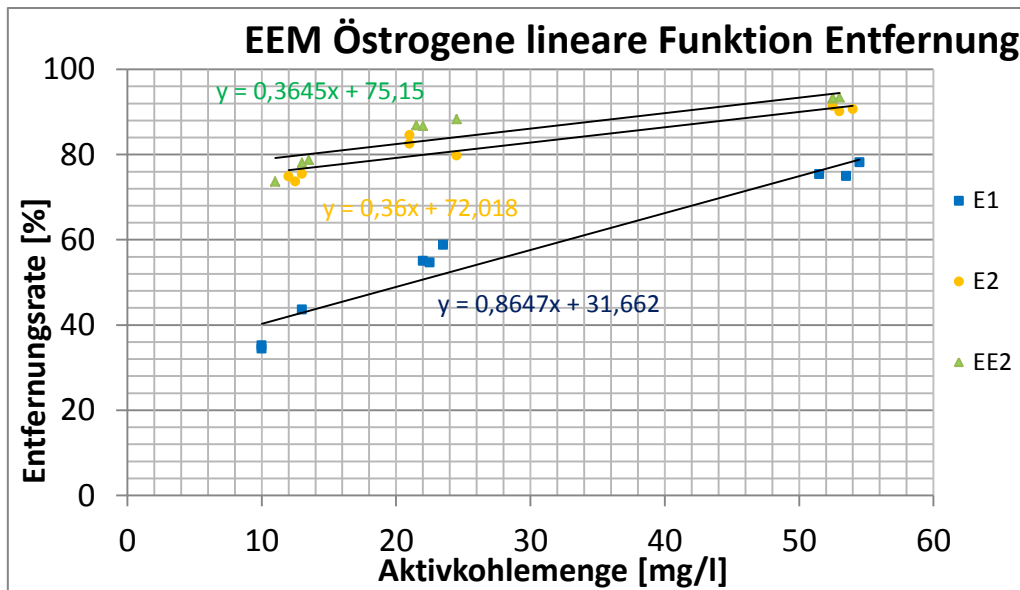


Abbildung 63: Lineare Funktion Entfernungsrate EEM Östrogene

Formel 28: Funktionsgleichung Entfernungsrate EEM Östrogene

$$E1: y = 0,8647x + 31,662$$

$$E2: y = 0,36x + 72,018$$

$$EE2: y = 0,3645x + 75,15$$

Lineare Funktionen zur Intensität Östrogene

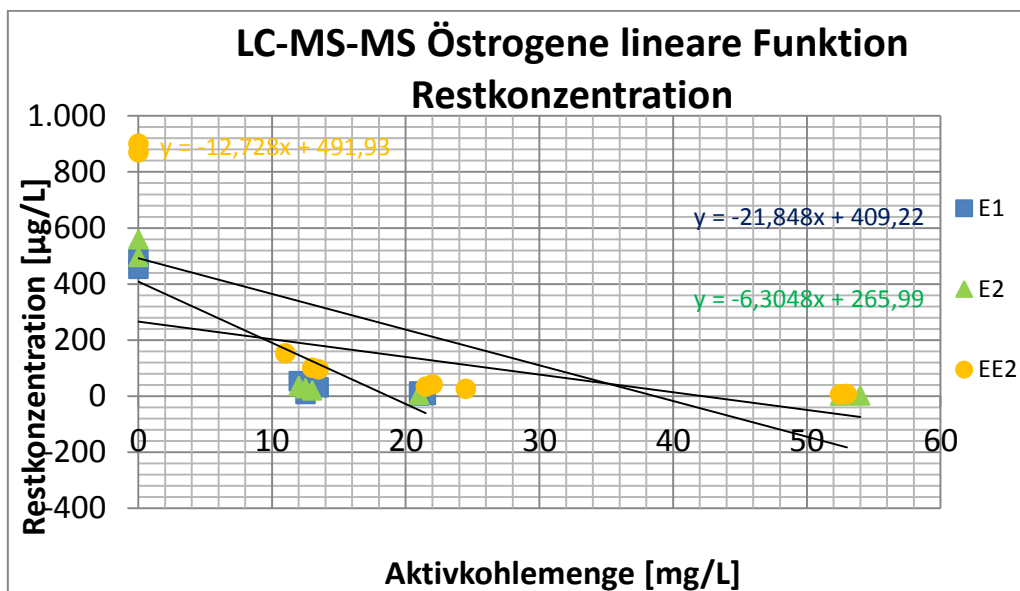


Abbildung 64: Lineare Funktion Restkonzentration LC-MS-MS Östrogene

Formel 29: Funktionsgleichung Restkonzentration LC-MS-MS Östrogene

$$E1: y = -21,848x + 409,22$$

$$E2: y = -6,3048x + 265,99$$

$$EE2: y = -12,728x + 491,93$$

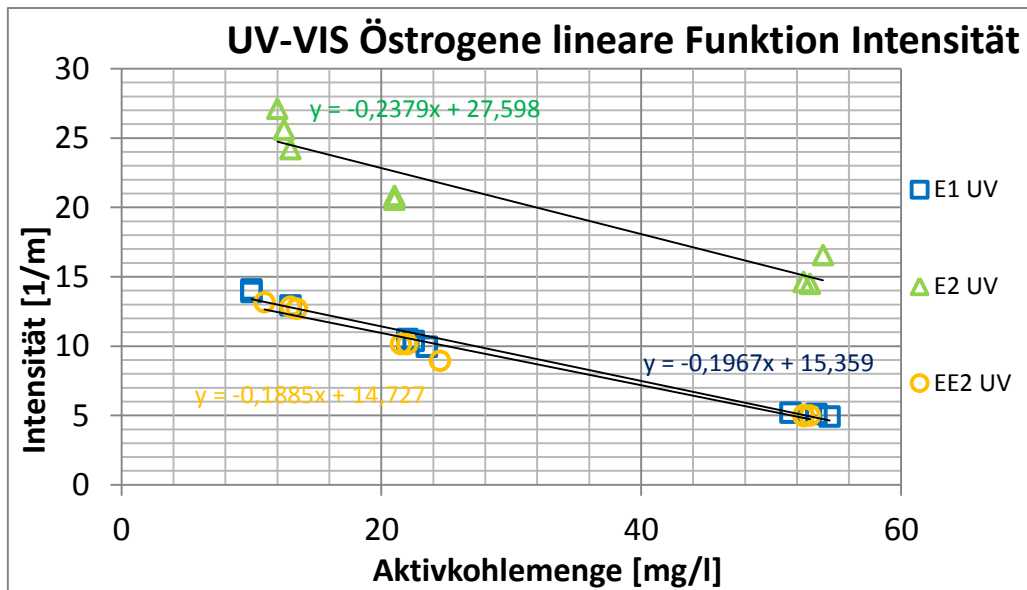


Abbildung 65: Lineare Funktion Intensität UV-VIS Östrogene

Formel 30: Funktionsgleichung Intensität UV-VIS Östrogene

$$E1: y = -0,1967x + 15,359$$

$$E2: y = -0,2379x + 27,598$$

$$EE2: y = -0,1885x + 14,727$$

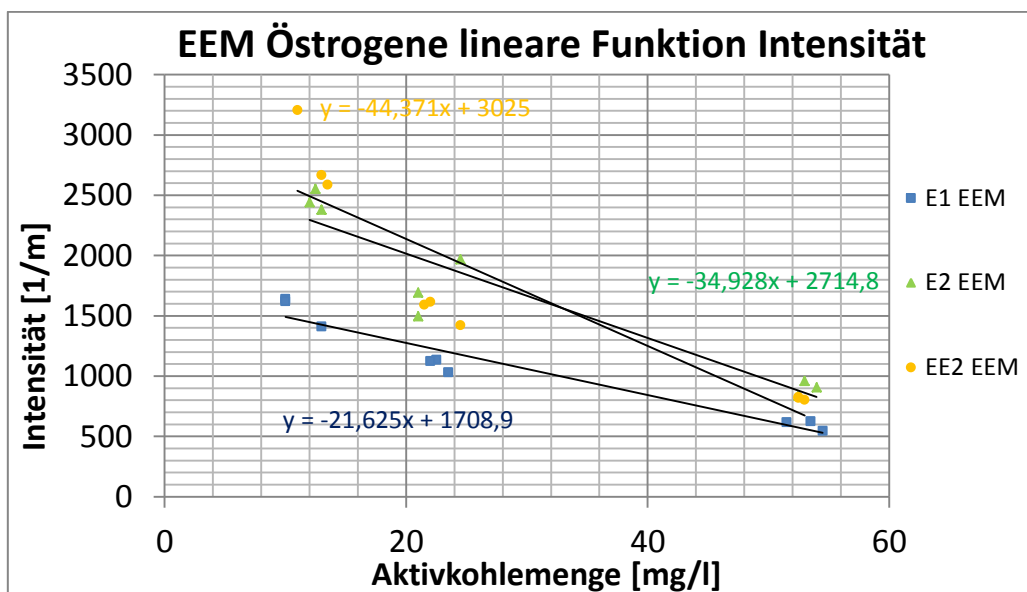


Abbildung 66: Lineare Funktion Intensität EEM Östrogene

Formel 31: Funktionsgleichung Intensität EEM Östrogene

$$E1: y = -21,625x + 1708,9$$

$$E2: y = -34,928x + 2714,8$$

$$EE2: y = -44,371x + 3025$$

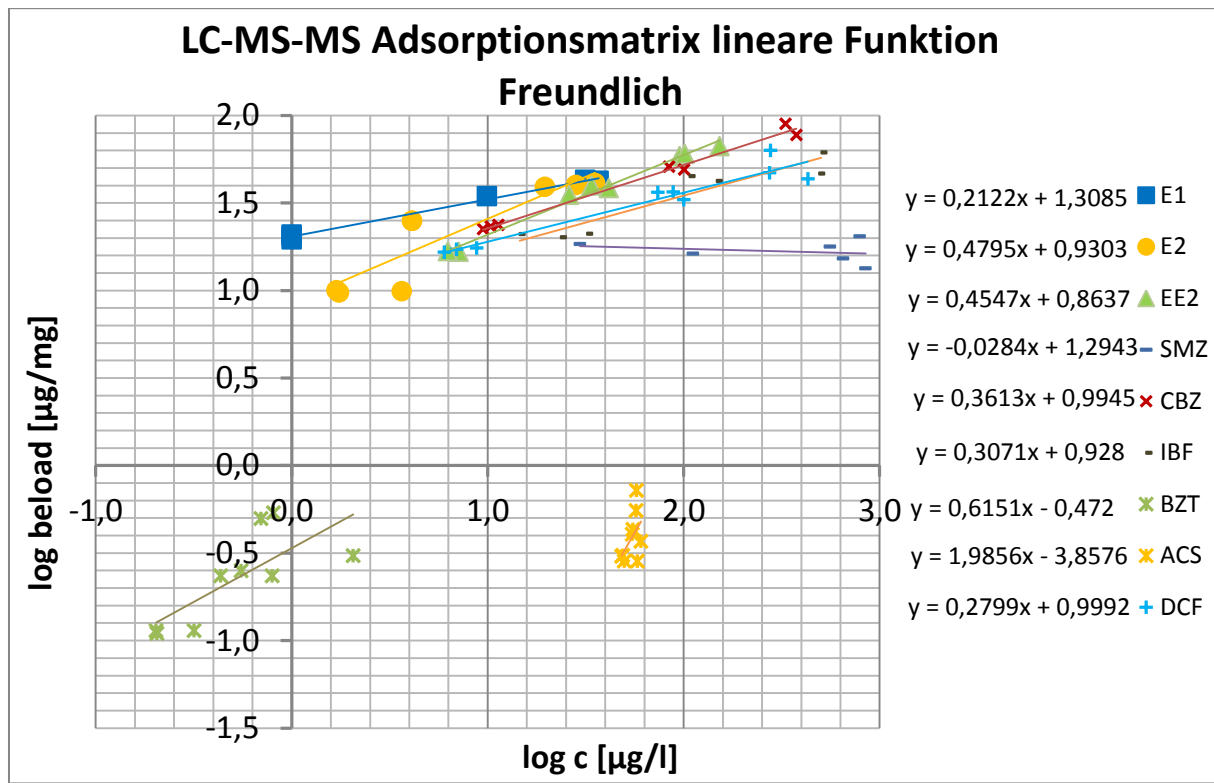


Abbildung 67: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Adsorptionsmatrix

Formel 32: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Adsorptionsmatrix

$$E1: y = 0,2122x + 1,3085$$

$$E2: y = 0,4795x + 0,9303$$

$$EE2: y = 0,4547x + 0,8637$$

$$SMZ: y = -0,0284x + 1,2943$$

$$CBZ: y = 0,3613x + 0,9945$$

$$IBF: y = 0,3071x + 0,928$$

$$BZF: y = 0,6151x - 0,472$$

$$ACS: y = 1,9856x - 3,8576$$

$$DCF: y = 0,2799x + 0,9992$$

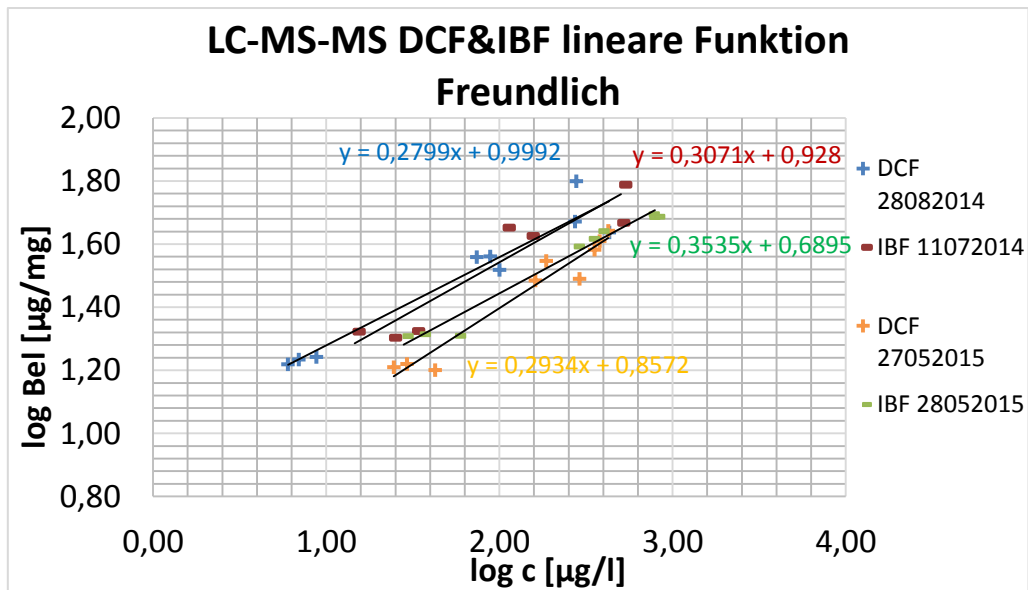


Abbildung 68: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS DCF/IBF

Formel 33: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS DCF/IBF

$$DCF\ 28082014: y = 0,2799x + 0,9992$$

$$IBF\ 11072014: y = 0,3071x + 0,928$$

$$DCF\ 27052015: y = 0,3535x + 0,6895$$

$$IBF\ 28052015: y = 0,2934x + 0,8572$$

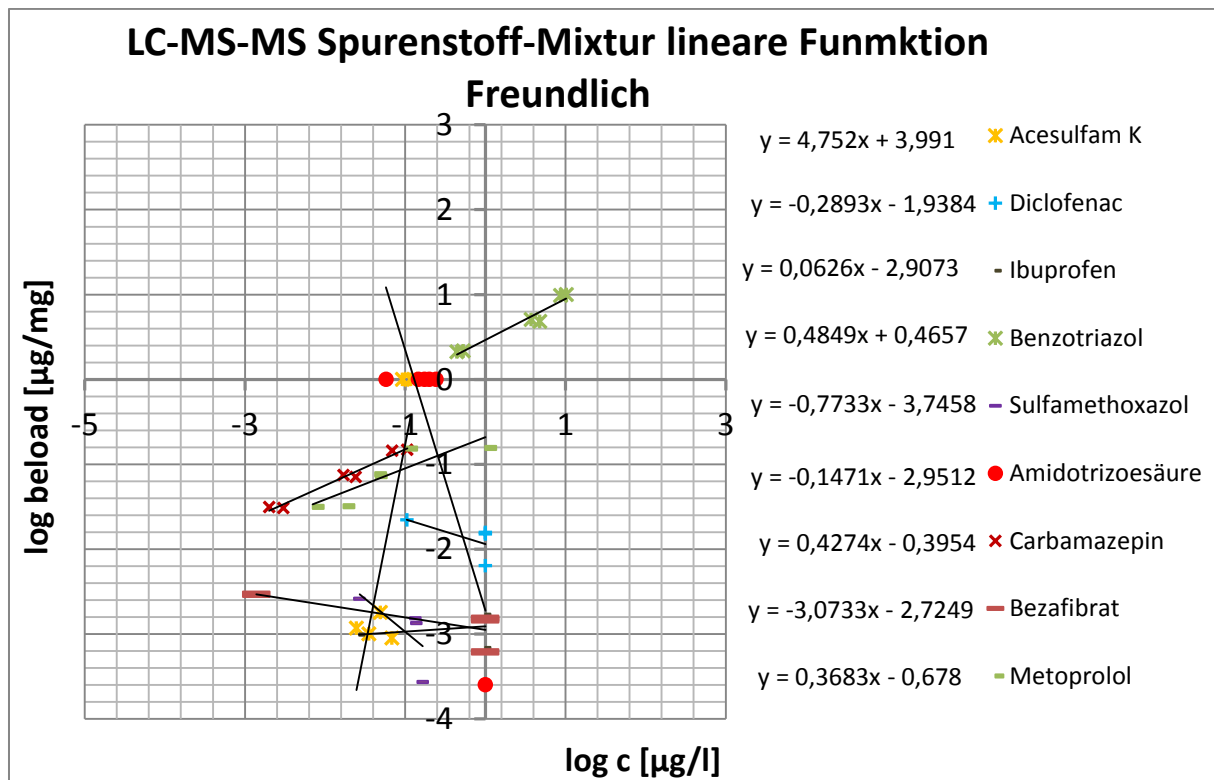


Abbildung 69: Lineare Funktion Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Spurenstoff-Mixtur

Formel 34: Funktionsgleichung Freundlich-Isothermen LC-MS-MS Spurenstoff-Mixtur

$$ACS: y = 4,751x + 3,991$$

$$DCF: y = -0,2893x - 1,9384$$

$$IBF: y = 0,0626x - 2,9073$$

$$BZT: y = 0,4849x + 0,4657$$

$$SMZ: y = -0,7733c - 3,7458$$

$$AMZ: y = -0,1471x - 2,9512$$

$$CBZ: y = 0,4274x - 0,3954$$

$$BZF: y = -3,0733x - 2,7249$$

$$MTP: y = 0,3683x - 0,678$$

3D-Fluoreszenzschaubilder Filtersäule 1

Alle nun folgenden Diagramme haben folgende Achsenbezeichnung:

x-Achse: EX-wavelength (nm)

y-Achse: EM-wavelength (nm)

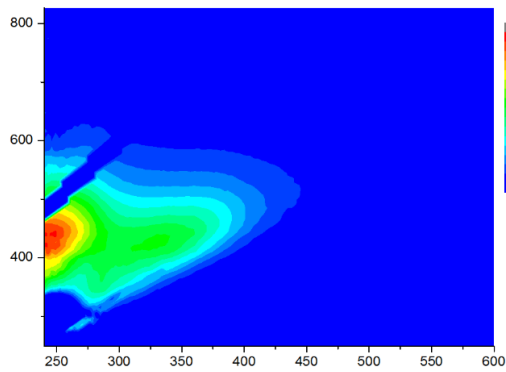


Abbildung 70: Zulauf S1 16072015

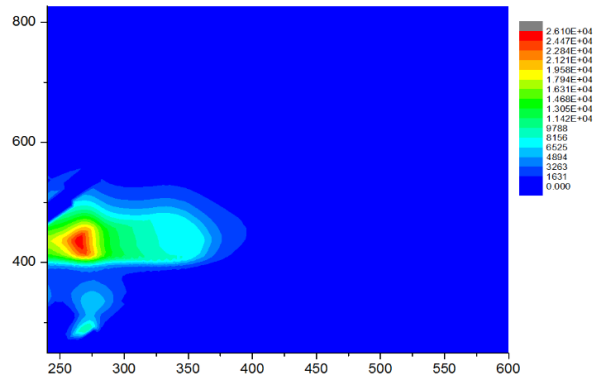


Abbildung 71: Ablauf S1 16072015

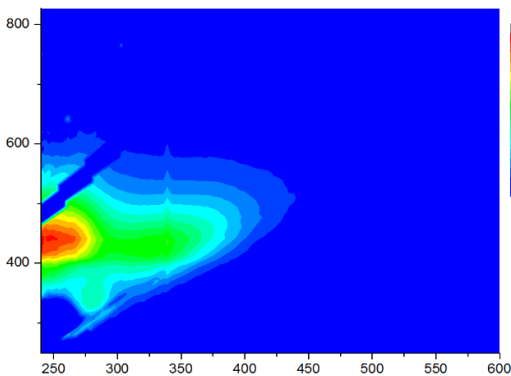


Abbildung 72: Zulauf S1 21072015

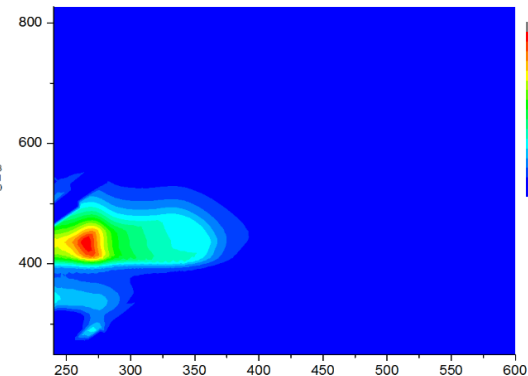


Abbildung 73: Ablauf S1 21072015

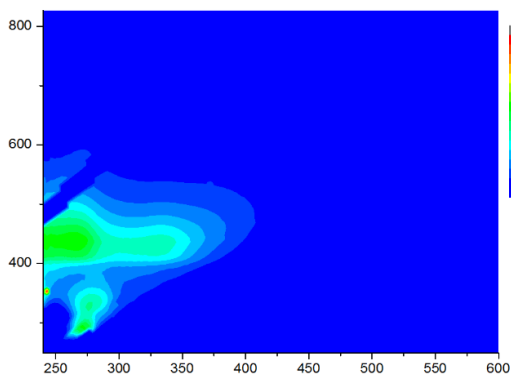


Abbildung 74: Zulauf S1 28072015

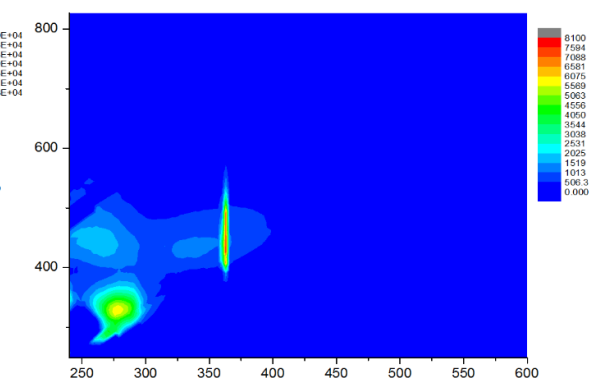


Abbildung 75: Ablauf S1 28072015

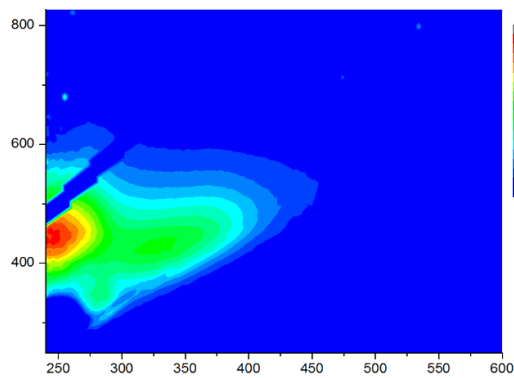


Abbildung 76: Zulauf S1 05082015

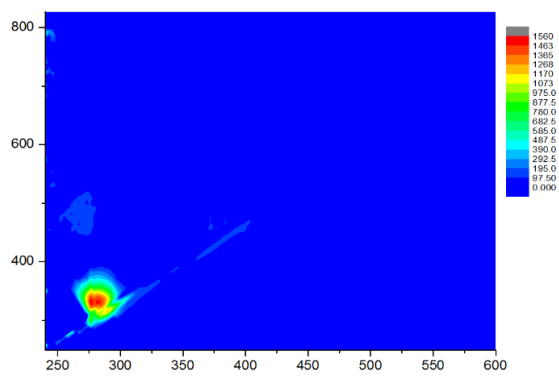


Abbildung 77: Ablauf S1 05082015

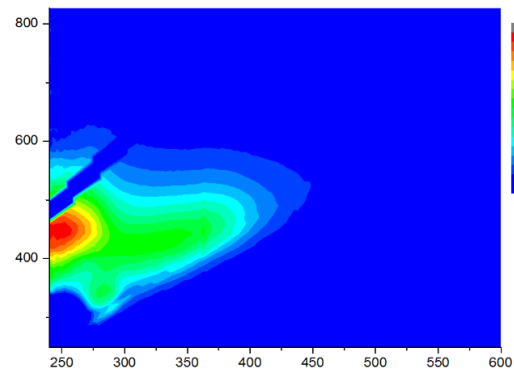


Abbildung 78: Zulauf S1 12082015

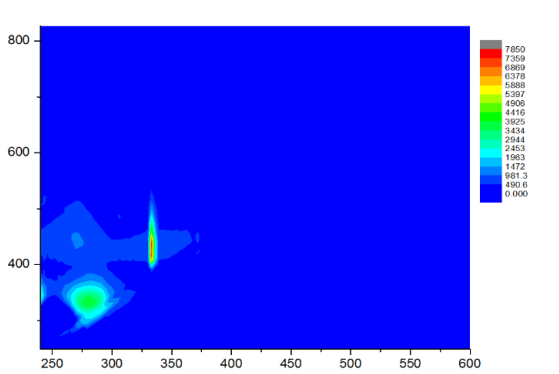


Abbildung 79: Ablauf S1 12082015

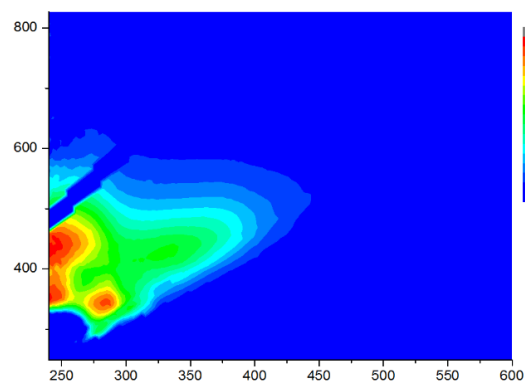


Abbildung 80: Zulauf S1 19082015

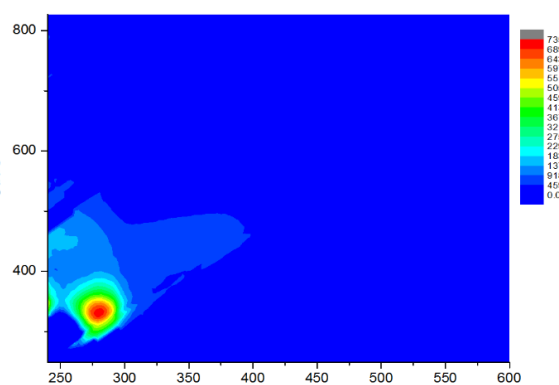


Abbildung 81: Ablauf S1 19082015

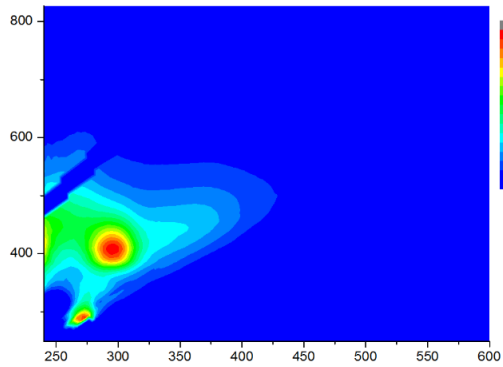


Abbildung 82: Zulauf S1 27082015

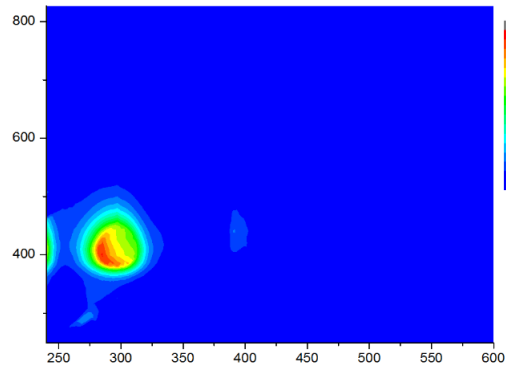


Abbildung 83: Ablauf S1 27082015

3D-Fluoreszenzschubilder Filtersäule 2

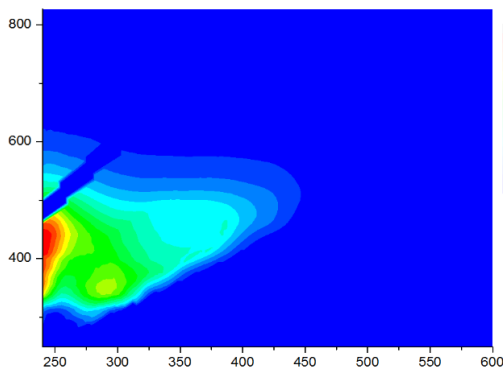


Abbildung 84: Zulauf S2 16072015

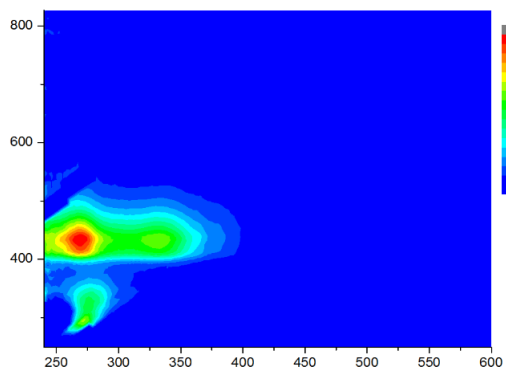


Abbildung 85: Ablauf S2 16072015

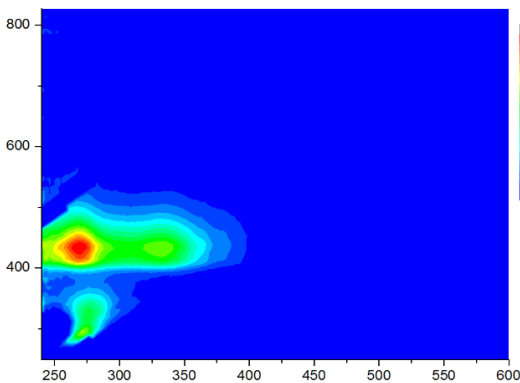


Abbildung 86: Zulauf S2 21072015

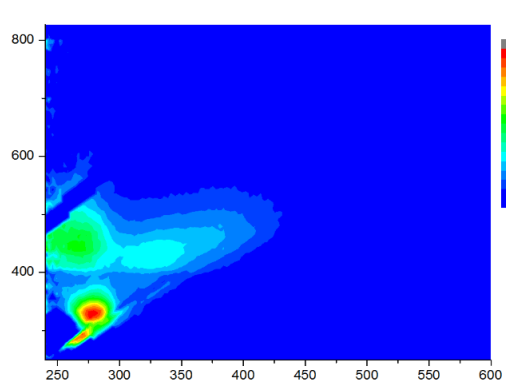


Abbildung 87: Ablauf S2 21072015

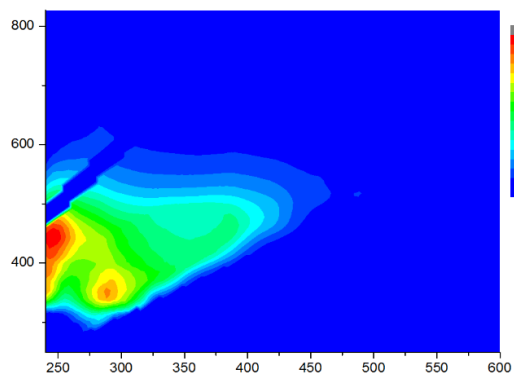


Abbildung 88: Zulauf S2 28072015

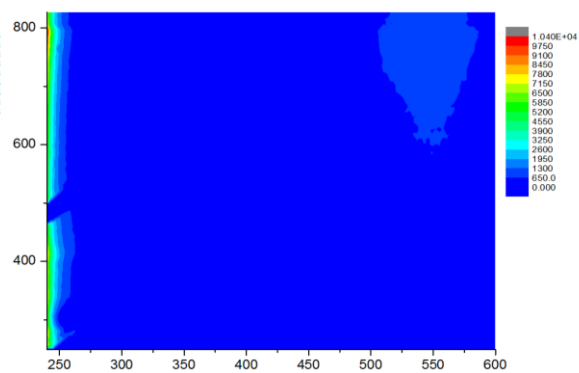


Abbildung 89: Ablauf S2 28072015

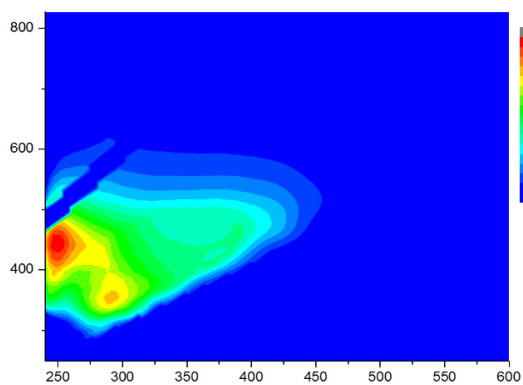


Abbildung 90: Zulauf S2 05082015

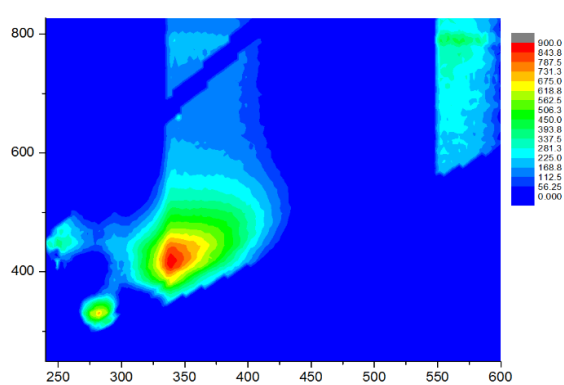


Abbildung 91: Ablauf S2 05082015

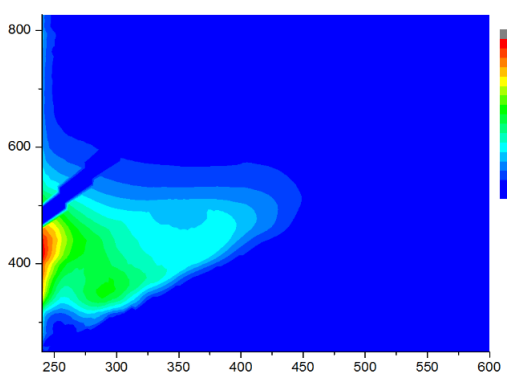


Abbildung 92: Zulauf S2 12082015

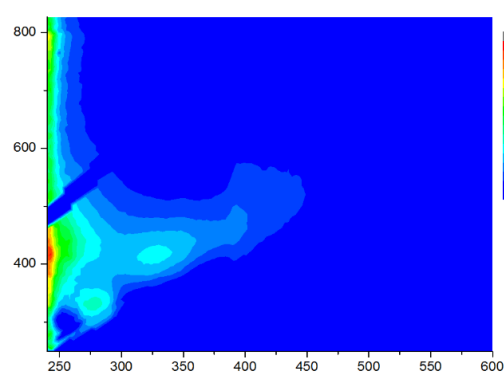


Abbildung 93: Ablauf S2 12082015

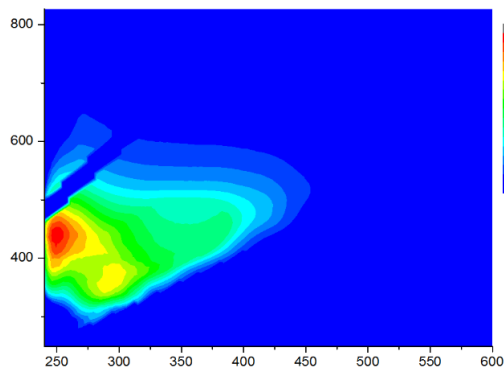


Abbildung 94: Zulauf S2 19082015

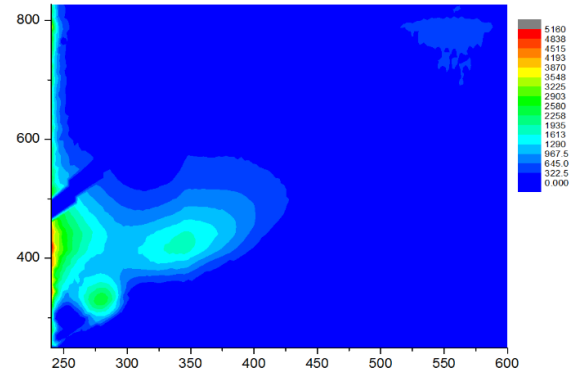


Abbildung 95: Ablauf S2 19082015

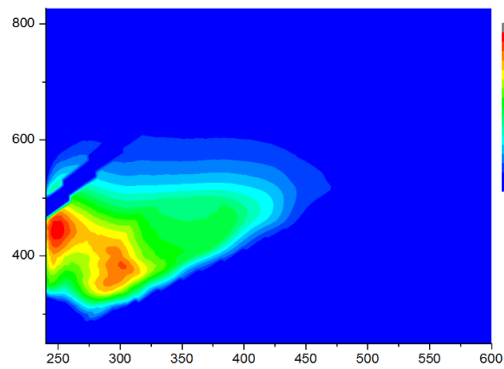


Abbildung 96: Zulauf S2 27082015

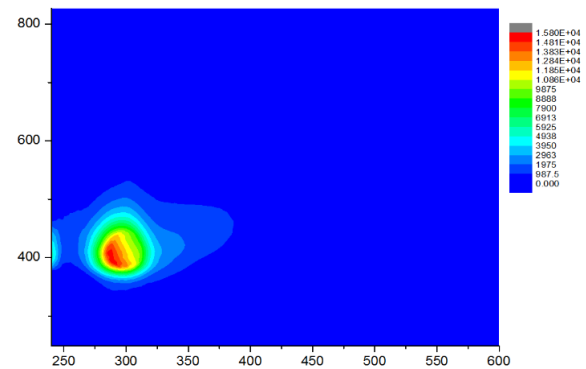


Abbildung 97: Ablauf S2 27082015

3D-Fluoreszenzschaulbilder Filtersäule 3

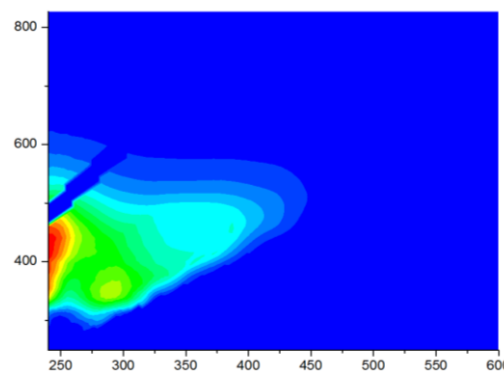


Abbildung 98: Zulauf S3 16072015

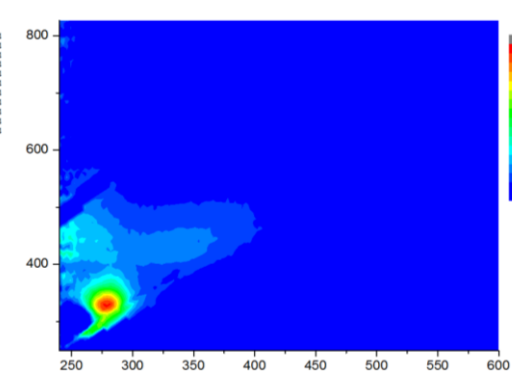


Abbildung 99: Ablauf S3 16072015

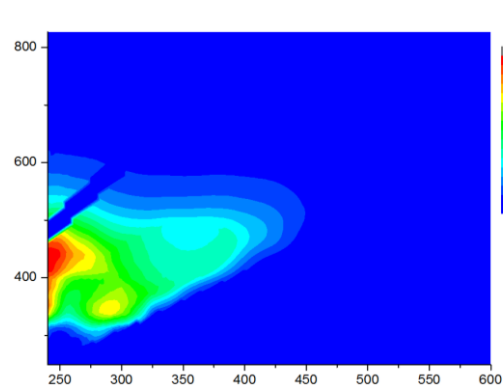


Abbildung 100: Zulauf S3 21072015

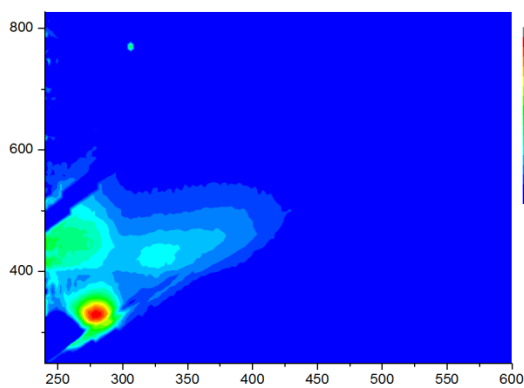


Abbildung 101: Ablauf S3 21072015

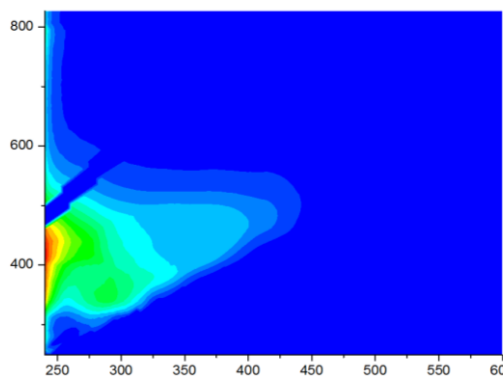


Abbildung 102: Zulauf S3 28072015

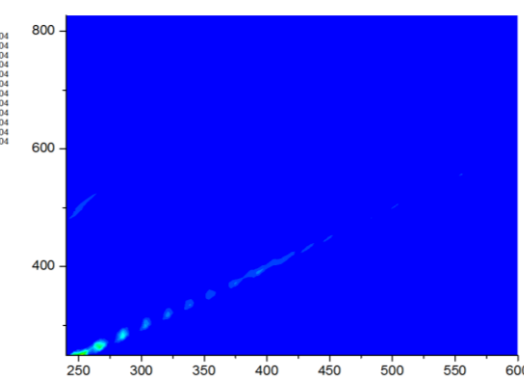


Abbildung 103: Ablauf S3 28072015

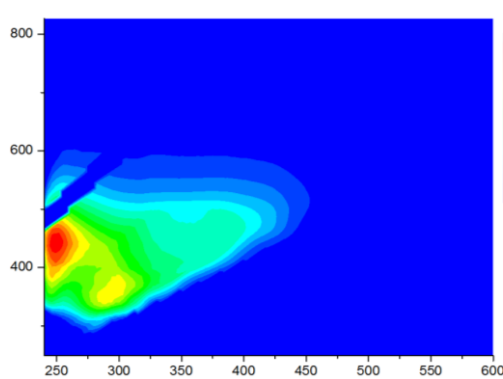


Abbildung 104: Zulauf S3 05082015

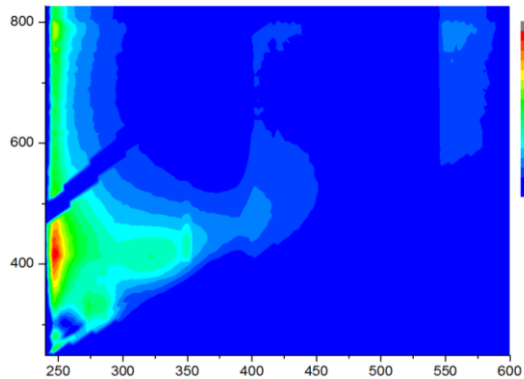


Abbildung 105: Ablauf S3 05082015

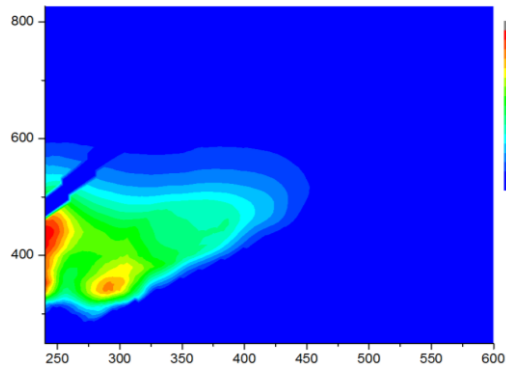


Abbildung 106: Zulauf S3 12082015

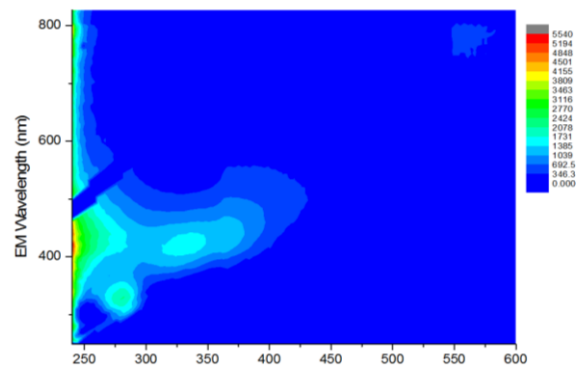


Abbildung 107: Ablauf S3 12082015

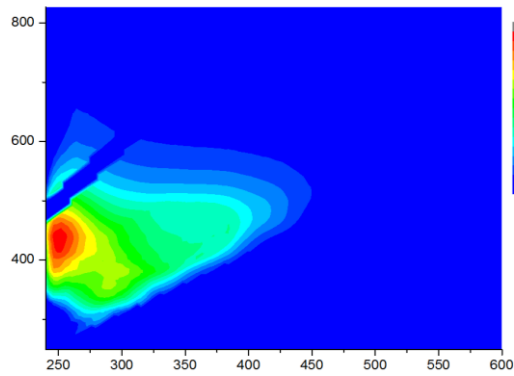


Abbildung 108: Zulauf S3 19082015

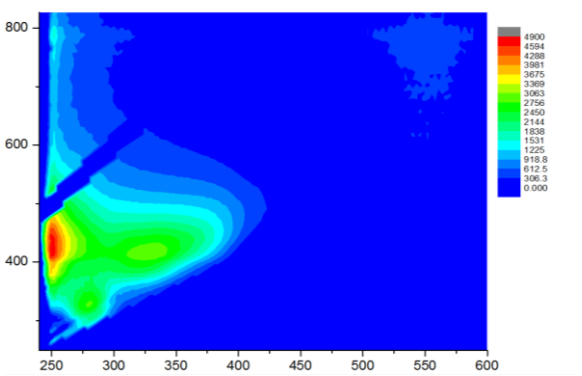


Abbildung 109: Ablauf S3 19082015

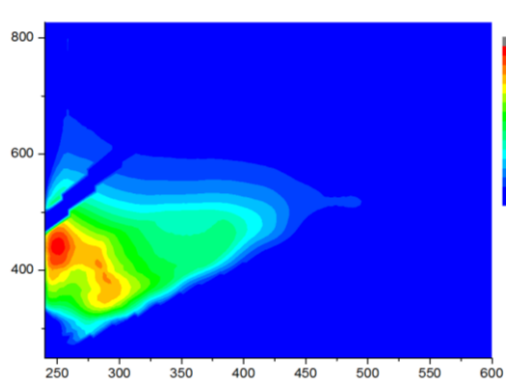


Abbildung 110: Zulauf S3 27082015

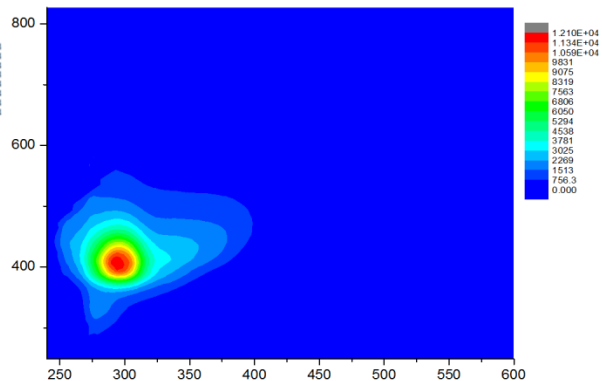


Abbildung 111: Ablauf S3 27082015

3D-Fluoreszenzschabilder Filtersäule 4

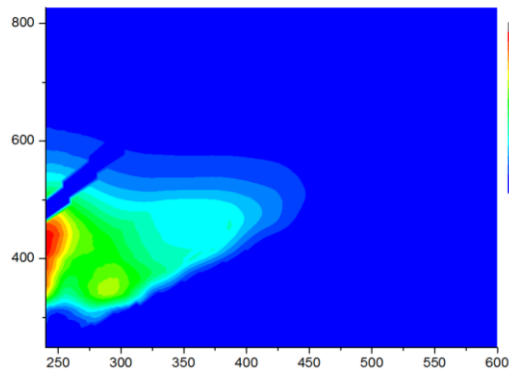


Abbildung 112: Zulauf S4 16072015

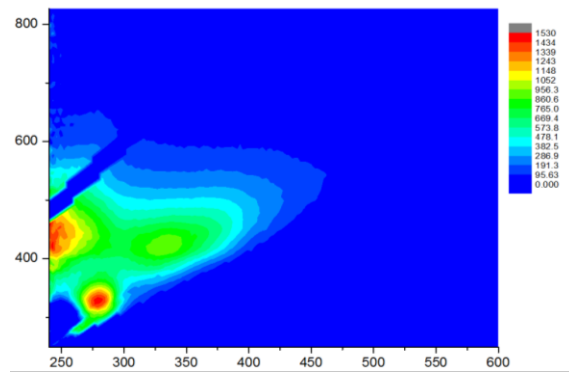


Abbildung 113: Ablauf S4 16072015

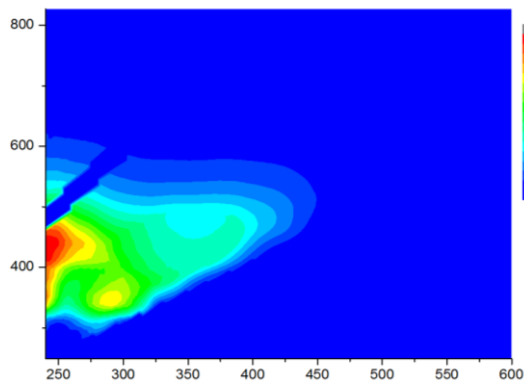


Abbildung 114: Zulauf S4 21072015

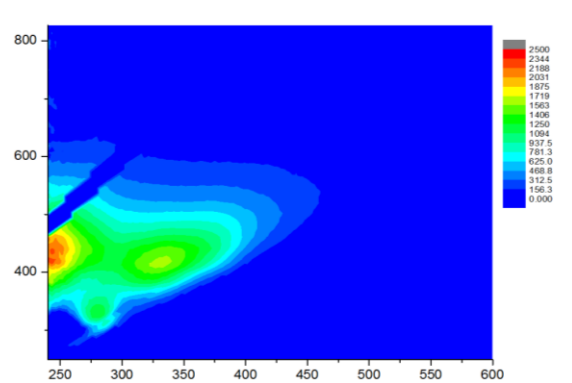


Abbildung 115: Ablauf S4 21072015

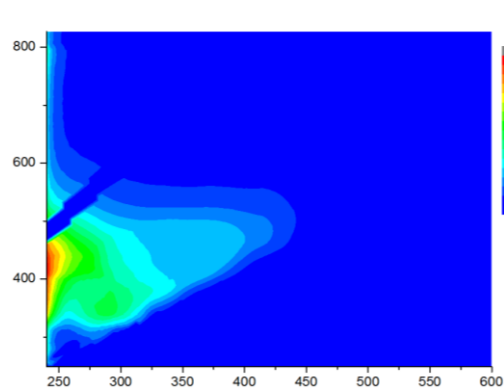


Abbildung 116: Zulauf S4 28072015

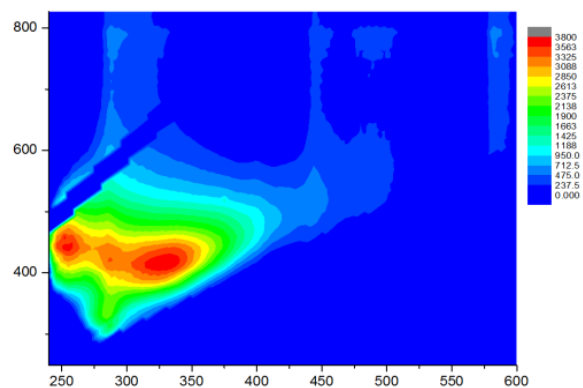


Abbildung 117: Ablauf S4 28072015

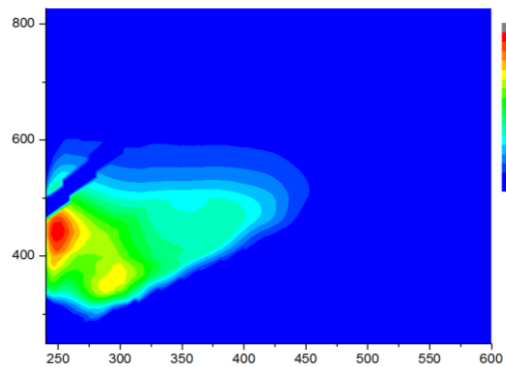


Abbildung 118: Zulauf S4 05082015

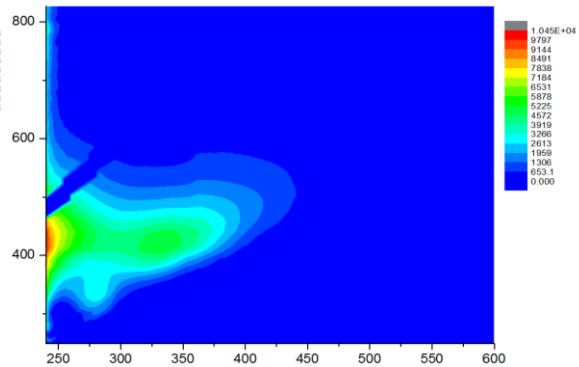


Abbildung 119: Ablauf S4 05082015

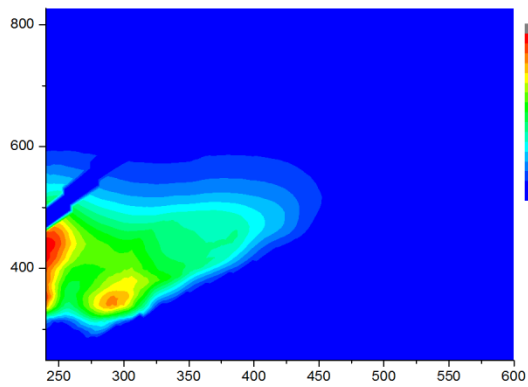


Abbildung 120: Zulauf S4 12082015

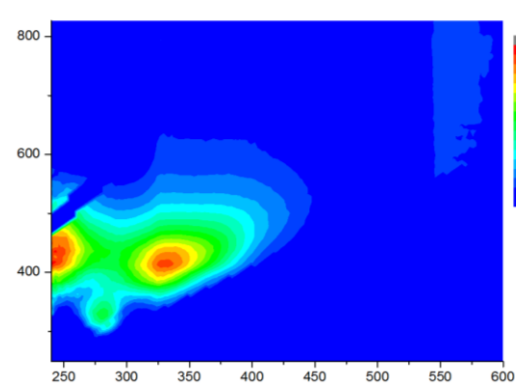


Abbildung 121: Ablauf S4 12082015

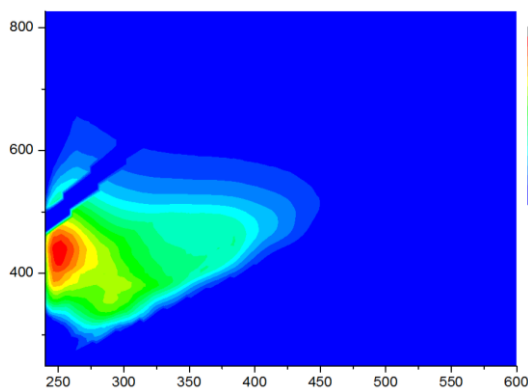


Abbildung 122: Zulauf S4 19082015

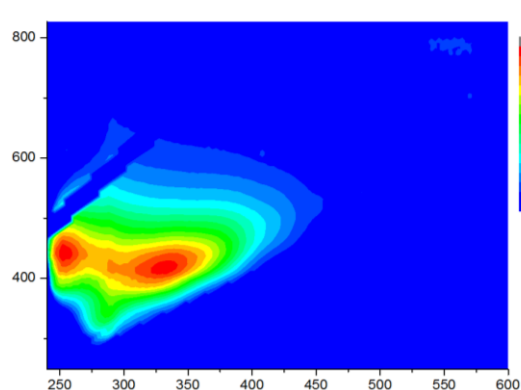


Abbildung 123: Ablauf S4 19082015

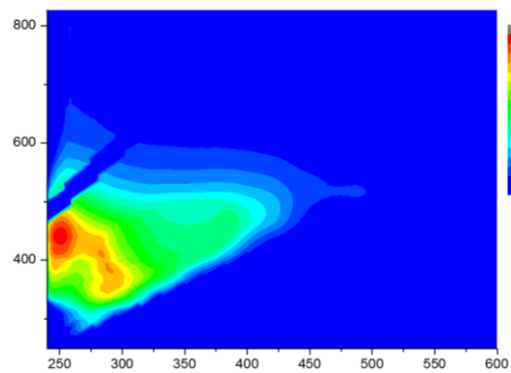


Abbildung 124: Zulauf S4 27082015

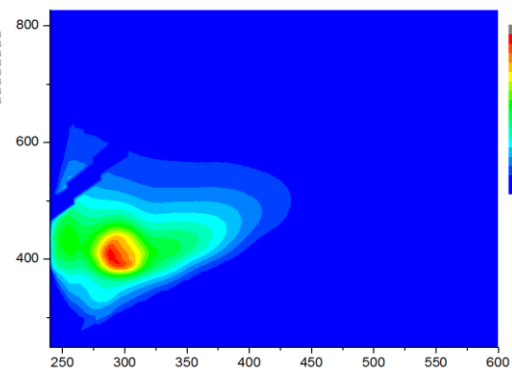


Abbildung 125: Ablauf S4 27082015