

Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen

Abschlussbericht

Gregor Knopp, M. Sc., Fei Yang, Ph. D., Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

IWAR

Gregor Knopp, M. Sc.
Fei Yang, Ph. D.
Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel

Abschlussbericht des Forschungsprojektes: „Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen“

Stand 09.04.2013

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR
Fachgebiet Abwassertechnik
Petersenstraße 13
64287 Darmstadt

Tel.: 06151/162148
Fax.: 06151/163758
Email: p.cornel@iwar.tu-darmstadt.de
<http://www.iwar.bauing.tu-darmstadt.de>

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
1. Einführung und Veranlassung.....	1
2. Grundlagen	4
2.1. Definitionen und naturwissenschaftliche Grundlagen	4
2.1.1. Spurenstoffe / Mikroverunreinigungen.....	4
2.1.2. Adsorption	5
2.2. Technische Grundlagen	8
2.2.1. Pulveraktivkohlekontaktverfahren.....	8
2.2.2. Aktivkohlefilter	9
2.2.3. Membranverfahren.....	12
2.3. Regulativer Rahmen	15
2.3.1. Die EG-Wasserrahmenrichtlinie.....	16
2.3.2. Vorschlag zur Änderung der EG-Wasserrahmenrichtlinie.....	17
2.3.3. Ziel – und Orientierungswerte.....	19
3. Material und Methoden	21
3.1. Aktivkohlen	21
3.2. Analytik.....	21
3.2.1. Mikroverunreinigungen.....	21
3.2.2. Abwassertechnische Summenparameter	23
3.3. Versuchsaufbau	24
3.3.1. Technische Membranfiltrationsanlage	24
3.3.2. Aktivkohlefilter	25
3.3.3. Kontaktanlage	26
3.4. Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung	29
3.4.1. Versuchsprogramm	29
3.4.2. Versuchsdurchführung	31
3.4.3. Probenahme.....	31
4. Ergebnisse	33
4.1. Voruntersuchung	33

4.2. Vorkommen von Humanpharmazeutikawirkstoffen im Kläranlagenablauf	35
4.3. Betriebstechnische Aspekte	37
4.3.1. Aktivkohlefilter	37
4.3.2. Kontaktverfahren	40
4.4. Entfernung von Humanpharmazeutikawirkstoffen	41
4.4.1. Technische Membranfiltrationsanlage	41
4.4.2. Aktivkohlefilter	43
4.4.3. Kontaktverfahren	53
4.5. Reduktion abwasserrelevanter Summenparameter.....	55
4.5.1. Aktivkohlefilter	55
4.5.2. Kontaktverfahren	58
5. Schlussfolgerungen.....	61
6. Ausblick.....	63
7. Zusammenfassung	64
Literaturverzeichnis.....	68
Anhang	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema nachgeschaltete PAK-Behandlung nach Abegglen & Siegrist [2012].....	9
Abbildung 2: Durchbruchkurve für einen Aktivkohlefilter nach Sontheimer et al. [1985]	10
Abbildung 3: Typischer Verlauf des Transmembrandruckes vor und nach einer chemischen Reinigung [DVGW, 2005]	15
Abbildung 4: Verfahrensschema der Verfahrenskonfigurationen (⊗ - Probenahmestelle)	24
Abbildung 5: GAK-Filter in Betrieb	25
Abbildung 6: Schema einer Filtersäule	25
Abbildung 7: Verfahrensschema Kontaktverfahren (verändert nach UNGER ingenieure Ingenieurgesellschaft mbH, 2011)	27
Abbildung 8: Erläuterung Boxplot-Darstellung	35
Abbildung 9: Regelmäßig bestimmte Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der Kläranlage Langen; BG = Bestimmungsgrenze = 50 ng/L	37
Abbildung 10: Verlauf des TMP- und Permeabilität bei der Erprobung einer Aktivkohleverweilzeit von 12 h.....	41
Abbildung 11: Vergleich mittlerer Konzentrationen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe im kommunalen Kläranlagenablauf (KKA) und im Ablauf der nachgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (KKA-MF)	43
Abbildung 12: Mittlere Konzentration im Ablauf der untersuchten GAK-Filter im Gesamtzeitraum; (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5; BG: Bestimmungsgrenze)	45
Abbildung 13: Mittlere Konzentration des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Ablauf der untersuchten GAK-Filter im Gesamtzeitraum (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5)	46

Abbildung 14: Vergleich der Ablaufkonzentrationen regelmäßig beobachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der untersuchten GAK-Filter (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5).....	49
Abbildung 15: Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Röntgenkontrastmittels Amidotrizesäure im Ablauf der untersuchten GAK-Filter (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5).....	50
Abbildung 16: Vergleich der Ablaufkonzentrationen regelmäßig beobachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der GAK-Filter GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3 (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)	52
Abbildung 17: Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Röntgenkontrastmittels Amidotrizesäure im Ablauf der GAK-Filter GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3 (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)	53
Abbildung 18: Vergleich der CSB _f -Konzentrationen im Ablauf der untersuchten GAK-Filter für unterschiedlich behandelte Bettvolumina (MBG: Messbereichsgrenze; KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischen Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5).....	56
Abbildung 19: Vergleich der DOC-Konzentrationen im Ablauf der untersuchten GAK-Filter für unterschiedlich behandelte Bettvolumina (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter halbertechnischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5).....	58
Abbildung 20: Vergleich der CSB _f -Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Kontaktverfahrens für unterschiedliche Aktivkohleverweilzeiten und eine Pulveraktivkohledosis von 5 mg/L (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-PAK-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteten Pulveraktivkohlekontaktverfahren und Membranfiltrationsanlage; MBG: Messbereichsgrenze)	59
Abbildung 21: Vergleich der DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Kontaktverfahrens für unterschiedliche Aktivkohleverweilzeiten und eine	

Pulveraktivkohledosis von 5 mg/L (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-PAK-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteten Pulveraktivkohlekontaktverfahren und Membranfiltrationsanlage; MBG: Messbereichsgrenze)	60
---	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf die Adsorption nach Pöpel et al. [1988]	6
Tabelle 2: Erläuterung wichtiger Steuerungsgrößen beim PAK-Kontaktverfahren	9
Tabelle 3: Übliche GAK-Filtereigenschaften und Betriebsparameter	11
Tabelle 4: Kenngrößen zur normierten Darstellung des zeitlichen Reinigungsverhaltens von GAK-Filtern [vgl. <i>Sontheimer, et al.</i> , 1985; <i>Metcalf & Eddy Inc.</i> , 2004].....	11
Tabelle 5: Wichtige Steuerungs- und Kenngrößen von Membranverfahren [vgl. <i>DVGW</i> , 2005; <i>Melin & Rautenbach</i> , 2007]	13
Tabelle 6: Zusammenstellung der 15 vorgeschlagenen Stoffe, 7 Stoffgruppen und ihren Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnormen [nach <i>Europäische Kommission</i> , 2012]	18
Tabelle 7: Vergleich von immissionsseitigen Zielwerten in Gewässern	20
Tabelle 8: Eigenschaften verwendeter Aktivkohlen	21
Tabelle 9: Analysenparameter	22
Tabelle 10: Bestimmungsmethoden angewandter abwassertechnischer Summerparameter ..	23
Tabelle 11: Technische Spezifikationen der Filtersäulen	26
Tabelle 12: Eingesetzte GAK-Mengen und ermittelte Volumina	26
Tabelle 13: Technische Daten Kontakanlage.....	28
Tabelle 14: Zeitlicher Rahmen der Untersuchungen	29
Tabelle 15: Erprobte Filtergeschwindigkeiten, korrespondierende theoretische Kontaktzeiten und verwendete Kornaktivkohlen	30
Tabelle 16: Erprobte Kontakparameter.....	30
Tabelle 17: Analysenergebnisse Proben „Voruntersuchung“	34
Tabelle 18: Bestimmungshäufigkeiten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Kläranlagenablauf; sortiert nach der Häufigkeit.....	36
Tabelle 19: Stand- und Stillstandzeiten der betrachteten GAK-Filter	38
Tabelle 20: Feststoffinduzierte Stand- und Stillstandzeiten der betrachteten GAK-Filter	38
Tabelle 21: Vergleich feststoffinduzierter Stand- und Stillstandzeiten von GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2	39

Tabelle 22: Über die gesamte Filterlaufzeit quantifizierte Aktivkohleverluste.....	39
Tabelle 23: Gegenüberstellung berücksichtigter und abschließend ermittelte Filterparameter und Betriebskenndaten.....	39
Tabelle 24: Bestimmungshäufigkeiten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der technischen Membranfiltrationsanlage; sortiert nach der Häufigkeit.....	42
Tabelle 25: Zusammenstellung bedeutsamer Betriebsdaten der untersuchten GAK-Filter.....	43
Tabelle 26: Rückhaltvermögen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe durch untersuchte Aktivkohlefilter im filterspezifischen Gesamtuntersuchungszeitraum.....	46
Tabelle 27: Fortsetzung Rückhaltevermögen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe durch untersuchte Aktivkohlefilter im filterspezifischen Gesamtuntersuchungszeitraum.....	47
Tabelle 28: Betriebskenndaten im untersuchten Zeitraum für GAK-Filter 2, 1/2 und GAK- Filter 3	50
Tabelle 29: Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsvermögen des Kontaktverfahrens bei unterschiedlichen Aktivkohleverweilzeiten und einer PAK-Dosis von 5 mg/L.	54
Tabelle 30: Fortsetzung Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsvermögen des Kontaktverfahrens bei unterschiedlichen Aktivkohleverweilzeiten und einer PAK-Dosis von 5 mg/L.	54
Tabelle 31: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (CSB _f).....	55
Tabelle 32: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (DOC).....	57
Tabelle 33: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (CSB _f).....	58
Tabelle 34: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (DOC).....	60

1. Einführung und Veranlassung

Das Vorkommen und die Auswirkungen von Spurenstoffen im und auf den urbanen Wasserkreislauf mit seinen biotischen und abiotischen Bestandteilen werden seit geraumer Zeit in der (Fach)Öffentlichkeit und der Politik vermehrt diskutiert. Diese Aufmerksamkeit ist nicht neu: Bereits in den 1980er Jahren wurde die Thematik im Rahmen der Gewässergütebeurteilung und Sicherstellung einer einwandfreien Trinkwasserqualität in bevölkerungsreichen und dicht besiedelten Regionen Deutschlands diskutiert. Spurenstoffe wurden in der damaligen Zeit den Stoffgruppen der Pflanzenschutzmittel oder Industriechemikalien zugeordnet. Ihre Konzentrationen lagen im geringen Milligramm-Bereich [*Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins*, 1988; 1994; *DWA*, 2008].

Mit der Weiterentwicklung analytischer Bestimmungsmethoden stieg die Zahl der im urbanen Wasserkreislauf nachgewiesenen Stoffe. Gleichzeitig sank der Konzentrationsbereich in denen die Stoffe bestimmt werden konnten. Mit feineren ökotoxikologischen Untersuchungen konnte die Wirkung vieler Stoffe auf die aquatische Fauna und Flora gezeigt werden. Entwicklungen in der Chemikalienpolitik (Stichwort: Chemikalienzulassung, REACH¹) und die Etablierung einer europäischen Gewässerschutzpolitik (Stichwort: WRRL²) wirkten sich positiv auf die Minderung vieler Stoffe aus, die zuvor in Gewässern in Spurenkonzentrationen analysiert wurden. Allerdings sind weiterhin eine Vielzahl anderer nicht reglementierter Stoffe im urbanen Wasserkreislauf zu finden, wie beispielsweise Arzneimittelwirkstoffe oder Bestandteile von Körperpflegemitteln, die bereits in niedrigen Konzentrationsbereichen negative Wirkungen auf ihre (aquatische) Umwelt haben [vgl. *Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins*, 1988; 1994; *Fahlenkamp, et al.*, 2006; *Bode, et al.*, 2009; *Enxing, et al.*, 2009].

Spurenstoffe gelangen auf unterschiedliche Weise in die aquatische Umwelt. Als Hauptemittenten wurden Kläranlagen (KA) im Allgemeinen, bezüglich ihrer Quantität kommunale KA im Speziellen identifiziert. Aufgrund des geringen Reduktionsvermögens kommunaler KA gegenüber Spurenstoffe/Mikroverunreinigungen werden derzeit unterschiedliche, dem konventionellen biologischen Klärprozess nachgeschaltete Verfahren und Verfahrenskombinationen auf ihre betriebliche und wirtschaftliche Eignung untersucht. Als Verfahren kommen derzeit die Adsorption, die Oxidation und die Membranverfahren mit Lösungs-Diffusions-

¹ REACH: EG-Verordnung NR. 1907/2007 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (englisch Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals, kurz REACH)

² WRRL: Richtlinie 2000/60/EG – zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (auch Wasserrahmenrichtlinie, kurz WRRL)

Membranen jeweils allein oder in Kombination miteinander in Frage. Die Verfahren sind zum Teil aus dem Bereich der Trinkwasserherstellung bekannt [vgl. *Ternes, et al., 2004; DWA, 2008; Fahlenkamp, et al., 2008*].

Aufgrund zukünftig zu erwartender Auflagen zur Entfernung von derzeit nicht reglementierten Stoffen wie beispielsweise Arzneimittelwirkstoffen etc. verfolgten die Untersuchungen des Forschungsprojektes an der kommunalen Kläranlage des Abwasserverbandes Langen, Egelsbach, Erzhausen (AVLEE) vor dem Hintergrund der erforderlichen Umsetzung der EU-WRRL im hessischen Ried die Ziele:

- a) Daten zum Vorkommen von Spurenstoffen zu erheben und zu bewerten,
- b) Daten zur Leistung und Praxistauglichkeit von Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Entfernung standortrelevanter Spurenstoffe zu sammeln,
- c) die technische und ökonomisch beste Variante der am Standort erprobten Varianten zu ermitteln und
- d) deren Vor- und Nachteile zu benennen.

Die Untersuchungen werden gemeinsam vom AVLEE, der UNGER ingenieure Ingenieurgesellschaft mbH, der Firma Pall Deutschland Holding GmbH & Co. KG und dem Fachgebiet Abwassertechnik des Instituts IWAR an der TU Darmstadt durchgeführt. Das Projekt wurde durch das Hessische Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz gefördert.

Der Schwerpunkt der geplanten Untersuchungen der TU Darmstadt lag auf dem systematischen Vergleich unterschiedlicher, miteinander kombinierter Verfahren basierend auf der Adsorption an Aktivkohle insbesondere auch in Kombination mit Ultrafiltrationsmembranen zum Feststoffrückhalt.

In Rahmen des Forschungsprojektes kamen zwei unterschiedliche Adsorptionsverfahren im Technikumsmaßstab zum Einsatz:

1. Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK) zum Kläranlagenablauf in einem Kontaktreaktor mit anschließender Trennung über eine Ultrafiltrations-Membran-Anlage (MF)
2. Filtration des Kläranlagenablaufs sowie des bereits durch eine am Standort vorhandene MF³ behandelten Kläranlagenablaufs über granuliert Aktivkohle (GAK)

³ System zur Brauchwassergewinnung im technischen Maßstab

Der Projektstart fand im April 2011 statt. Der Aufbau und die Inbetriebnahme erfolgten zwischen April 2011 und August 2011. Die geplanten Untersuchungen starteten für die Aktivkohlefilter (kurz GAK-Filter) am 12. Juli 2011, für das Kontaktsystem am 01. August 2011. Der Abschluss der Untersuchungen erfolgte mit den letzten Probenahmen am 07.01.2013.

Nachfolgend werden zunächst die naturwissenschaftlichen, technischen und regulativen Grundlagen erläutert. Hiernach werden die Materialien und Methoden, welchen u.a. den Versuchsaufbau und das Versprogramm beinhalten, vorgestellt. Danach werden die wesentlichen Versuchsergebnisse dargestellt. Abschließend werden Schlussfolgerung gezogen, die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

2. Grundlagen

2.1. Definitionen und naturwissenschaftliche Grundlagen

2.1.1. Spurenstoffe / Mikroverunreinigungen

Unter dem Begriff Spurenstoffe oder Mikroverunreinigungen wird eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe zusammengefasst. Spurenstoffe kommen im urbanen Wasserkreislauf in geringen Konzentrationen, d.h. im ng/L bis $\mu\text{g/L}$ -Bereich, vor. Bei Spurenstoffen handelt es sich meist um synthetische organische Substanzen anthropogenen Ursprungs, die sich von essentiellen, da lebensnotwendigen Spurenstoffen/Spurenelementen, durch Herkunft und Wirkung unterscheiden. Im nachfolgenden soll aufgrund der besseren Unterscheidung der Begriff „Mikroverunreinigung“ verwendet werden. Die von Mikroverunreinigungen (MV) ausgehenden untersuchten Wirkungen beziehen sich meist auf eine chronische Exposition aquatischer Fauna und können auf das Hormonsystem zielen oder mutagener, kanzerogener oder reproduktionstoxischer Art sein [Fahlenkamp, 2003; Keil, 2008; Abegglen & Siegrist, 2012].

Relevante Stoffgruppen

2008 hat die DWA mehrere relevante Stoffgruppen identifiziert. Hierunter Humanpharmazeutika, Industriechemikalien, Körperpflegemittel, Waschmittelinhaltsstoffe, Nahrungsmittelzusatzstoffe, Additive in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, Veterinärpharmaka, Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel und Futterzusatzstoffe [DWA, 2008]. Einige Vertreter der zuvor genannten Stoffgruppen zeigen Wirkungen auf das hormonelle System von (aquatischen) Lebewesen. Sie bilden die Gruppe der endokrin wirksamen Substanzen (EWS). Bedeutende Vertreter der EWS sind Pharmaka, wie z.B. Kontrazeptiva (Verhütungsmittel) oder Antidiabetika.

Eintrag in die Umwelt

MV gelangen durch die zweckbestimmte Nutzung, wie beispielsweise die Einnahme von Humanpharmazeutika durch den Menschen gefolgt von der Ausscheidung von Arzneimittelwirkstoffen in teils veränderter, teils unveränderter Form oder die unsachgemäße Entsorgung, wie beispielsweise von Altarzneimittel über die Toilette, in das Abwasser. Als Quellen kommen Haushalte, die Industrie, das Gewerbe und Einrichtungen des Gesundheitswesens (z.B. Krankenhäuser) in Frage. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften werden MV biologisch nicht oder nur unvollständig abgebaut oder in andere, oft unbekannte Produkte transformiert, sodass konventionelle biologische Kläranlagen keine ausreichende Barriere darstellen. Polare und somit gut wasserlösliche Stoffe gelangen über den Kläranlagenablauf in den Vorfluter während

unpolare sowie lipophile Stoffe hauptsächlich im bzw. am Klärschlamm adsorbiert werden. Hieraus ergeben sich mehrere mögliche Transportwege in die aquatische Umwelt und das Trinkwasser:

- Die durch den Kläranlagenablauf in das Gewässer emittierten polaren Stoffe können bei der Nutzung des Gewässers als Trinkwasserquelle bei nicht ausreichender Aufbereitungstechnik ins Trinkwasser gelangen.
- Stoffe, die hauptsächlich am Klärschlamm sorbiert vorliegen, gelangen bei der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm über Bodenerosion oder Desorptionsprozesse in das Oberflächengewässer bzw. Grundwasser und bei entsprechender Nutzung und nicht ausreichender Aufbereitung u.U. in das Trinkwasser.

Neben der Freisetzung durch Kläranlagen können MV, wie beispielsweise Veterinärpharmazeutika, über tierische Ausscheidungen (Gülle/Dung) in die Umweltmatrix Boden emittiert werden. In Abhängigkeit der Stoffeigenschaften ist der Transport in die aquatische Umwelt und den menschlichen Nahrungskreislauf möglich.

Im Allgemeinen kann sich die Qualität und Quantität der im Abwasser vorhandenen MV in Abhängigkeit des Einzugsgebietes unterscheiden. So sind bspw. spezielle Stoffe der Stoffgruppe Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel vermehrt in ländlich geprägten Einzugsgebieten vorzufinden. Die Stoffgruppen Humanpharmazeutika, Körperpflegemittel und Nahrungsmittelzusatzstoffe sind i.d.R. in jedem kommunalem Abwasser vorhanden [vgl.

Dohmann, 2003; Fahlenkamp, 2003; Ternes, et al., 2004; SRU, 2007; Bergmann, et al., 2008; Keil, 2008].

2.1.2. Adsorption

Als Adsorption wird allgemein die Anlagerung eines gasförmigen oder gelösten Stoffes an die Oberfläche einer festen Phase verstanden. Bei der Adsorption handelt sich um einen exothermen Anreicherungsprozess. Unterschieden werden Chemiesorption und Physisorption. Bei der Chemiesorption geht das Adsorptiv (Stoff innerhalb der Gas- oder Flüssigphase) mit dem Adsorbens (Adsorptionsmedium, beispielsweise Aktivkohle) eine irreversible chemische Bindung ein. Bei der Physisorption sind schwache, auf kurze Distanz wirksame physikalische Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte, London-Kräfte) für die Anlagerung verantwortlich. Das Adsorptiv wird chemisch nicht umgesetzt. Die Physisorption ist reversibel. Der reversible Vorgang wird als Desorption bezeichnet und ist endotherm [*Metcalfe & Eddy Inc., 2004; Duré, et al., 2005; Mortimer & Müller, 2010*].

Im Rahmen hiesiger Fragestellungen wird die Physisorption im biologisch gereinigten Abwas-

ser verbliebener organischer Stoffe an pulverförmige oder granuliert/gekörnte Aktivkohle angestrebt.

Einflüsse auf die Adsorption

Die Adsorption der MV ist von unterschiedlichen stoffspezifischen Eigenschaften und Umweltbedingungen abhängig. Hieraus resultiert, dass nicht alle MV gleich gut an Aktivkohle adsorbieren. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Adsorption nach Pöpel et. al. [1988] werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf die Adsorption nach Pöpel et al. [1988]

Einflussfaktor	Wirkungsweisen
Molekularstruktur	<ul style="list-style-type: none"> – Substanzen gleicher chemischer Natur werden bei geringerer Verzweigung besser adsorbiert. – Aromatische (spez. zyklische Verbindungen) organische Verbindungen werden wesentlich besser adsorbiert als aliphatische (azyklische Verbindungen). – Art und Lage der funktionalen Gruppen; häufig hat ein Molekül sowohl unpolare als auch polare funktionale Gruppen, so dass die unpolaren (hydrophoben, wasserabstoßenden) Gruppen zur AK, die polaren (hydrophilen, wasseranziehenden) Gruppen zur Lösung hin orientiert sind.
Molekulargewicht	<ul style="list-style-type: none"> – Mit abnehmendem Molekulargewicht steigt im Allgemeinen die Adsorptionsfähigkeit, da große Moleküle nicht in die Adsorptionsporen (Mikroporen) passen. – Bei sehr geringen Molekulargewichten bzw. –größen steigt allerdings auch die Löslichkeit (Hydrophilität). Dies beeinflusst die Adsorptionsmöglichkeiten wiederum negativ.
Löslichkeit	<ul style="list-style-type: none"> – Mit abnehmender Löslichkeit steigt die Adsorptionsfähigkeit.
Polarität	<ul style="list-style-type: none"> – Polare Moleküle sind besser wasserlöslich als unpolare und damit schlechter adsorbierbar. Die meisten AK haben unpolare Oberflächen, wodurch die ebenfalls wenig oder unpolaren organischen Stoffe gut aus dem Wasser entfernt werden können.
Ionisation	<ul style="list-style-type: none"> – Stark ionisierte Substanzen sind schlecht adsorbierbar, d.h. die Adsorptionsfähigkeit nimmt mit abnehmendem Dissoziationsgrad zu.
pH-Wert	<ul style="list-style-type: none"> – Bei niedrigen pH-Werten können bevorzugt Säuren (z.B. organische Säuren, Phenol) adsorbiert werden. – Bei hohem pH-Wert können bevorzugt Basen (z.B. Amine) adsorbiert werden.
Temperatur	<ul style="list-style-type: none"> – Mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Adsorptionskapazität. – Mit steigender Temperatur erhöht sich die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Konkurrierende Adsorption

Ein weiterer praxisrelevanter Faktor im Rahmen der Aktivkohlenutzung ist die Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze: Abwasser ist ein Vielstoffgemisch unterschiedlich stark adsorbierbarer Stoffe. Die einzelnen Stoffe beeinflussen sich gegenseitig. Bereits adsorbierte Stoffe können wieder in die fluide Phase verdrängt werden. Dies erfolgt für schlechter adsorbierbare

Stoffe stärker/einfacher als für gut adsorbierbare Stoffe. Insgesamt ist hierdurch die Beladung der im Gemisch vorhandenen Stoffes im Vergleich für das entsprechende „Einzelstoffgemisch“ vermindert. In Aktivkohlefilter kann dieser Effekt dazu führen, dass Stoffe mit geringer Adsorbierbarkeit durch Stoffe mit einer besseren Adsorbierbarkeit verdrängt und im Ablauf des Aktivkohlefilters in höheren Konzentrationen als im Zulauf analysiert werden [Sontheimer, et al., 1985; Bathen & Breitbach, 2001; DVGW, 2011].

Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes

Das Adsorptionsgleichgewicht ist der stationäre Zustand zwischen der adsorbierten Menge (ausgedrückt über die Beladung in mg Adsorptiv zu g Adsorbens) und der in der Lösung verbliebenen Adsorptivmenge bei konstanter Temperatur und ausreichend langer Kontaktzeit. Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Die mathematische Beschreibung der Isothermen basieren auf unterschiedlichen Modellvorstellungen. Die in der wässrigen Phase am häufigsten benutzte Beschreibung erfolgt mit den FREUNDLICH-ISOTHERMEN. Sie verknüpft die Beladung (q) mit der Gleichgewichtskonzentration (c) des Adsorptivs gemäß:

$$q = K_F \times c^n$$

Die Ermittlung der Konstanten K_F sowie des Exponenten n erfolgt empirisch [Sontheimer, et al., 1985]. K_F und n sind abhängig und spezifisch für das Adsorptiv-Adsorbens-Paar.

Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Adsorptionsgeschwindigkeit, sprich die Zeitdauer bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes, ist durch Konvektions- und Diffusionsvorgänge gekennzeichnet. Der äußere Stofftransport, ist maßgeblich durch Konvektion geprägt und kann somit durch die Erhöhung der Turbulenz in der wässrigen Phase beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge ist maßgeblich vom Konzentrationsunterschied, der stoffspezifischen Diffusionskonstanten, der Temperatur und Viskosität abhängig. In der Regel kann dies in der Praxis nur wenig beeinflusst werden. Je kürzer die Diffusionswege sind, umso schneller stellt sich der Gleichgewichtszustand ein, d.h. bei Pulveraktivkohlen wird der Gleichgewichtszustand schneller erreicht als bei Kornaktivkohlen [Sontheimer, et al., 1985; Bathen & Breitbach, 2001; Fahlenkamp, et al., 2008; Bauhaus-Universität / Arbeitsgruppe Weiterbildendes Studium Wasser und Umwelt, 2009].

Aktivkohle

Im Bereich der weitergehenden Behandlung von Kommunalabwässern kommt zur Adsorption von MV als Adsorbens hauptsächlich Aktivkohle zum Einsatz. Aktivkohle ist kein genau definierter Stoff, sondern eine Begriffsbezeichnung für aktivierte hochporöse Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis mit einer großen inneren Oberfläche. Diese kann aus verschiedenen Materialien (z.B. Steinkohle, Braunkohle oder Kokosnussschalen) hergestellt und in unterschiedlicher Form (gekörnt: wenige Millimeter, pulverisiert: weniger Mikrometer) bereitgestellt werden. Aktivkohle weist eine ausgeprägte Porenstruktur auf. Die Porenräume werden in unterschiedliche Porenklassen eingeteilt, die ein Durchmesser von $<0,4$ nm (Submikroporen) bis >50 nm (Makroporen) aufweisen. Aufgrund dessen hat Aktivkohle eine große spezifische Oberfläche von $500\text{-}1.200$ m^2/g [Sontheimer, et al., 1985; Bathen & Breitbach, 2001; Metcalf & Eddy Inc., 2004].

2.2. Technische Grundlagen

2.2.1. Pulveraktivkohlekontaktverfahren

Die Pulveraktivkohle (PAK) und das zu behandelnde Medium werden einem Kontaktbecken zugeführt. Bei starker Vermischung erfolgt im Kontaktbecken die Adsorption des Adsorptivs an die PAK. Nach der durch Beckengröße und Durchsatz vorgegebenen Kontaktzeit (hydraulische Aufenthaltszeit, englisch: Hydraulic Retention Time, HRT) erfolgt die Abtrennung der PAK durch Sedimentation und/oder Filtration ggf. unterstützt durch Polymerzugabe zur besseren Flockung. Die abgetrennte PAK kann zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität dem Kontaktbecken erneut zugeführt werden. Die PAK weist in diesem Fall eine von der HRT entkoppelte Aufenthaltszeit auf [Sontheimer, et al., 1985; Metzger, 2010].

Im Bereich der weitergehenden Behandlung von Kommunalabwässern haben sich für die Reduktion einer breiten Stoffpalette um etwa 80 % PAK-Dosiermengen von $10\text{-}20$ g/m^3 und Kontaktzeiten von $15\text{-}30$ min als geeignet erwiesen. Durch die Rückführung der PAK werden PAK-Verweilzeiten (t_{PAK}) von $6\text{-}9$ d eingestellt. Hieraus ergeben sich PAK-Konzentrationen im Kontaktbecken von rund $3\text{-}4$ g/L [Metzger, 2010; Abegglen & Siegrist, 2012].

Die Parameter HRT und t_{PAK} lassen sich durch einfache physikalische Zusammenhänge beschreiben. Die PAK-Verweilzeit lässt sich in analog zum Abwasserparameter „Schlammalter“ über einfache bilanzielle Beziehungen herleiten. In Tabelle 2 werden beide Beziehungen aufgeführt.

Tabelle 2: Erläuterung wichtiger Steuerungsgrößen beim PAK-Kontaktverfahren

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Formel
Kontaktzeit	HRT	[min]	Verhältnis zwischen Reaktor-/Beckenvolumen und der Durchflussvolumenstromes $HRT = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{Q}$
PAK-Verweilzeit	t_{PAK}	[h]	Verhältnis von im Reaktor/System vorhandener PAK-Menge zur ausgeschleusten/überschüssigen PAK-Menge $t_{\text{PAK}} = \frac{m_{\text{PAK,Reaktor}}}{\dot{m}_{\text{PAK,ÜS}}}$

Die derzeit bereits großtechnisch am häufigsten umgesetzte Verfahrensform ist das einstufige PAK-Kontaktverfahren im Gegenstrom mit anschließender Flockung und Sedimentation. Aufgrund des produktionsbedingten Vorhandenseins von PAK-Feinanteilen weist das behandelte Abwasser im Ablauf der PAK-Sedimentation eine nicht unerhebliche Resttrübung auf. Aufgrund dessen ist diesen Anlagen eine Filtrationsstufe (i.d.R. Sandfilter) nachgeschaltet [Abegglen & Siegrist, 2012].

Das prinzipielle Verfahrensschema dieser Konfiguration ist nachfolgend in Abbildung 1 dargestellt.

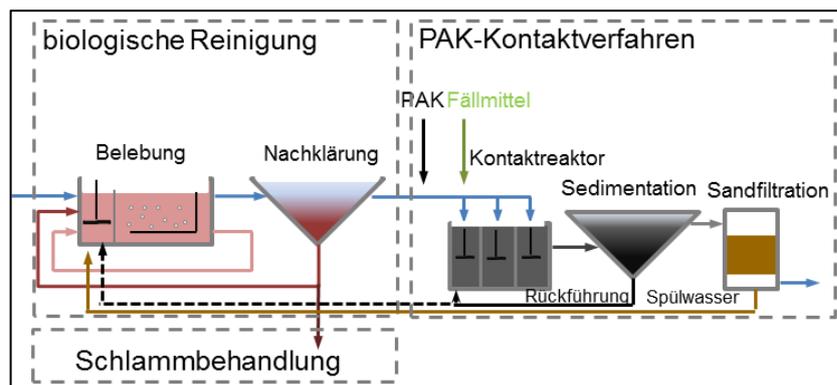


Abbildung 1: Verfahrensschema nachgeschaltete PAK-Behandlung nach Abegglen & Siegrist [2012]

2.2.2. Aktivkohlefilter

Kornaktivkohlefilter (GAK-Filter) werden in der großtechnischen Anwendung als offene oder geschlossene Filter aus Beton oder Edelstahl ausgeführt. Ihr prinzipieller Aufbau unterscheidet

sich nicht von herkömmlichen Filteranlagen [Sontheimer, et al., 1985; DVGW, 2011]. Die Betriebsweise kann parallel und/oder in Reihe erfolgen. Bei der Reihenschaltung mehrerer GAK-Filter kann die Aktivkohlekapazität besser ausgenutzt werden [Sontheimer, et al., 1985; Metcalf & Eddy Inc., 2004].

Das zu behandelnde Medium durchströmt das Aktivkohlefestbett abwärts. Die im Abwasser vorhandenen Stoffe adsorbieren entsprechend ihrer Affinität an der Aktivkohle. Gleichzeitig erfolgt eine Raumfiltration suspendierter Trübstoffe. In Durchströmungsrichtung bildet sich in Abhängigkeit der Abwasserzusammensetzung, der Filtergeschwindigkeit (v_F) ein Belastungsprofil welches, wie in Abbildung 2 dargestellt wird, mit zunehmender Betriebszeit durch den Filter wandert und zu einer Erhöhung einer Qualitätskomponente führt.

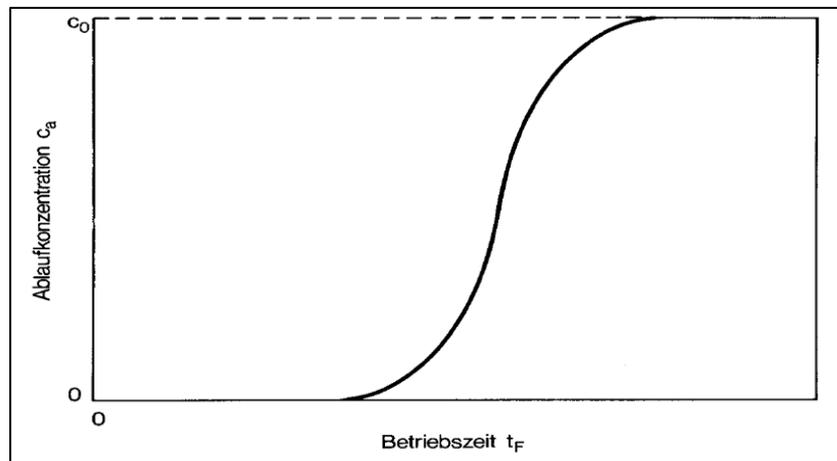


Abbildung 2: Durchbruchkurve für einen Aktivkohlefilter nach Sontheimer et al. [1985]

Gelangt das Belastungsprofil an den Filterausgang spricht man von einem beginnenden Filterdurchbruch. Nach Erreichen eines festgelegten Schwellenwertes einer Qualitätskomponente (z.B. CSB, DOC, Mikroverunreinigung A, B...) wird die beladene GAK ausgetauscht und reaktiviert. Dies erfolgt in der Regel thermisch bei 750-950°C. Durch mechanischen Abrieb, Ausbrand und Vergasung entstehen bei Rückspülung, Transport und Regeneration Verluste von etwa 5-10 % [ebd.]. In Tabelle 3 werden übliche Filterkennwerte aufgeführt.

Tabelle 3: Übliche GAK-Filtereigenschaften und Betriebsparameter

Parameter	Einheit	Kennwert
Kenndaten für Filterverfahren zur Wasseraufbereitung nach Sontheimer et al [1985]		
Filterschichthöhe	[m]	1-2,5
Filterkorndurchmesser	[mm]	1-2,5
Filtergeschwindigkeiten	[m/h]	5-15
theoretische Kontaktzeit (EBCT= t_A)	[min]	5-20
Typische Bemessungsdaten für GAK-Filter zur weitergehende Abwasserreinigung nach Metcalf & Eddy Inc. [2004]		
Filterschichthöhe	[m]	1,8-4
Filtergeschwindigkeiten	[m/h]	5-15
theoretische Kontaktzeit	[min]	5-30
Großtechnische Versuche an der Kläranlage „Obere Lutter“, Projekt MIKROFlock [Bornemann, et al., 2012]		
Filterschichthöhe	[m]	1,2-1,5
Filtergeschwindigkeiten	[m/h]	7,5-14,0
theoretische Kontaktzeit	[min]	11-14

Für eine normierte Darstellung des zeitlichen Reinigungsverhaltens von GAK-Filtern werden die Kenngrößen „spezifischer Durchsatz (V_{Sp})“ oder „behandelte Bettvolumina (BV)“ angewandt. Zur Abbildung des Durchbruchverhaltens von Qualitätskomponenten wird die einheitenlose auf die Zulaufkonzentration bezogene relative Konzentration verwendet. Als Kennwert für die dem behandelten Abwasservolumen theoretisch zugesetzte Aktivkohlemenge wird in Anlehnung an Metcalf & Eddy [2004] die Aktivkohleausnutzungsrate (u_{AK}) verwandt. In Tabelle 4 werden die oben genannten Kenngrößen definiert.

Tabelle 4: Kenngrößen zur normierten Darstellung des zeitlichen Reinigungsverhaltens von GAK-Filtern [vgl. Sontheimer, et al., 1985; Metcalf & Eddy Inc., 2004]

Kenngröße	Formelzeichen	Einheit	Definition
Filtergeschwindigkeit	v_F	[m/h]	Die Strömungsgeschwindigkeit des zu behandelnden Mediums durch das (leer gedachte) Festbett. Es wird angenommen, dass diese an jeder Stelle des Festbettes konstant ist. Die Filtergeschwindigkeit berechnet sich aus dem Zulaufvolumenstrom und der Festbettquerschnittsfläche. $v_F = \frac{Q}{A}$

Kenngröße	Formelzeichen	Einheit	Definition
theoretische Kontaktzeit	t_A	[min]	Zeit, die das zu behandelnde Medium mit dem Filtermedium in Kontakt steht. Die Porosität des Festbettes wird nicht berücksichtigt. $t_A = \frac{V_F}{Q} = \frac{V_F}{v_F \times A}$
Spezifischer Durchsatz	V_{Sp}	[m ³ /kg]	Das auf die eingesetzte Aktivkohlemenge zum Zeitpunkt t behandelte Volumen. $V_{Sp}(t) = \frac{V_{beh.}(t)}{m_{GAK}}$
Behandelte Bettvolumina	BV	[m ³ /m ³]	Das theoretische Festbettvolumen (ohne Porosität) bezogen auf das zum Zeitpunkt t behandelte Volumen. $BV(t) = \frac{V_{beh.}(t)}{V_F}$
Relative Konzentration	c/c_0	[-]	Das Verhältnis von Ablauf- zu Zulaufkonzentration einer verfahrenstechnischen Einheit, hier GAK-Filter.
Aktivkohleausnutzungsrate	u_{AK}	[mg/L]	Das Verhältnis von eingesetzter Aktivkohlemenge zum bis zum Zeitpunkt t behandelte Volumen. $u_{AK}(t) = \frac{m_{GAK}}{V_{beh.}(t)} = \frac{1}{V_{Sp}(t)}$

2.2.3. Membranverfahren

Bei Membranverfahren handelt es sich um physikalische Stofftrennungsprozesse, die durch poröse oder dichte Membranen erfolgen. Die Membranen sind zumindest für eine Komponente durchlässig (permeabel), für andere Komponenten undurchlässig. Das zugeführte Gemisch (Feed) wird in eine mit zurückgehaltenen Komponenten angereicherte Phase (Retentat) und

eine komponentenfreie Phase (Permeat) getrennt. Welche Komponenten zurückgehalten werden hängt von der Trenngröße des jeweiligen Membrantyps ab. Die Trenngröße kann über das Molekulargewicht des größten noch passierenden Stoffes (englisch Molecular Weight Cut-Off, MWCO) charakterisiert werden. Andere Einteilungen basieren auf den Porendurchmesser. Aufgrund der Trenngröße poröser Membranen (Mikro- und Ultrafiltration, MF bzw. UF; Porendurchmesser 0,2-10 μm) sind diese für den Rückhalt gelöster MV ungeeignet. Für partikelgebundene MV oder in Kombination des PAK-Kontaktverfahrens sind diese Membranen prinzipiell geeignet. Bei dichten Membranen handelt es sich um sogenannte Lösungs-Diffusions-Membranen, die nur durch Stoffe passiert werden können, die durch die Membran diffundieren können. Zum Einsatz kommen Nanofiltrations- bzw. Umkehrosmosemembranen (NF bzw. RO, englisch Reverse Osmosis; Porendurchmesser $\leq 1 \text{ nm}$). Sämtliche Membranen werden in unterschiedlich konstruierten und zusammengesetzten Modulen eingesetzt. Dichte Membranen sind insbesondere in der Trinkwasseraufbereitung (z.B. bei der Entsalzung) stark verbreitet [Judd, 2006; Melin & Rautenbach, 2007].

In der Abwassertechnik kommen am häufigsten MF/UF-Membranen zum Einsatz. Die treibende Kraft ist die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite.

Wichtige Steuerungs- und Kenngrößen sind der Flux, der Transmembrandruck, die Permeabilität und der Rückhalt. In Tabelle 5 werden diese Größen definiert.

Tabelle 5: Wichtige Steuerungs- und Kenngrößen von Membranverfahren [vgl. DVGW, 2005; Melin & Rautenbach, 2007]

Kenngröße	Formelzeichen	Einheit	Definition
Flux	J	$\left[\frac{\text{L}}{\text{m}^2 \times \text{h}} \right]$	Auf die Membranfläche bezogener Volumenstrom $J = \frac{Q^*}{A}$
Transmembrandruck	Δp_{TM}	[bar]	Der über die gesamte Membranfläche auftretende, zwischen Feed- und Permeatseite vorhandene Differenzdruck $\Delta p_{\text{TM}} = \frac{p_{\text{Feed}} + p_{\text{Retentat}}}{2} - p_{\text{Permeat}}$

Kenngröße	Formelzeichen	Einheit	Definition
Permeabilität	L_p	$\left[\frac{L}{m^2 \times h \times bar} \right]$	Der auf den Transmembrandruck bezogene Flux bei einer Temperatur von i.d.R. 20°C $L_p = \frac{J}{\Delta p_{TM}}$
Rückhalt	R	[-]	Das Verhältnis zwischen der durch den Trennvorgang erfolgten Konzentrationsänderung einer Komponente i und der Feed-Konzentration derselben Komponente $R_i = \frac{c_{i,Feed} - c_{i,Permeat}}{c_{i,Feed}} = 1 - \frac{c_{i,Permeat}}{c_{i,Feed}}$

Bemerkung: *) Normierung auf 20°C nach US-EPA [2005]:

$$J_{20} = J * [1,784 - (0,0575 * T) + (0,0011 * T^2) - (10^{-5} * T^3)]$$

Betriebsweisen

Unterscheiden werden Dead-End- und Cross-Flow-Betrieb. Während beim Dead-End-Betrieb das zu behandelnde Medium orthogonal anströmt, wird der Feed beim Cross-Flow-Betrieb quer zur Membranfläche geführt. Insbesondere bei feststoffreichen, stark deckschichtbildenden Medien sind Membranen im Cross-Flow-Betrieb im Vorteil. Allerdings ist bei dieser Betriebsweise der Energiebedarf aufgrund des durch die Überströmung auftretenden feedseitigen Druckverlusts höher.

Regeneration bei Deckschichtbildung

Die Ausbildung einer Deckschicht kann durch die Spülung mit oder ohne Chemikalienzugabe erfolgen. Die Spülung erfolgt i.d.R. mit dem Permeat von der Permeatseite (Rückspülung). Andere Spülstrategien können die Spülung mit Permeat und feedseitiger Zugabe von Luft/Wasser oder die permeatseitige Spülung mit Luft und feedseitiger Zugabe von unbehandeltem Wasser sein. Nach der Spülung verbleibt eine Restbelegung, sodass die Permeabilität mit der Zeit kontinuierlich abfällt und der Transmembrandruck simultan ansteigt. Ab einem entsprechenden Transmembrandruck erfolgt eine chemische Reinigung, die idealerweise den Ausgangspermeabilität wiederherstellt [DVGW, 2005]. In Abbildung 3 ist ein typischer Verlauf des Transmembrandruckes dargestellt.

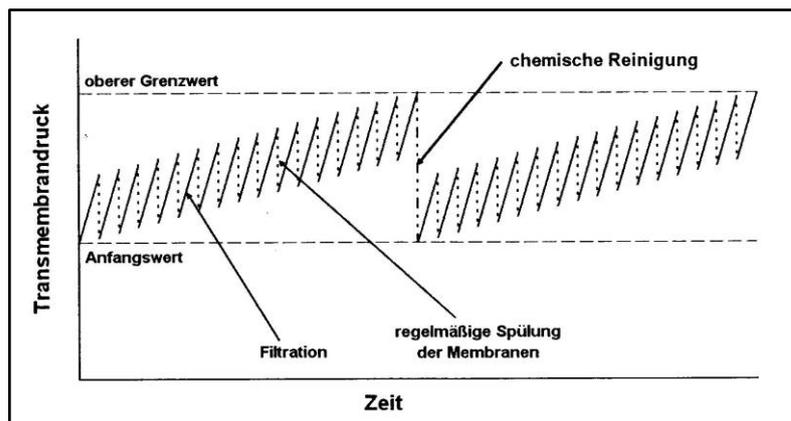


Abbildung 3: Typischer Verlauf des Transmembrandruckes vor und nach einer chemischen Reinigung [DVGW, 2005]

Können die deckschichtbildenden Verunreinigungen durch eine mechanische oder chemische Reinigung entfernt werden spricht man von reversiblen Fouling. Fouling wird im Allgemeinen als „[...] eine leistungsmindernde Verschmutzung von Oberflächen in technischen Anlagen [...]“ [Melin & Rautenbach, 2007, S. 338] verstanden. Irreversibles Fouling kann nicht ohne die Membran zu beschädigen entfernt werden. Die bekanntesten Fouling verursachenden Stoffe sind biologischer (beispielsweise Biofilme; Stichwort: Biofouling) und anorganische Herkunft (Ausfällung aufgrund Überschreitung Löslichkeitsprodukt; Stichwort: Scaling).

2.3. Regulativer Rahmen

Derzeit gibt es in der Abwasserverordnung (AbwV) – insbesondere Anhang 1 „Häusliches und kommunales Abwasser“ – für die meisten in der aktuellen Diskussion stehenden MV und keine Grenzwerte. Auch die Wasserrahmenrichtlinie sowie ihre Tochterrichtlinie 2008/105/EG enthalten keine Regelungen bezüglich der oben genannten Stoffe in Kläranlagenabläufen und Gewässern. Für Deutschland lassen sich im Hinblick auf rechtliche Kriterien für MV bislang nur auf Gewässer bezogene Zielwerte und für das Trinkwasser geltende gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) anführen. Mit dem von der Europäischen Kommission im Frühjahr 2012 veröffentlichten Vorschlag „zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ erfolgte allerdings der erste Vorstoß der EU die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse regulativ zu berücksichtigen.

2.3.1. Die EG-Wasserrahmenrichtlinie

Die im Jahr 2000 veröffentlichte und in Kraft getretene Wasserrahmenrichtlinie verfolgt für die EU die Ziele sämtliche Oberflächengewässer sowie das Grundwasser zu schützen um eine a) nachhaltige und gerechte Wassernutzung zu bewirken, b) die Grundwasserverschmutzung zu reduzieren, c) die Hoheitsgewässer und Meeresgewässer zu schützen und d) die Meeresumwelt von anthropogenen synthetischen Stoffen, die als prioritär gefährlich eingestuft werden zu bewahren und das Maß natürlich vorkommender Stoffe auf den Wert der Hintergrundkonzentration zu reduzieren [Art.1]. Die Wasserrahmenrichtlinie wurde im Jahr 2009, 2010 und 2011 durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), die Verordnung zum Schutz des Grundwassers (GrwV) und die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV) in deutsches Recht überführt.

Zur Umsetzung der oben genannten Ziele werden der *chemische* und *ökologische Zustand* für Oberflächengewässer, sowie des *chemische* und *mengenmäßige* Zustand für Grundwässer bewertet. Sämtliche relevanten Oberflächengewässer und Grundwässer sollen den Zustand „gut“ erreichen.

In Bezug auf Kläranlageneinleitungen sind i.d.R. der chemische und ökologische Zustand des angeschlossenen Oberflächengewässers von Interesse:

Der **gute chemisch Zustand** eines Oberflächengewässers ist per Definition „[...] der Zustand, den ein Oberflächengewässer erreicht hat, in dem kein Schadstoff in einer höheren Konzentration als den Umweltqualitätsnormen vorkommt [...]“ [Art. 13 & Anh. VII]. Darüber hinaus werden Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen für einzelne „[...] Schadstoffe oder Schadstoffgruppen gefordert, die ein erhebliches Risiko für oder durch die aquatische Umwelt darstellen, einschließlich der entsprechenden Risiken für Gewässer, die zur Trinkwasserentnahme genutzt werden“ [Art. 16, Abs. 1] gefordert. Für prioritär gefährliche Stoffe, gilt „[...] die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten [...]“ [Art. 16, Abs. 1]. Die aktuelle Liste von prioritär gefährlichen Stoffen und der Umweltqualitätsnormen (UQN) ist in der EG-Richtlinie 2008/105/EG zu finden.

Der **ökologische Zustand** wird als die „Qualität von Struktur und Funktionsfähigkeit aquatischer, in Verbindung mit Oberflächengewässern stehender Ökosysteme [...]“ [Art. 2, Nr. 21] definiert. Der *gute Zustand* definiert sich über ein in Anhang V dargestelltes Klassifizierungssystem. Allgemein werden hierzu biologische, hydromorphologische und physikalisch-chemische Qualitätskomponenten betrachtet. Von den drei genannten Qualitätskomponenten sind die physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten maßgeblich von Abwassereinleitun-

gen beeinflussbar, da sie Parameter wie u.a. Salzgehalt, Nährstoffverhältnisse, spezifische synthetische und spezifische nichtsynthetische Schadstoffe enthalten [Anh. V]. Während für die spezifischen synthetischen und nichtsynthetischen Schadstoffe die UQN in der EG-Richtlinie 2008/105/EG maßgeblich sind, müssen die Mitgliedsstaaten zur Bewertung der weiteren Qualitätskomponenten relevante und geeignete Kenngrößen anwenden. Hierzu hat die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) im Jahr 2007 einen Vorschlag für Schwellenwerte, die den Übergang von „sehr guten“ zum „guten“ Zustand (=Hintergrundwert) und „guten“ zum „mäßigen“ Zustand bzw. Potential (=Orientierungswert) beschreiben, veröffentlicht [LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2007].

Bis zum Abschluss der ersten Bewirtschaftungsperiode im Jahr 2015 soll für alle Oberflächengewässer und Grundwässer der „gute Zustand“ erreicht werden. Ausnahmen sind möglich (Fristverlängerungen bis maximal 2027). Weitern soll in der ersten Bewirtschaftungsperiode für die in Flussgebietseinheiten eingeteilten Gewässer Bewirtschaftungspläne in denen u.a. der Ist-Zustand, Maßnahmenprogramme, Umsetzungsbeschreibungen und bereits praktisch erfolgte Schritte dargestellt werden, erstellt und Maßnahmen umgesetzt werden [vgl. Art. 4, 13 und Anh. VII].

2.3.2. Vorschlag zur Änderung der EG-Wasserrahmenrichtlinie

Ende Januar 2012 wurde durch die Europäische Kommission ein Vorschlag „zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ veröffentlicht. In dem unterbreiteten Vorschlag wurden 15 weitere Stoffe und Stoffgruppen zur Aufnahme in die Liste der prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich in der Hauptsache um Stoffe der Gruppen Industriechemikalien, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Darüber hinaus wurden aber auch erstmals pharmazeutische Wirkstoffe wie *17 α -Ethinylestradiol* (EE2, Hormon, Kontrazeptiva, endokrin wirksam), *17 β -Estradiol* (E2, Hormon, endokrin wirksam) und *Diclofenac* (Schmerzmittel) vorgeschlagen. Weitere Änderungen zielen z.B. auf eine deutliche Verschärfung der Umweltqualitätsnormen (UQN) oder die Schaffung eines weiteren Qualitätskriteriums, welcher insbesondere auf bioakkumulierbare Stoffe abzielt (Biota-UQN), ab. Eine vollständige Liste der neuen Stoffe und exemplarisch der zugehörigen Umweltqualitätsnorm (UQN) für den Jahresdurchschnitt (JD) wird nachfolgend in Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 6: Zusammenstellung der 15 vorgeschlagenen Stoffe, 7 Stoffgruppen und ihren Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnormen [nach *Europäische Kommission*, 2012]

Stoff / Stoffgruppe	Stoffgruppe	JD-UQN Binnenober- flächengewässer [$\mu\text{g/L}$]	JD-UQN Sonstige Ober- flächengewässer [$\mu\text{g/L}$]
Dicofol	Akarizid	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Perfluoroktansäure	Tensid	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Quinoxifen	Fungizid	0,15	0,015
Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen		Biota – 0,008 $\mu\text{g/kg-TEQ}$	Biota – 0,008 $\mu\text{g/kg-TEQ}$
Aclonifen	Herbizid	0,12	0,012
Bifenox	Herbizid	0,012	0,0012
Cybutryn	Algizid	0,0025	0,0025
Cypermethrin	Insektizid	8×10^{-5}	8×10^{-6}
Dichlorvos	Insektizid	6×10^{-4}	6×10^{-5}
Hexabromcyclododecan	Flammschutz	0,0016	0,0008
Heptachlor und Heptachloepoxid	Insektizid	2×10^{-7}	1×10^{-8}
Terbutryn	Herbizid	0,065	0,0065
17 α Ethinylestradiol	Hormon	$3,5 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}
17 β Estradiol	Hormon	4×10^{-4}	8×10^{-5}
Diclofenac	Schmerzmittel	0,1	0,01

Auf den Vorschlag setzt das im Frühsommer 2012 erschienene Politikmemorandum der DWA auf. Die DWA legt „[...] bei diesen aus dem EU-Gewässerschutzrecht stammenden Vorgaben großen Wert auf eine Harmonisierung mit dem Stoffuntersuchungs- und Bewertungsprogramm der EU gemäß REACH-Verordnung“. Insbesondere die Festlegung von UQN, die derzeit analytisch nicht erfassbar sind, wird als nicht sachgerecht bezeichnet [DWA, 2012].

Im Gegensatz hierzu steht die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) dem Vorschlag der Kommission positiv gegenüber. Allerdings sollen bei der Herleitung der UQN nicht ausschließlich ökologische Faktoren, sondern auch der Faktor „Trinkwassernutzung“ beachtet werden. Aufgrund der derzeit analytisch nicht erreichbaren

UQN warnt auch die IAWR vor nicht absehbaren Konsequenzen für die Trinkwasserproduktion. So sollen die nicht „erreichbaren“ UQN zu keinen Restriktionen bzgl. der Trinkwasserproduktion und ihren etablierten Verfahren führen [IAWR, 2012].

Die Thematik „Mikroverunreinigungen“ und der Vorschlag der Europäischen Kommission werden derzeit auch von der aktuellen Bundesregierung diskutiert. So sind u.a. die Belastungen und die potentielle Gefahren der Bundesregierung bekannt, vor technischen Maßnahmen ist der Grundsatz „Vermeiden an der Quelle“ zu etablieren und als technischen Maßnahmen an Kläranlagen werden die Nassoxidation mit Ozon und Adsorption an Pulveraktivkohle als Verfahren mit dem größten Wissens- und Erfahrungsschatz genannt. Die Aufnahme der von der Europäischen Kommission vorgeschlagenen Stoffe wird diskutiert. Die Höhe der vorgeschlagenen UQN ist derzeit kein Diskussionspunkt [Deutscher Bundestag, 2012].

2.3.3. Ziel – und Orientierungswerte

Seitens unterschiedlicher Institutionen werden für einige MV unverbindliche Ziel- bzw. Orientierungswerte in Gewässern und im Trinkwasser vorgeschlagen. Diese Werte zielen darauf ab, dass die Trinkwasserherstellung möglichst durch naturnahe Verfahren gewährleistet werden kann (IAWR; ARW, ATT, AWBR, AWWR, AWE und DVGW; IKS^R)⁴, der lebenslange Genuss von Trinkwasser (UBA)⁵ unbedenklich bleibt und die aquatische Lebensgemeinschaften (LAWA)⁶ geschützt werden. In Tabelle 7 werden die unverbindlichen Ziel- bzw. Orientierungswerte der einzelnen Institutionen gegenübergestellt.

4

IAWR: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet

ARW: Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e.V.

ATT: Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren e.V.

AWBR: Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein

AWWR: Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr

AWE:Arbeitsgemeinschaft der Wasserversorger im Einzugsgebiet der Elbe

DVGW: Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.

IKSR: Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

⁵ Umweltbundesamt

⁶ Landesarbeitsgemeinschaft Wasser

Tabelle 7: Vergleich von immissionsseitigen Zielwerten in Gewässern

Stoffe/Stoffgruppen		ARW et al.	IAWR	LAWA	UBA
PFT und übrige Halogenverbindungen	µg/L	0,1	0,1		
sonstige schwer abbaubare Stoffe	µg/L	1*	1		
synth. Komplexbildner (EDTA, DTPA)	µg/L	5*	5	2.200	
Pestiziden und Metaboliten	µg/L	0,1*	0,1		
Endokrin wirksame Substanzen	µg/L	0,1*	0,1		
Biozide	µg/L	0,1*	0,1		
Arzneimittelrückstände	µg/L	0,1*	0,1		
Carbamazepin	µg/L			0,5	0,3
Clofibrinsäure	µg/L			5	
Diclofenac	µg/L			0,1	0,3
Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure)	µg/L	1			1*

Bemerkung: * = je Einzelstoff

3. Material und Methoden

3.1. Aktivkohlen

Verwendet wurden die Aktivkohlen der Firma Donau Carbon GmbH, Frankfurt am Main und Norit Nederland BV, Amersfoort, Niederlande. Typische Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohlen werden in Tabelle 8 dargestellt. Die eingesetzten Kornaktivkohlen wurden vor dem Einsatz über ein nach DIN genormtes, 1 mm-Sieb gesiebt. Die Feuchtigkeit und Schüttdichte wurden am Abwasserlabor des Instituts IWAR bzw. am Standort der Versuchsanlagen bestimmt.

Tabelle 8: Eigenschaften verwendeter Aktivkohlen

	Carbopal AP	Hydraffin XC30	NRS CARBON GA 0,5-2,5
Form	Pulveraktivkohle	Kornaktivkohle	Kornaktivkohle
Rohmaterial	Braunkohle	Steinkohle	Steinkohle-Reaktivat
Körnung	33,6 μm^*)	1-2,36 mm	1-2,5 mm
Innere Oberfläche (BET-Methode)	1.300 m ² /g	ca. 1.000 m ² /g	975 m ² /g
Schüttdichte	nicht relevant	459 kg/m ³	485 kg/m ³
Wassergehalt	9,96 Gew.-%	4,46 Gew.-%	1,09 Gew.-%

Bemerkung: *) = mittlerer Partikeldurchmesser

3.2. Analytik

3.2.1. Mikroverunreinigungen

Mit der Analytik der Mikroverunreinigungen wurde das DVGW - Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe beauftragt. Die Analysen erfolgten nach Verdünnung und Festphasenanreicherung mit hausinternen HPLC-MS/MS-Methode/n.

Als Analysenparameter wurden 26 Wirkstoffe aus der Stoffgruppe der Humanpharmazeutika sowie eine Auswahl an 9 Endokrin Wirksamen Substanzen (EWS) unterschiedlicher stofflicher Einsatzzwecke ausgewählt. Im Laufe einer Voruntersuchung wurde die Stoffliste auf die 26 Wirkstoffe der Stoffgruppe Humanpharmazeutika eingengt. Begründet wurde dies durch Nullbefunde im Kläranlagenablauf respektive dem Zulauf der für die Untersuchung geplanten nachgeschalteten Verfahrensstufen (siehe Abschnitt 3.3).

Die vollständige Parameterliste wird in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Analysenparameter

Lf.Nr	Parameter	Stoffgruppe
Humanpharmazeutikawirkstoffe		
1.	Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel
2.	Atenolol	Betablocker
3.	Betaxalol	Betablocker
4.	Bezafibrat	Lipidsenker
5.	Bisoprolol	Betablocker
6.	Carbamazepin	Antiepileptika
7.	Clenbuterol	Bronchospasmolytika
8.	Cyclophosphamid	Zytostatika
9.	Diclofenac	Schmerzmittel/Entzündungshemmer
10.	Dimethylaminophenazon	Metabolit (Schmerzmittel)
11.	Ibuprofen	Entzündungshemmer
12.	Ifosfamid	Zytostatika
13.	Iopromid	Röntgenkontrastmittel
14.	Metoprolol	Betablocker
15.	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	Metaboliten (Schmerzmittel)
16.	N-Formyl-4-aminoantipyrin	Metaboliten (Schmerzmittel)
17.	Paracetamol	Schmerzmittel/Fibersenker
18.	Phenazon	Schmerzmittel
19.	Pindolol	Betablocker
20.	Propranolol	Betablocker
21.	Propyphenazon	Metabolit (Schmerzmittel)
22.	Salbutamol	Sympathomimetika
23.	Simvastatin	Lipidsenker
24.	Sotalol	Betablocker
25.	Sulfamethoxazol	Antibiotika
26.	Terbutalin	Sympathomimetika
Endokrin wirksame Substanzen		
27.	17 α -Ethinylestradiol	synthetisches Hormon (Verhütungsmittel)
28.	17 β -Estradiol	natürliches Hormon
29.	Bisphenol A	Weichmacher/Flammschutz (Industriechemikalien)

Lf.Nr	Parameter	Stoffgruppe
30.	Bisphenol F	Kunststoff-Basischemikalie (Industriechemikalien)
31.	Estriol	natürliches Hormon
32.	Estron	natürliches Hormon
33.	iso-Nonylphenol	Tenside (Industriechemikalien)
34.	Mestranol	synthetisches Hormon (Verhütungsmittel)
35.	tert.-Oktylphenol	Tenside (Industriechemikalien)

3.2.2. Abwassertechnische Summenparameter

Zur Kontrolle des Betriebsverhältnisse/Abbauleistung wurden an unterschiedlichen Verfahrenspunkten die Konzentrationen abwassertechnischer Summenparameter bestimmt. Die Summenparameter wurden derart gewählt, dass Aussagen über die Konzentration gelöster organischer Abwasserbestandteile getroffen werden konnten. MV sowie natürliche organische Stoffe sind hier eingeschlossen. Diese Summenparameter sind der chemische Sauerstoffbedarf nach Filtration der Probe (CSB_f), der gelöste organische Kohlenstoff (DOC; ermittelt über den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) nach Filtration der Probe) sowie der spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄).

Für das Kontaktverfahren erfolgte zusätzlich an unterschiedlichen Stellen die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (TS). Die Bestimmung der Summenparameter und des Trockensubstanzgehaltes wurde mit Ausnahme des SAK₂₅₄ vom Abwasserlabor des AVLEE durchgeführt. Der SAK₂₅₄ wurde am Institut IWAR bestimmt.

In Tabelle 10 werden die Parameter und Bestimmungsmethoden aufgeführt.

Tabelle 10: Bestimmungsmethoden angewandter abwassertechnischer Summerparameter

Parameter	Bestimmungsmethode/Material	Messbereich
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	a) Hach-Lange Küvettentest (LCK 414) b) Filter: IDL GmbH & Co.KG (FRC 2500045, RC 45µm)	5-60 mg/L
gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	a) Hach Lange Küvettentest (1: LCK 380;2: LCK 358) b) Filter: IDL GmbH & Co.KG (FRC 2500045, RC 45 µm)	1: 2-65 mg/L 2: 3-30 mg/L
Trockensubstanzgehalt (TS)	a) DIN 38 409 Teil 2 b) Filter: Macherey-Nagel (MN 85/90 BF 55mm)	-

3.3. Versuchsaufbau

Das Versuchsschema ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Untersuchungen beinhalten drei parallel erforschte Verfahrenskonfigurationen im Technikumsmaßstab:

1. Konventionelle kommunale Kläranlage (KA) mit nachgeschaltetem PAK-Kontaktverfahren inklusive Partikeltrennung über eine Membranfiltrationsanlage (KA-PAK-MF)
2. Konventionelle kommunale Kläranlage mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration (KA-GAK)
3. Konventionelle kommunale Kläranlage mit nachgeschalteter Membranfiltration und weiterer Behandlung über Aktivkohlefilter (KA-MF-GAK)

Für die Behandlungskonfiguration 3 kam eine am Standort vorhandene MF-Anlage zur Brauchwassergewinnung im technischen Maßstab zum Einsatz. GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2 bestanden aus zwei in Reihe geschalteten Filtersäulen (siehe Abschnitt 3.3.2). Im Verlauf der Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.4.1) wurde GAK-Filter 1 außerbetrieb genommen und in zwei einzeln betriebene, nach der technischen MF-Anlage geschaltete GAK-Filter (GAK-Filter 3 und GAK-Filter 4) umgewandelt.

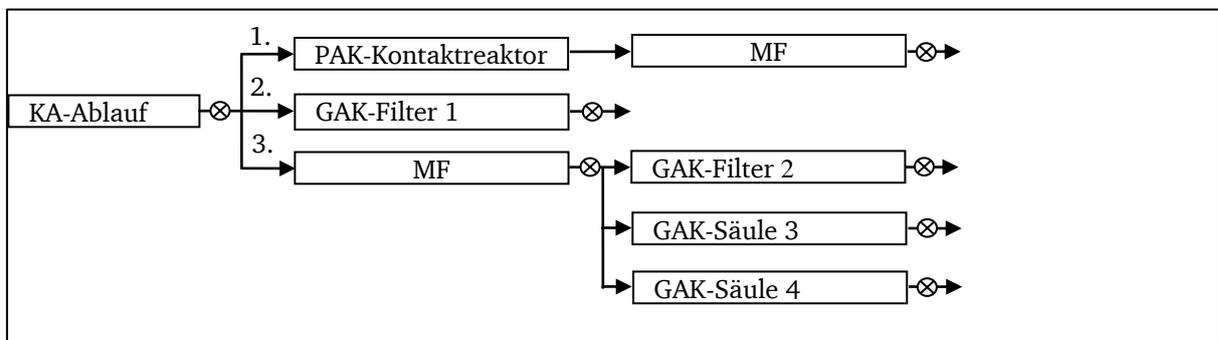


Abbildung 4: Verfahrensschema der Verfahrenskonfigurationen (⊗ - Probenahmestelle)

3.3.1. Technische Membranfiltrationsanlage

Bei der technischen MF handelte es sich um eine Ultrafiltrationsanlage des Systemanbieters Pall Deutschland Holding GmbH & Co. KG, Dreieich. Die Anlage bestand aus 8 Ultrafiltrations-Modulen des Typs UNA-620A der Firma Ashai. Bei den Membranen handelte es sich um Schlauchmembranen (Kapillarmodule) mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm und einer Membranfläche von je 50 m². Der nominale Porendurchmesser betrug 0,1 μm.

3.3.2. Aktivkohlefilter

GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2 bestanden jeweils aus zwei in Reihe geschalteten, auf einem Rahmengestell angebrachten Filtersäulen mitsamt festinstallierter Verrohrung zur Abführung von Spülwasser und Filtrat. GAK-Filter 3 und GAK-Filter 4 bestanden aus je einer Filtersäule. Die Filtersäulen beinhalten das Filtermedium und stellen somit das Kernstück der Filtrationsanlage dar. Jede Filtrationssäule besteht im Wesentlichen aus drei Teilen, dem Filtersäulenkopf, dem Filtersäulenschaft und dem Filtersäulenboden.

In Abbildung 5 wird der Aufbau eines Aktivkohlefilters an GAK-Filter 1 exemplarisch dargestellt. Durch Abbildung 6 wird das Schema einer Filtersäule ergänzt.

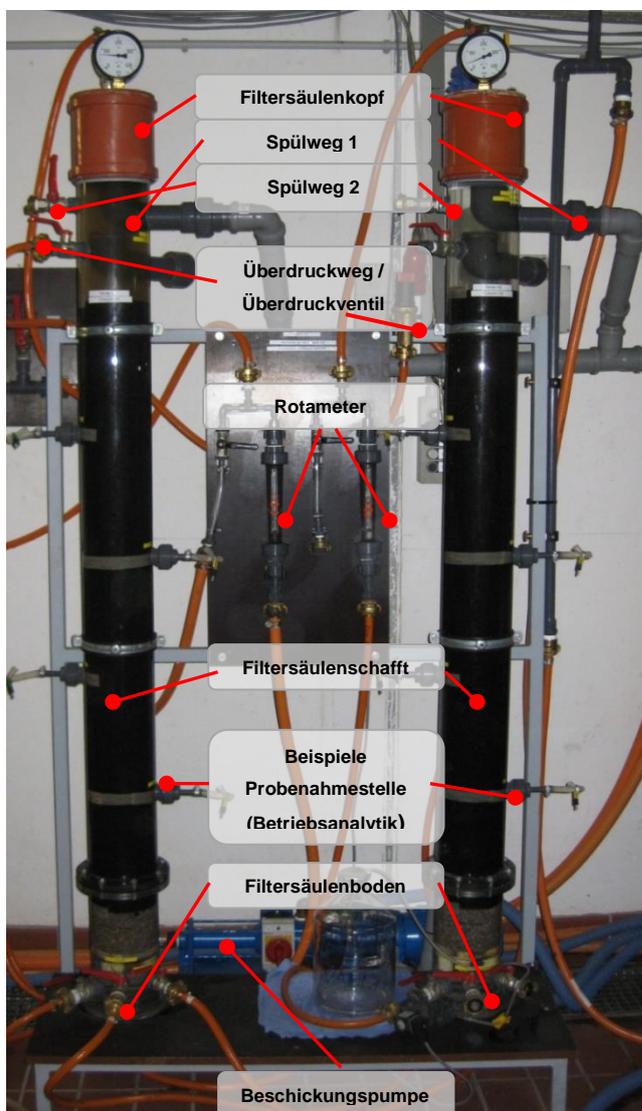


Abbildung 5: GAK-Filter in Betrieb

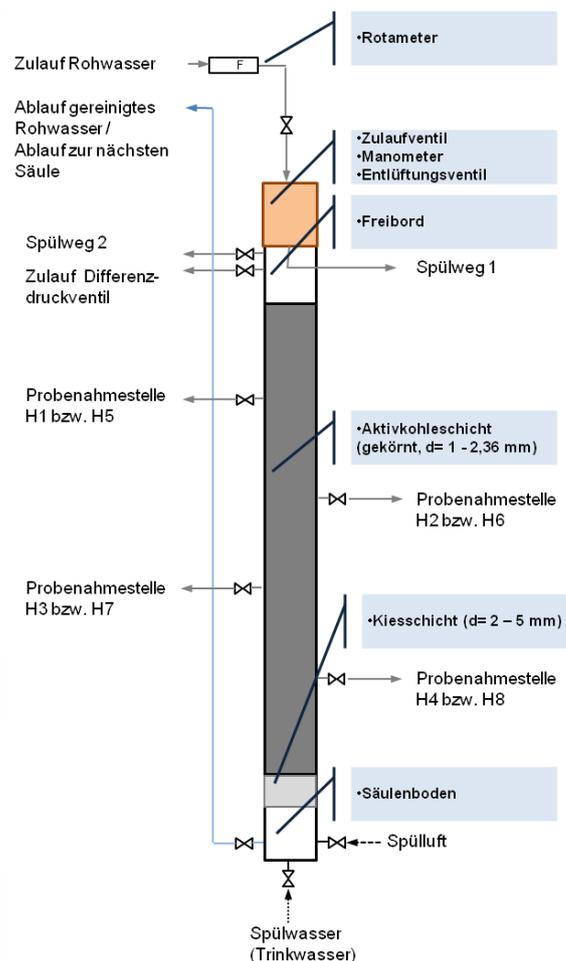


Abbildung 6: Schema einer Filtersäule

Die Aktivkohlefilter wurden als abwärtsdurchströmte Druckfilter betrieben. Neben der Aktivkohle wurden zwei Kiesschichten (von unten: 1. Schicht, $d = 5 \text{ mm}$; 2. Schicht, $d = 2-3 \text{ mm}$)

unterschiedlicher Körnung zum Schutz der Filterkerzen und zur Vermeidung von Aktivkohleverlusten beim Filtrations- und Rückspülprozess aufgetragen. Vor Befüllung wurden die Filtersäulen mit einer verdünnten Natriumhypochlorit-Lösung gereinigt. Die Aktivkohle wurde mit einem 1 mm Sieb von Feinanteilen getrennt. Zur weiteren Entnahme von Feinanteilen wurden die Filtersäulen nach der Füllung mit Trinkwasser rückgespült.

Die technischen Daten der Filteranlagen werden nachfolgend in Tabelle 11 aufgeführt. Die eingesetzten GAK-Mengen und die aus der jeweiligen Schüttdichte berechneten Festbettvolumina sind in Tabelle 12 zu finden.

Tabelle 11: Technische Spezifikationen der Filtersäulen

Parameter		
Säulenmaterial	Acrylglas	
Material Verbindungsstellen (Probenahme, Ventile etc.)	EPDM	
Säulennennendurchmesser, $d_{i,s}$	0,145	m
Säulenfläche, A_s	0,0165	m ²
Säulenhöhe, H_s	1,880	m
Säulenvolumen, V_s (ohne Einbauten)	0,03102	m ³
Filtervolumen, V (ohne Einbauten)	0,6204	m ³

Tabelle 12: Eingesetzte GAK-Mengen und ermittelte Volumina

Parameter	GAK-Filter 1	GAK-Filter 2	GAK-Filter 3	GAK-Filter 4
Aktivkohlemenge je Filtersäule	9,629 kg	9,629 kg	10,113 kg	10,117 kg
Aktivkohlegesamtmenge	19,258 kg ^{*)}	19,258 kg ^{*)}	10,113 kg	10,117 kg
Festbettvolumen je Filtersäule	0,021 m ³	0,021 m ³	0,021 m ³	0,021 m ³
Festbettvolumen, gesamt	0,042 m ³	0,042 m ³	0,021 m ³	0,021 m ³

Bemerkung: ^{*)} = zwei Filtersäulen in Reihe

3.3.3. Kontakanlage

Das Verfahrensschema wird in Abbildung 7 dargestellt und nachfolgend erläutert.

Dem Kontaktbehälter wurde über eine füllstandgesteuerte Pumpe aus einem Sammelbehälter gesiebter Kläranlagenlagenablauf und über eine zeitgesteuerte Dosierpumpe PAK aus einem Ansatzbehälter als PAK-Trinkwasser Suspension zugeführt und innerhalb dessen vermischt. Das im Kontaktbehälter befindliche PAK-Kläranlagenablauf-Gemisch wurde über eine kontinuierlich fördernde Pumpe einer Membranfiltrationsanlage zugeführt und in feststofffreies Permeat und mit PAK und abfiltrierbaren Stoffen (AFS) angereichertes Retentat getrennt. Die

Membranfiltrationsanlage war eine geschlossene verfahrenstechnische Einheit, die im Wesentlichen aus einem internen Rohwasserbehälter zur Beschickung der Membran, der/dem Membran/Membranmodul und einem Permeatbehälter bestand. Das erzeugte Permeat wurde im Permeatbehälter zwischengespeichert und sofern nicht als Spülwasser genutzt, bei einem voreingestellten Behälterfüllstand verworfen. Das Retentat wurde dem Rohwasserbehälter zurückgeführt und bei entsprechendem Füllstand mit frischem PAK-Kläranlagenablauf-Gemisch vermischt.

Aufgrund der Gegebenheit, dass der interne Rohwasserbehälter nur entsprechend voreingestelltem Behälterfüllstand mit frischem Rohwasser beaufschlagt werden konnte, war vor dem Zulauf der Membranfiltrationsanlage ein Differenzdruckventil als Bypass installiert. Sofern aufgrund des eingestellten Füllstandes, kein Feed zugeführt werden konnte, wurde dieses zurück in den Kontaktbehälter gefördert.

Die PAK und AFS lagerten sich als Deckschicht an der Membranoberfläche an und wurden beim Rückspülprozess in den Kontaktbehälter gefördert. Somit verblieb die PAK solange im Prozess bis sie nach der beabsichtigten Aufenthaltszeit (t_{PAK}) über eine Pumpe aus dem Kontaktbehälter geschleust wurde. Die ausgeschleuste PAK wurde in die Belebungsstufe der KAL Anlagen gefördert.

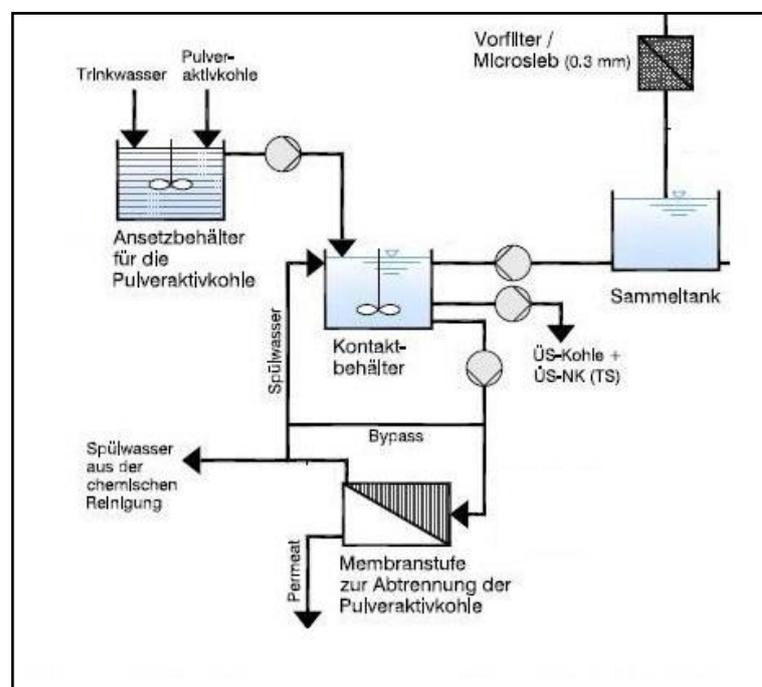


Abbildung 7: Verfahrensschema Kontaktverfahren (verändert nach UNGER ingenieure Ingenieurgesellschaft mbH, 2011)

Die technischen Daten der Kontaktanlage werden in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Technische Daten Kontaktanlage

Parameter	Wert		
Kontaktbehälter			
Typ	modifizierter IBC		
H / B / T	0,99 m/ 1,17 m/ 0,97 m		
Behältervolumen	1,0 m ³		
Arbeitsvolumen	0,69-0,89 m ³ (Mittelwert: 0,79 m ³)		
Ansatzbehälter			
Typ	zylindrischer Kunststoffbehälter		
Behältervolumen	0,654 m ³		
max. Arbeitsvolumen	0,4 m ³		
max. Arbeitshöhe	0,8316 m		
Membranfiltrationsanlage (Herstellerangaben)			
Typ	Pall Hohlfaser Ultrafiltrationsanlage mit Pall Microza Modul 600A		
Fasermaterial	Polyvinylfluorid (PVDF)		
Durchströmungsrichtung	Out-In		
Durchmesser Kapillare	0,7 mm		
Porendurchmesser	0,1 μm		
Membranfläche	23 m ²		
max. Transmembrandruck	3 bar		
Modullänge	1.100 mm		
Moduldurchmesser	165 mm		
Volumen Rohwasserbehälter	0,250 m ³		
Arbeitsvolumen Rohwasserbehälter	01.08.2011-17.08.2011 50-60 % = 0,125-0,15 m ³ Mittelwert: 0,1375 m ³ ab dem 17.08.2011 30-40 % = 0,075-0,1 m ³ Mittelwert: 0,0875 m ³		
Durchsatz	ca. 0,96 m ³ /h		

3.4. Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

3.4.1. Versuchsprogramm

In Tabelle 14 ist der zeitliche Gang der Untersuchungen aufgeführt.

Tabelle 14: Zeitlicher Rahmen der Untersuchungen

Verfahrenskonfiguration	Start	Ende
Voruntersuchungen	26.06.2011	27.07.2011
KA-PAK-MF	01.08.2011	16.01.2012
KA-GAK GAK-Filter 1	12.07.2011	16.01.2013
KA-MF-GAK GAK-Filter 2	12.07.2011	07.01.2013
GAK-Filter 3	09.04.2011	07.01.2013
GAK-Filter 4	09.04.2011	07.01.2013

Voruntersuchungen

Am 27.06.2011 erfolgte an der KA Langen im Zulauf (Ablauf Sandfang), dem Kläranlagenablauf und im Brauchwasserspeicherbecken der MF-Anlage eine Probenahme zur stichprobenartigen Evaluation der Belastungssituation ausgewählter Analysenparameter (siehe Abschnitt 3.2.1, Tabelle 9).

Aktivkohlefilter

Die Planung gemäß Forschungsantrag sah die Erprobung einer Filtergeschwindigkeit im Bereich von 5-12 m/h vor. Aufgrund Erfahrungen aus anderen Untersuchungen des Instituts IWAR wurden die in Tabelle 15 aufgeführten Filtergeschwindigkeiten erprobt. Zusätzlich sind in Tabelle 15 die korrespondierenden theoretischen Kontaktzeiten und verwendeten Kornaktivkohlen dargestellt.

Aus den erprobten Einstellungen können folgende Detailergebnisse ermittelt werden:

- Aus dem Vergleich zwischen Versuchsnummer 1 und 2:
Einfluss der Membranfiltration auf das Betriebsverhalten und den Rückhalt von Mikroverunreinigungen.
- Aus dem Vergleich zwischen Versuchsnummer 2 und 3:
Einfluss unterschiedlicher Kornaktivkohlen bei gleichem Abwassertyp und gleichen Filtrationsparametern auf den Rückhalt von Mikroverunreinigungen; aufgrund der theoretischen Kontaktzeit Betrachtung der ersten Filtersäule von GAK-Filter 2.
- Aus dem Vergleich zwischen Versuchsnummer 3 und 4:
Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf Betriebsverhalten und Rückhalt von Mikroverunreinigungen.

Tabelle 15: Erprobte Filtergeschwindigkeiten, korrespondierende theoretische Kontaktzeiten und verwendete Kornaktivkohlen

Nr.	GAK-Filter	v_F [m/h]	t_A [min]	Kornaktivkohle
1.	GAK-Filter 1	6,2	24,9	Hydr Raffin XC30
2.	GAK-Filter 2	6,0	25,4	Hydr Raffin XC30
3.	GAK-Filter 3	6,1	12,5	NRS CARBON GA 0,5-2,5
4.	GAK-Filter 4	9,1	8,3	NRS CARBON GA 0,5-2,5

Kontaktverfahren

Die Untersuchungen zum Kontaktverfahren sahen insgesamt 13 Testphasen vor. Untersucht werden sollte der Einfluss der Kontaktzeit (HRT), der PAK-Dosis, der PAK-Verweilzeit (t_{PAK}) und des Adsorbens (Aktivkohle vs. einfacher Koks) auf das die Entfernung von MV und das Betriebsverhalten. Aufgrund noch zu erläuternder betriebstechnischer Probleme konnten nur 3 Testphasen (siehe Tabelle 16), bei denen der Einfluss der PAK-Verweilzeit auf die Reduktion von Mikroverunreinigungen untersucht wurde, erprobt werden.

Tabelle 16: Erprobte Kontaktparameter

Nr.	HRT [min]	PAK-Dosis [mg/L]	t_{PAK} [h]
1.	54	5	12
2.	54	5	24
3.	54	5	48

3.4.2. Versuchsdurchführung

Aktivkohlefilter

Die Kontrolle der Durchflussströmung erfolgte durch regelmäßiges Auslitern i.d.R. alle 1 bis 2 Wochen. Der Überstaudruck zur Bestimmung der Rückspülbedarfs wurde i.d.R. zweimal täglich protokolliert.

Aufgrund hoher Feststoffeinträge wurde im Laufe der Untersuchungen von GAK-Filter 1 ein Sieb ($\sim 100 \mu\text{m}$) vorgeschaltet. Der Einbau führte allerdings nur zu einer geringen Verbesserung der Situation.

Kontaktverfahren

Die PAK-Konzentration in der Suspension wurde über die tägliche Dosierzeit, der Dosierpumpeleistung und die täglich zugeführte PAK-Menge eingestellt. Die Kontrolle der PAK-Konzentration erfolgte über die Mehrfachbestimmung der Feststoffkonzentration (TS) jeweils nach Ansatz der Suspension. Die Kontrolle der dosierten Aktivkohlemenge erfolgte über die zeitliche Abnahme des Vorlagebehälterfüllstandes i.d.R. alle zwei bis drei Tage. Der Ab-schlammvolumenstrom zur Ausschleusung der PAK wurde i.d.R. wöchentlich kontrolliert. Bei einem Stillstand der Technikums-Membranfiltrationsanlage wurden das Abführen des PAK-Abwassergemisches aus dem Kontaktbehälter und die PAK-Dosierung manuell unterbrochen.

3.4.3. Probenahme

Die Probenahme zur Analyse der Mikroverunreinigungen erfolgte angepasst an die technischen und organisatorischen Rahmenbedingungen wöchentlich an den in Abbildung 4 dargestellten Probenahmestellen. Bei den Proben handelte es sich um zeitproportionale 7 d-Mischproben, die zur Konservierung mit 1 M Schwefelsäure auf pH 2-3 angesäuert wurden. Die Proben wurden in gereinigte Probeflaschen aus Weißglas gesammelt und in identisch gereinigte Braunglasflaschen zum Versand an das Analysenlabor überführt. Die Reinigung der Glasflaschen erfolgte mit Salzsäure, destilliertem Wasser und Aceton. Zur Probenahme kamen zeitgesteuerte Magnetventile und Silikonschläuche zum Einsatz.

Um einen möglichen Filterdurchbruch besser verfolgen zu können erfolgte die Beprobung der GAK-Filter 1 und 2 ab dem 29. August 2011 ausschließlich jeweils nach der ersten Filtersäule. Ab dem 01. November 2011 wurden bis zum jeweiligen Versuchsende beide Filtersäulen beprobt.

Für die Summenparameter erfolgt die Beprobung dreimal wöchentlich an den in Abbildung 4 dargestellten Probenahmestellen. Zusätzlich wurden die GAK-Filter ab dem 02. August 2011 i.d.R. zweimal wöchentlich unterschiedliche Filterbetthöhen beprobt. Ferner wurden die Summenparameter aus den Mischproben bestimmt. Als Probebehälter wurden übliche Kunststoffflaschen verwendet.

Die Bestimmung des TS erfolgt dreimal wöchentlich für den Kontaktreaktor, den membrananlageninternen Vorlagebehälter und dem Zulauf der Versuchsanlage.

Bei der Voruntersuchung wurden die Proben des Zu- und Ablaufs der KA als nicht-korrespondierende 24-h-Mischproben, die Probe des Brauchwassers als Stichprobe genommen. Die Probenahme der 24-h-Mischproben erfolgte durchflussproportional über einen konventionellen Probenehmer.

4. Ergebnisse

In sämtlichen nachfolgend dargestellten Ergebnissen/Auswertung finden ausschließlich Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze Anwendung. Werte kleiner als die Bestimmungsgrenze wurden zur Bildung des Mittelwerts nicht verwendet.

4.1. Voruntersuchung

Bei der Voruntersuchung wurde das Ziel verfolgt qualitative Aussagen über das Vorkommen der ausgewählten Stoffgruppen zu treffen. In Tabelle 17 sind die Analysenergebnisse der untersuchten Proben zusammengestellt.

Im Zulauf der Kläranlage Langen konnten bei der Voruntersuchung 15 von 26 Humanpharmazeutikawirkstoffen und 3 der insgesamt 9 ausgewählten endokrin wirksamen Substanzen oberhalb der stoffspezifischen Bestimmungsgrenze analysiert werden. Aufgrund der nachfolgenden Verfahrensstufen lag die Anzahl der bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffen im Kläranlagenablauf bei 10. Bei den endokrin wirksamen Substanzen konnte im Kläranlagenablauf nur ein Stoff – die Industriechemikalie *Bisphenol A* – im unteren Nanogramm pro Liter-Bereich analysiert werden.

Aufgrund der für den weiteren Projektverlauf zu erwartenden analytisch nicht bestimmbaren Konzentrationen fast aller ausgewählten endokrin wirksamen Substanzen, wurde der Betrachtungsschwerpunkt allein auf die Humanpharmazeutikawirkstoffe gelegt.

Festgehalten werden kann, dass für das Schmerzmittel *Paracetamol*, den Entzündungshemmer *Ibuprofen* und das Schmerzmittelmetabolit *N-Acetyl-4-aminoantipyrin (4-AAA)* mit 30.000 ng/L, 19.000 ng/L und 9.400 ng/L die höchsten Konzentrationen beobachtet wurden. Im Kläranlagenablauf lagen die Konzentrationen von *Paracetamol* und *Ibuprofen* unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L. *4-AAA* konnte weiterhin im Kläranlagenablauf nachgewiesen werden (220 ng/L).

Die drei endokrin wirksamen Substanzen die Industriechemikalien *Bisphenol A* und *tert.-Octylphenol* sowie das Hormon *Estriol* wurden in Konzentrationen von 1.000 ng/L, 230 ng/L und 240 ng/L im Zulauf nachgewiesen. Im Kläranlagenablauf lagen *tert.-Octylphenol* und *Estriol* unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 ng/L. Die Konzentration von *Bisphenol A* lag im Kläranlagenablauf bei 42 ng/L.

Für das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* und das Antibiotikum *Sulfamethoxazol* wurden im Ablauf der Kläranlage Langen höhere Konzentrationen als im Zulauf bestimmt. Dieses Phänomen (Stichwort: „Retransformation“) ist derzeit noch wenig untersucht, für einige

Stoffe bekannt [Seeber & Hoa, 2010; Nödler, et al., 2012]. Unsicherheiten aufgrund der Analytik sowie der nicht-korrespondierenden Probenahme sind nicht auszuschließen.

Im Allgemeinen lagen die in der Voruntersuchung gemessenen Konzentrationen in einem üblichen Bereich [vgl. z.B. Abegglen, et al., 2009; Verlicchi, et al., 2012].

Im Ablauf der technischen Membranfiltrationsanlage lagen die Konzentrationen auf einem zum Kläranlagenablauf vergleichbaren Niveau. Dies war aufgrund der Membraneigenschaften (Stichwort: „Porenmembran“) und der Tatsache, dass die betrachteten MV hauptsächlich in der gelösten Phase zu erwarten waren, absehbar. Eine Verminderung durch die am Standort eingesetzte Membranfiltration kann nur durch die Entfernung an Partikel sorbierter MV erfolgen.

Tabelle 17: Analysenergebnisse Proben „Voruntersuchung“

	KA-Zulauf [ng/L]	KA-Ablauf [ng/L]	KA-MF [ng/L]
Humanpharmazeutikawirkstoffe			
1. 4-AAA	9.400	220	150
2. 4-FAA	1.600	<50	<50
3. Amidotrizoesäure	350	870	1.000
4. Atenolol	970	130	130
5. Betaxalol	<200	<50	<50
6. Bezafibrat	1.800	71	66
7. Bisoprolol	640	120	120
8. Carbamazepin	1.000	960	900
9. Clenbuterol	<200	<50	<50
10. Cyclophosphamid	<200	<50	<50
11. Diclofenac	2.300	830	1.100
12. Dimethylaminophosphamid	<200	<50	<50
13. Ibuprofen	19.000	<50	<50
14. Ifosfamid	<200	<50	<50
15. Iopromid	1.400	<50	<50
16. Metoprolol	3.600	1.800	1.800
17. Paracetamol	30.000	<50	<50
18. Phenazon	2.800	<50	<50
19. Pindolol	<200	<50	<50
20. Propanolol	<200	<50	<50
21. Propyphenazon	<200	<50	<50
22. Salbutamol	<200	<50	<50
23. Simvastatin	<200	<50	<50
24. Sotalol	1.200	830	800
25. Sulfamethoxazol	150	480	480
26. Terbutalin	<200	<50	<50
Endokrin wirksame Substanzen			

		KA-Zulauf [ng/L]	KA-Ablauf [ng/L]	KA-MF [ng/L]
27.	17 α -Ethinylestradiol	<10	<5	<5
28.	17 β -Estradiol	<10	<5	<5
29.	Bisphenol A	1.000	42	31
30.	Bisphenol F	<50	<25	<25
31.	Estriol	240	<5	<5
32.	Estron	<10	<5	<5
33.	iso-Nonylphenol	<250	<130	<25
34.	Mestranol	<10	<5	<5
35.	tert.-Oktylphenol	230	<25	48

Bemerkung: KA: Konventionelle kommunale Kläranlage; MF: Membranfiltrationsanlage

4.2. Vorkommen von Humanpharmazeutikawirkstoffen im Kläranlagenablauf

Nachfolgend werden Teile der Ergebnisse als Boxplot-Diagramm dargestellt. Die Boxplot-Darstellung (vgl. Abbildung 8) vereinigt mehrere statistische Größen, die einen Überblick über die statistische Verteilung der Messergebnisse geben. Darüberhinaus sind in die Darstellung für einige Stoffe

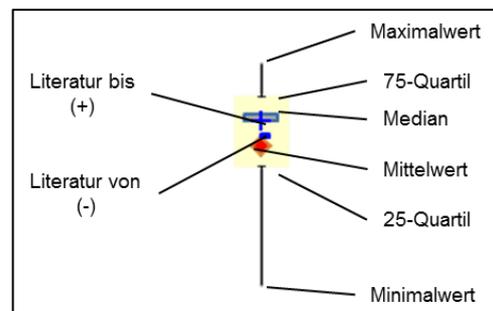


Abbildung 8: Erläuterung Boxplot-Darstellung

Literaturwerte⁷ eingepflegt, die die obere und untere Konzentrationsgrenze im Kläranlagenablauf charakterisieren. Aufgrund der Fülle der Literaturdaten besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit, vielmehr sollen die ermittelten Messwerte in Relation gestellt werden. Eine umfassende Übersicht überlicher Konzentrationen kann beispielsweise Verlicchi, et al. [2012] entnommen werden.

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse beruhen auf 25 Probenahmen, die im Zeitraum vom 19.07.2011 bis zum 16.01.2012 durchgeführt wurden. Die Bestimmungshäufigkeiten der 26 Stoffe werden - sortiert nach der häufigsten Bestimmung - in Tabelle 18 aufgeführt. Von den insgesamt 26 Humanpharmazeutikawirkstoffen wurden 13 Stoffe maximal 2 mal über der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L bestimmt.

⁷ [Daughton & Ternes, 1999; Sacher, 2002; Nowack, 2003; Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007; Bergmann, et al., 2008; Fahlenkamp, et al., 2008]

Tabelle 18: Bestimmungshäufigkeiten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Kläranlagenablauf; sortiert nach der Häufigkeit

Lf.Nr.	Stoff	Stoffgruppe	n _{≥BG}
1.	Amidotrizoesäure	Röntengekontrastmittel	25
2.	Atenolol	Betablocerk	25
3.	Bezafibrat	Lipidsenker	25
4.	Carbamazepin	Antiepileptika	25
5.	Diclofenac	Schmerzmittel	25
6.	Metoprolol	Betablocker	25
7.	Sotalol	Betablocker	25
8.	4-AAA	Metabolite	25
9.	Bisoprolol	Betablocker	24
10.	Sulfamethoxazol	Antibiotika	24
11.	Phenazon	Schmerzmittel	14
12.	Iopromid	Röntgenkontrastmittel	12
13.	4-FAA	Metabolite	10
14.	Ibuprofen	Entzündungshemmer	2
15.	Propranolol	Betablocker	2
16.	Betaxolol	Betablocker	0
17.	Clenbuterol	Bronchospasmolytika	0
18.	Cyclophosphamid	Zytostatika	0
19.	Dimethylaminophenazon	Metabolite	0
20.	Ifosfamid	Zytostatika	0
21.	Paracetamol	Schmerzmittel	0
22.	Pindolol	Betablocker	0
23.	Prophyphenazon	Metabolite	0
24.	Salbutamol	Sympathomimetika	0
25.	Simvastatin	Lipidsenker	0
26.	Terbutalin	Sympathomimetika	0

Bemerkung: Bestimmungsgrenze = 50 ng/L

Die im Kläranlagenablauf regelmäßig bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffe sind als Box-Plot in Abbildung 9 dargestellt. Die Auftragung der Konzentrationen erfolgte aufgrund der Teils großen Konzentrationsunterschiede in logarithmischer Skalierung.

Die höchsten Konzentrationen wiesen das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* (Median: 1.500 ng/L, Mittelwert 1.759 ng/L), den Betablocker *Metoprolol* (Median: 1.200 ng/L, Mittelwert: 1.234 ng/L) und das Antiepileptikum *Carbamazepin* (Median: 980 ng/L, Mittelwert: 1.142 ng/L) auf. Der Schmerzmittelwirkstoff *Diclofenac*, welcher als zur Aufnahme in die WRRL vorgeschlagen wurde, wies eine mittlere Konzentration von 715 ng/L (Median: 690 ng/L) auf. Bei einem schwachen Vorfluter mit einem ausgeprägtem Abwasseranteil wäre die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm von im Mittel 100 ng/L potentiell gefährdet.

Die gemessenen Konzentrationen der MV für die Literaturwerte dargestellt wurden liegen größtenteils in üblichen Konzentrationsbereichen.

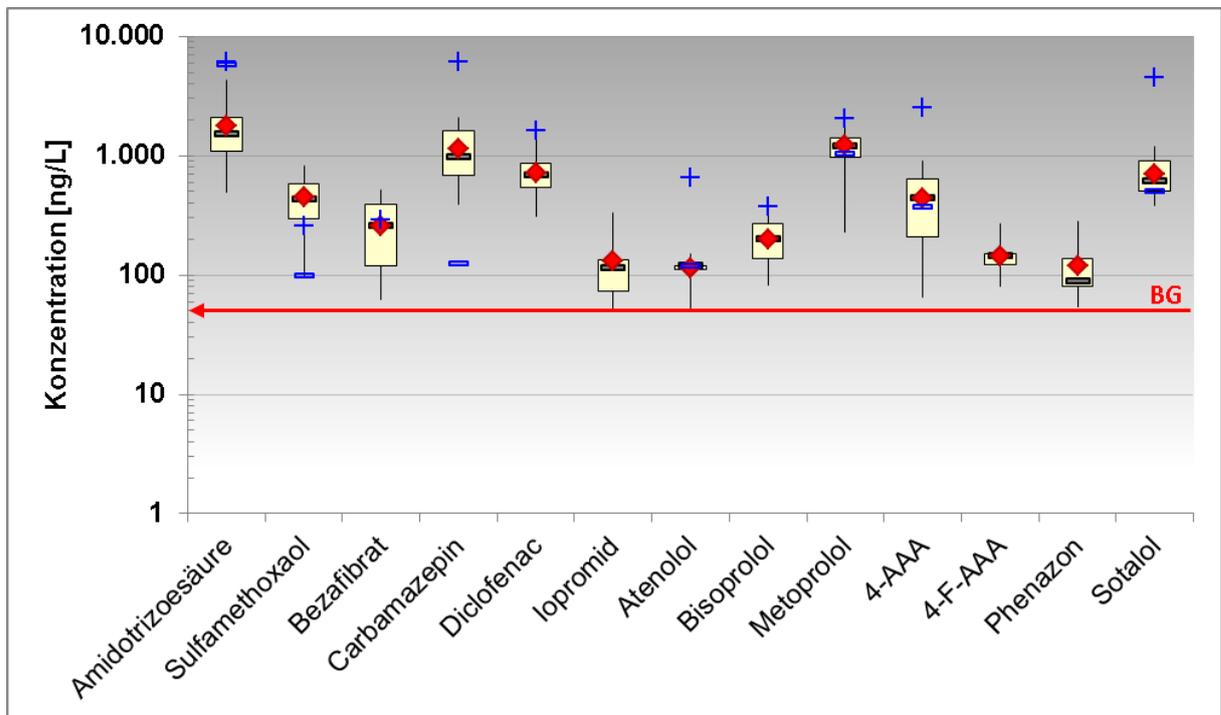


Abbildung 9: Regelmäßig bestimmte Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der Kläranlage Langen; BG = Bestimmungsgrenze = 50 ng/L

4.3. Betriebstechnische Aspekte

4.3.1. Aktivkohlefilter

Auswirkung der vorgeschalteten Membranfiltration auf den Filterbetrieb

Aufgrund der Belastung durch Feststoffe und/oder biologischen Bewuchs wurden die GAK-Filter regelmäßig rückgespült. Die Rückspülung erfolgte - um eine Vermischung beladener mit unbeladenen Kornaktivkohleschichten zu vermeiden - mit Trinkwasser. Die Rückspülung wurde bei einem Überstaudruck von etwa 200 mbar manuell durchgeführt. In einzelnen Fällen bzw. nach Erschöpfung einer Filtersäule wurde zusätzlich Luft zu Hilfe genommen. Die Rückspülung erfolgte nach keinem festgelegten Spülprogramm.

Durch die Rückspülung aber auch sonstige Arbeiten (z.B. Reparaturarbeiten) wurde die Brutto-Standzeit der GAK-Filter verringert. Die Stillstandzeiten wurden protokolliert und mit der Brutto-Standzeit ins Verhältnis gesetzt (=spezifische Stillstandzeit). Die nachfolgenden Werte haben somit einen qualitativen Charakter. Die Netto-Standzeit ergab sich aus der Differenz von Brutto-Standzeit und der absoluten Stillstandzeit.

Im Rahmen der Auswertung wurden die Stillstandzeiten durch den Faktor „spezifische Stillstandzeit“ für sämtliche Filterparameter und Filterbetriebsdaten berücksichtigt.

In Tabelle 19 sind die Stand- bzw. Stillstandzeiten der untersuchten GAK-Filter aufgeführt. Herausragend ist die hohe spezifische Stillstandzeit des dem Kläranlagenablauf nachgeschalteten GAK-Filters GAK-Filter 1 (7,5 d respektive 58 min/d) im Vergleich zu allen anderen untersuchten, der technischen Membranfiltrationsanlage nachgeschalteten, GAK-Filtern.

Die feststoffinduzierten Stillstandzeiten der untersuchten GAK-Filter werden in Tabelle 20 dargestellt. Unter feststoffinduzierte Stillstandzeit fallen das Rückspülen und die Reinigung von Rohrleitungen und Armaturen bzw. Vorfiltern (nur GAK-Filter 1). GAK-Filter 1 zeigte hier die höchsten Stillstandzeiten von 7,0 d respektive 54 min/d.

In Tabelle 21 werden die feststoffinduzierten, auf eine Brutto-Standzeit von 188 d normierten Stillstandzeiten der parallel gestarteten GAK-Filter GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2 verglichen. Mit einer spezifischen Stillstandzeit von 54 min/d für GAK-Filter 1 zu einer spezifischen Stillstandzeit von 6 min/d für GAK-Filter 2, kann ein klarer Vorteil einer vorgeschalteten Feststoffentnahme auf den Betrieb eines GAK-Filters verdeutlicht werden.

Zur Entscheidung für eine vorgeschaltete Feststoffentnahme sind im Allgemeinen die kläranlagenspezifischen Rahmenbedingungen (z.B. Leistung der Nachklärung) zu prüfen.

Tabelle 19: Stand- und Stillstandzeiten der betrachteten GAK-Filter

Filter	Standzeit (brutto) [d]	spez. Stillstandzeit [min/d]	absolute Stillstandzeit [d]	Standzeit (netto) [d]
GAK-Filter 1	188	58	7,5	180
GAK-Filter 2	545	19	7,3	538
GAK-Filter 3	273	5	1,0	272
GAK-Filter 4	273	9	1,6	271

Tabelle 20: Feststoffinduzierte Stand- und Stillstandzeiten der betrachteten GAK-Filter

Filter	Standzeit (brutto) [d]	spez. Stillstandzeit [min/d]	absolute Stillstandzeit [d]	Standzeit (netto) [d]
GAK-Filter 1	188	54	7,0	181
GAK-Filter 2	545	8	3,0	542
GAK-Filter 3	273	4	0,7	272
GAK-Filter 4	273	8	1,5	271

Tabelle 21: Vergleich feststoffinduzierter Stand- und Stillstandzeiten von GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2

Filter	Standzeit (brutto) [d]	spez. Stillstandzeit [min/d]	absolute Stillstandzeit [d]	Standzeit (netto) [d]
GAK-Filter 1	188	54	7,0	181
GAK-Filter 2	188	6	0,8	187

Aktivkohleverluste

Durch Rückspülung und technische Maßnahmen wurde Kornaktivkohle aus den GAK-Filtern eingebüßt. Der Verlust konnte zeitlich nicht gefasst werden. Bei der Darstellung der Ergebnisse wurden die Aktivkohleverluste nicht. Für die Diskussion bzw. Einordnung der Messergebnisse ist diese Tatsache zu beachten.

Der Verlust wurde über die gemessene reduzierte Schütthöhe und die ermittelten Koranaktivkohledaten (vgl. Tabelle 8) berechnet. Für GAK-Filter 1, GAK-Filter 2 und GAK-Filter 4 wurde der Verlust auf 4 %, 8 % und 2 % respektive 0,72 kg, 1,58 kg und 0,16 kg oder 0,02 m³, 0,0035 m³ und 0,0003 m³ quantifiziert. Bei GAK-Filter 3 lag kein messbarer Verlust vor.

In Tabelle 23 werden die zur Auswertung verwendeten und nach Abschluss der Untersuchungen vorliegenden Filterparameter und Betriebskenndaten aufgeführt.

Tabelle 22: Über die gesamte Filterlaufzeit quantifizierte Aktivkohleverluste

Filter	Anteil [%]	Höhe [m]	Volumen [m ³]	Masse [kg]
GAK-Filter 1	4	0,01	0,002	0,72
GAK-Filter 2	8	0,21	0,0035	1,58
GAK-Filter 3	0	0,00	-	-
GAK-Filter 4	2	0,02	0,0003	0,16

Tabelle 23: Gegenüberstellung berücksichtigter und abschließend ermittelte Filterparameter und Betriebskenndaten

Filter	t _A [min]	t _A [*] [min]	V _{Sp} [m ³ /kg]	V _{Sp} [*] [m ³ /kg]
GAK-Filter 1	24,9	24,0	22,9	23,8
GAK-Filter 2	25,4	23,3	66,9	72,9
GAK-Filter 3	12,5	12,5	64,7	64,7
GAK-Filter 4	8,3	8,2	97,0	98,5

Filter	BV [m ³ /m ³]	BV [*] [m ³ /m ³]	u _{PAK} [mg/L]	u _{PAK} [*] [mg/L]
GAK-Filter 1	10.440	10.843	43,7	42,1
GAK-Filter 2	30.524	33.255	14,9	13,7
GAK-Filter 3	31.394	31.394	15,4	15,4
GAK-Filter 4	47.029	47.785	10,3	10,1

Bemerkung: * = abschließend ermittelter Parameter

4.3.2. Kontaktverfahren

Pulveraktivkohledosis

Die Pulveraktivkohledosis wurde rechnerisch über den Verbrauch an der Pulveraktivkohlesuspension und das zugeführte Abwasservolumen (Summe aus Permeat- und PAK-Abschlammvolumenstrom) ermittelt. Die Dosierung lag über die gesamte Versuchslaufzeit gemittelt bei $5,13 \pm 0,34$ mg/L.

Betriebsstabilität

In Abbildung 10 werden der Verlauf des Transmembrandruckes (TMP) und der Permeabilität für den Zeitraum bei einer Aktivkohleverweilzeit von 12 h exemplarisch für das Verhalten der labortechnischen Membranfiltrationsanlage dargestellt. Bei den Werten handelt es sich für den TMP um Stichproben, die mehrmals täglich unabhängig vom Filtrationszyklus manuell aufgenommen wurden. Diese Werte schwanken somit ausgehend vom TMP von einem Minimalwert, direkt nach einem Rückspülvorgang, und dem Maximalwert, kurz vor Ende des Filtrationszykluses.

Ausgehend von einem geringen TMP wurde innerhalb kurzer Zeitintervalle trotz mechanischer Rückspülvorgänge ein starker Anstieg des TMPs beobachtet. Bei diesem Beispiel stieg der TMP innerhalb von 14 Tagen von 0,2 bar auf etwa 2 bar. Entsprechend der Druckzunahme verhielt sich die Permeabilität umgekehrt proportional.

Aufgrund des hohen TMPs fiel die Technikumsmembranfiltrationsanlage regelmäßig in den Stand-By-Modus. Als Gegenmaßnahmen wurden i.d.R. mehrere luftgestützte und konventionelle Rückspülungen durchgeführt. Oft zeigte diese Maßnahme keine oder eine kurze Wirkung. Mangels Verbesserung erfolgten chemische Reinigungen. Die chemischen Reinigungen führten i.d.R. nur zu einer kurzfristigen Verbesserung. Aufgrund der zu erwartenden negativen Betriebsverhältnisse für höhere PAK-Dosierungen (=Feststoffkonzentrationen) wurden die

Versuche nach Erprobung einer Aktivkohleverweilzeit von 48 h nach Beratung aller Beteiligten eingestellt.

Im Zeitraum vom März bis Juni 2012 durchgeführte alternative Versuche mit einer Cross-Flow betriebenen Membranfiltrationsanlage der Firma Pall im Labormaßstab konnten zu keinen neuen Erkenntnisse bzgl. der geeigneten Abtrennvorrichtung für diese Verfahrenskonfiguration beitragen.

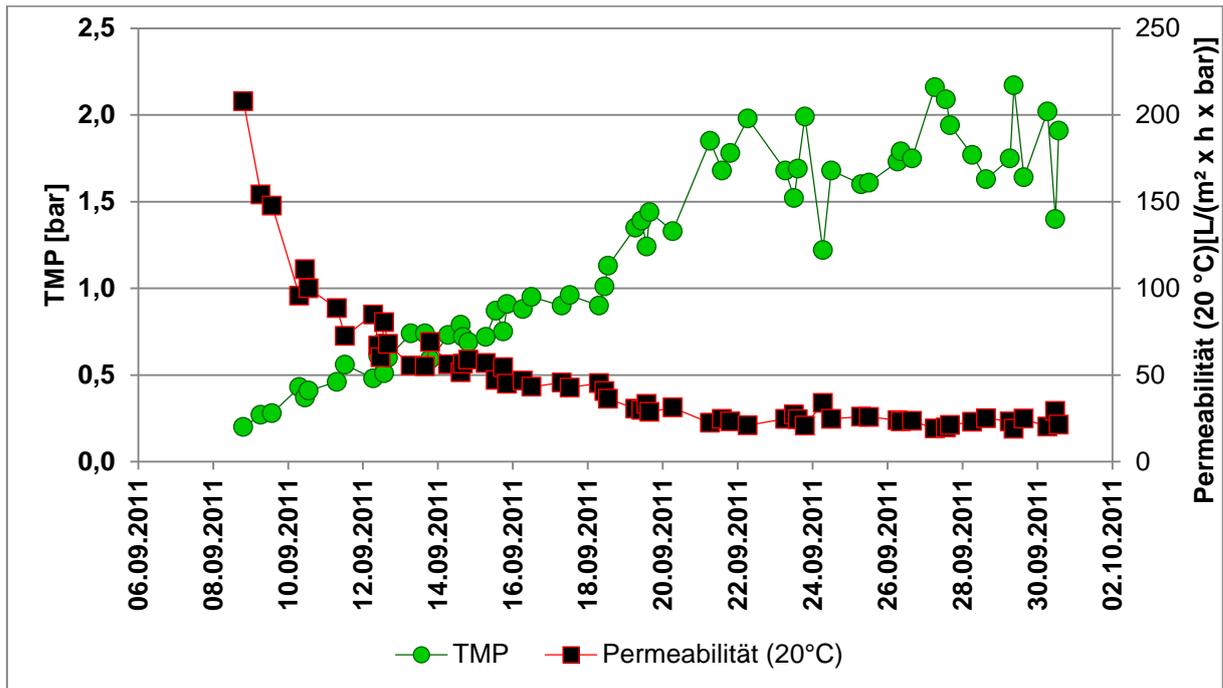


Abbildung 10: Verlauf des TMP- und Permeabilität bei der Erprobung einer Aktivkohleverweilzeit von 12 h

4.4. Entfernung von Humanpharmazeutikawirkstoffen

4.4.1. Technische Membranfiltrationsanlage

Im gesamten Untersuchungszeitraum wurden im Ablauf der technischen Membranfiltrationsanlage 59 Analysen durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten im Zeitraum vom 19.07.2011 bis zum 07.01.2013. Die stoffspezifische Bestimmungshäufigkeit wird Tabelle 24 dargestellt. Im Vergleich zum Kläranlagenablauf wurden im Ablauf der technischen Membranfiltrationsanlage dieselben Humanpharmazeutikawirkstoffe bestimmt (vgl. Tabelle 18 mit Tabelle 24). Wie bereits in Abschnitt 0 („Voruntersuchungen“) erläutert, war dies aufgrund der technischen Gegebenheiten zu erwarten.

Tabelle 24: Bestimmungshäufigkeiten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der technischen Membranfiltrationsanlage; sortiert nach der Häufigkeit

Lf.Nr.	Stoff	Stoffgruppe	n _{≥BG}
1.	Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel	59
2.	Carbamazepin	Antiepileptika	59
3.	Diclofenac	Schmerzmittel	59
4.	Metoprolol	Betablocker	59
5.	Sotalol	Betablocker	59
6.	4-AAA	Metabolite	59
7.	Bisoprolol	Betablocker	59
8.	Atenolol	Betablocker	58
9.	Sulfamethoxazol	Antibiotika	58
10.	Bezafibrat	Lipidsenker	57
11.	4-FAA	Metabolite	39
12.	Iopromid	Röntgenkontrastmittel	31
13.	Phenazon	Schmerzmittel	28
14.	Ibuprofen	Entzündungshemmer	1
15.	Betaxolol	Betablocker	0
16.	Clenbuterol	Bronchospasmolytika	0
17.	Cyclophosphamid	Zytostatika	0
18.	Dimethylaminophenazon	Metabolite	0
19.	Ifosfamid	Zytostatika	0
20.	Paracetamol	Schmerzmittel	0
21.	Pindolol	Betablocker	0
22.	Prophyphenazon	Metabolite	0
23.	Propranolol	Betablocker	0
24.	Salbutamol	Sympathomimetika	0
25.	Simvastatin	Lipidsenker	0
26.	Terbutalin	Sympathomimetika	0

Bemerkung: Bestimmungsgrenze = 50 ng/L

In Abbildung 11 werden die mittleren Konzentrationen sowie Standardabweichungen der 13 regelmäßig im kommunalen Kläranlagenablauf (KKA) und im Ablauf der nachgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (KKA-MF) bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffe dargestellt. Zu berücksichtigen ist die unterschiedliche Datendichte beider Probenahmestellen ($n_{KKA} = 25$, $n_{KKA-MF} = 59$). Eine Tabelle der mittleren Konzentrationen sowie Standardabweichungen ist im Anhang zu finden (S. A1).

Für die dargestellten Humanpharmazeutikawirkstoffe ist kein deutlicher Einfluss der technischen Membranfiltrationsanlage festzustellen. In Anbetracht der Standardabweichung und möglicher Retransformationseffekte sind die prozentualen stoffbezogenen Verminderungen, welche sich zwischen 22 % (*Carbamazepin*) und -112 % (*4-FAA*) bewegen, zu vernachlässi-

gen. Eine Entfernung kann aufgrund der technischen Gegebenheiten nur durch die Entfernung von an Partikel sorbierter Stoffe erfolgen.

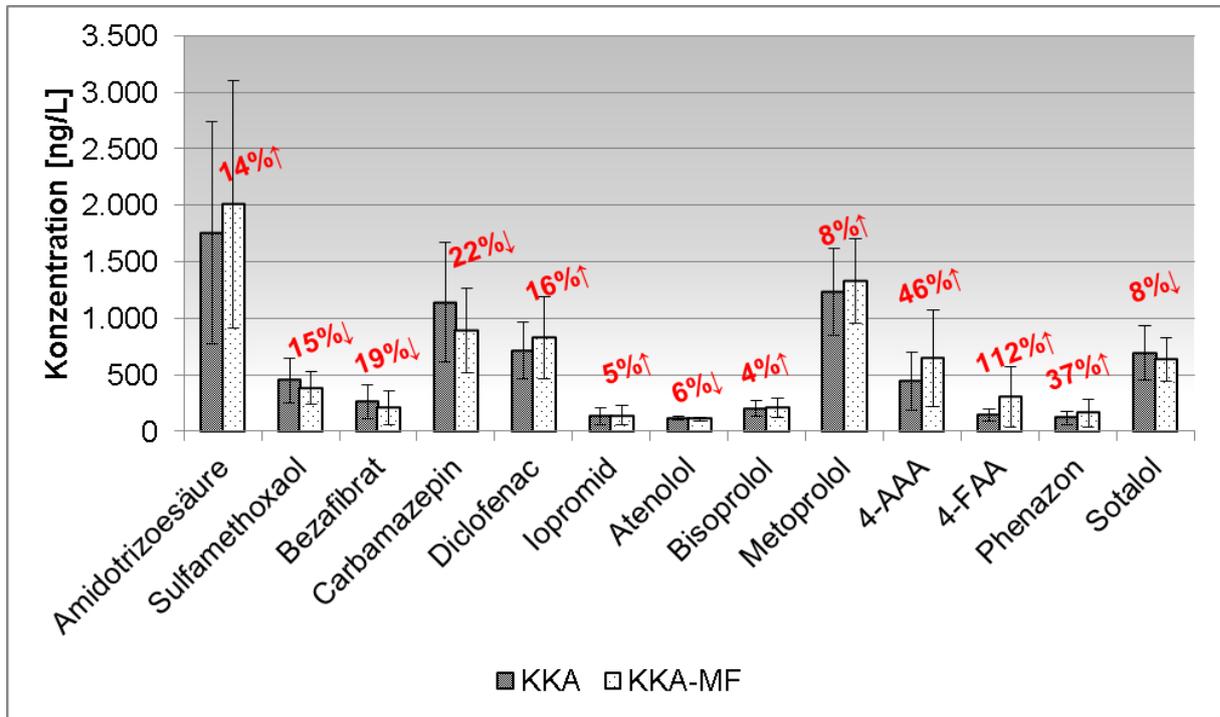


Abbildung 11: Vergleich mittlerer Konzentrationen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe im kommunalen Kläranlagenablauf (KKA) und im Ablauf der nachgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (KKA-MF)

4.4.2. Aktivkohlefilter

Prinzipielles Reduktionsverhalten

Zur besseren Einordnung der nachfolgenden Ergebnisse werden wichtige Betriebskennndaten der untersuchten GAK-Filter nachfolgend ergänzend zu den in Tabelle 15 dargestellten Parametern tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 25).

Tabelle 25: Zusammenstellung bedeutsamer Betriebsdaten der untersuchten GAK-Filter

Aktivkohlefilter	v_F [m/h]	t_A [min]	BV [m ³ /m ³]	V_{Sp} [m ³ /kg]	u_{AK} [mg/L]
GAK-Filter 1	6,2	24,9	10.440	22,9	43,7
GAK-Filter 2	6,0	25,4	30.524	66,9	14,9
GAK-Filter 3	6,1	12,5	31.394	64,7	15,4
GAK-Filter 4	9,1	8,3	47.029	97,0	10,3

In Abbildung 12 sind die sind die mittleren Konzentrationen der regelmäßig bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der untersuchten GAK-Filter dargestellt. Für das

Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* wurde aufgrund des starken Konzentrationsunterschiedes eine separate Darstellungsweise gewählt (Abbildung 13). Zusätzlich sind in den Abbildungen die mittleren Konzentrationen im Zulauf der GAK-Filter, d.h. im Ablauf des kommunalen Kläranlage (KKA) Langen und der nachgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (KKA-MF), aufgeführt. Der KKA ist allein für GAK-Filter 1 maßgeblich. KKA-MF bezieht sich auf GAK-Filter 2, GAK-Filter 3 und GAK-Filter 4 (vgl. Verfahrensschema, Abbildung 4). In Tabelle 26 und Tabelle 27 werden die aus den mittleren Konzentrationen berechneten Reduktionsleistungen aufgeführt.

Über die jeweiligen Filterlaufzeiten bzw. durchgesetzten Volumina kann eine breite Palette an Humanpharmazeutikawirkstoffen reduziert werden:

- Ein geringer Rückhalt wurde für die Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* (6-30 %) und *Iopromid* (13-33 %) festgestellt. Die schlechte Adsorbierbarkeit von Röntgenkontrastmittel ist bekannt [vgl. z.B. *Abegglen & Siegrist*, 2012].
- Ein mäßiges Reduktionsvermögen (30- < 80 %) lag für das Antibiotikum *Sulfamethoxazol* (31-75 %).
- Ein Rückhalt von ≥ 80 % konnte für 5 Stoffe, *Carbamazepin*, *Diclofenac*, *Atenolol*, *Metoprolol* und *Sotalol* ermittelt werden.

Der Betablocker *Bisoprolol*, die Metaboliten *4-AAA* und *4-FAA*, der Lipidsenker *Bezafibrat* und das Schmerzmittel *Phenazon* wurden je nach Aktivkohlesorte und Filtrationsparameter unterschiedliche zurückgehalten. Tabelle 26 und Tabelle 27 verdeutlichen die Unterschiede und zeigen, dass *Bisoprolol* im Allgemeinen von der Aktivkohle *Hydraffin XC30*, *Phenazon* hingegen von den mit der Aktivkohle *NRS CARBON GA 0,5-2,5* besser zurückgehalten werden.

Die mittlere Konzentration im Zulauf der Filter von ca. 500-1.000 ng/L konnte insbesondere für die Stoffe *Carbamazepin*, *Diclofenac*, *Metoprolol*, *4-AAA* und *Sotalol* auf mittlere Konzentrationen von ≤ 200 ng/L gesenkt werden.

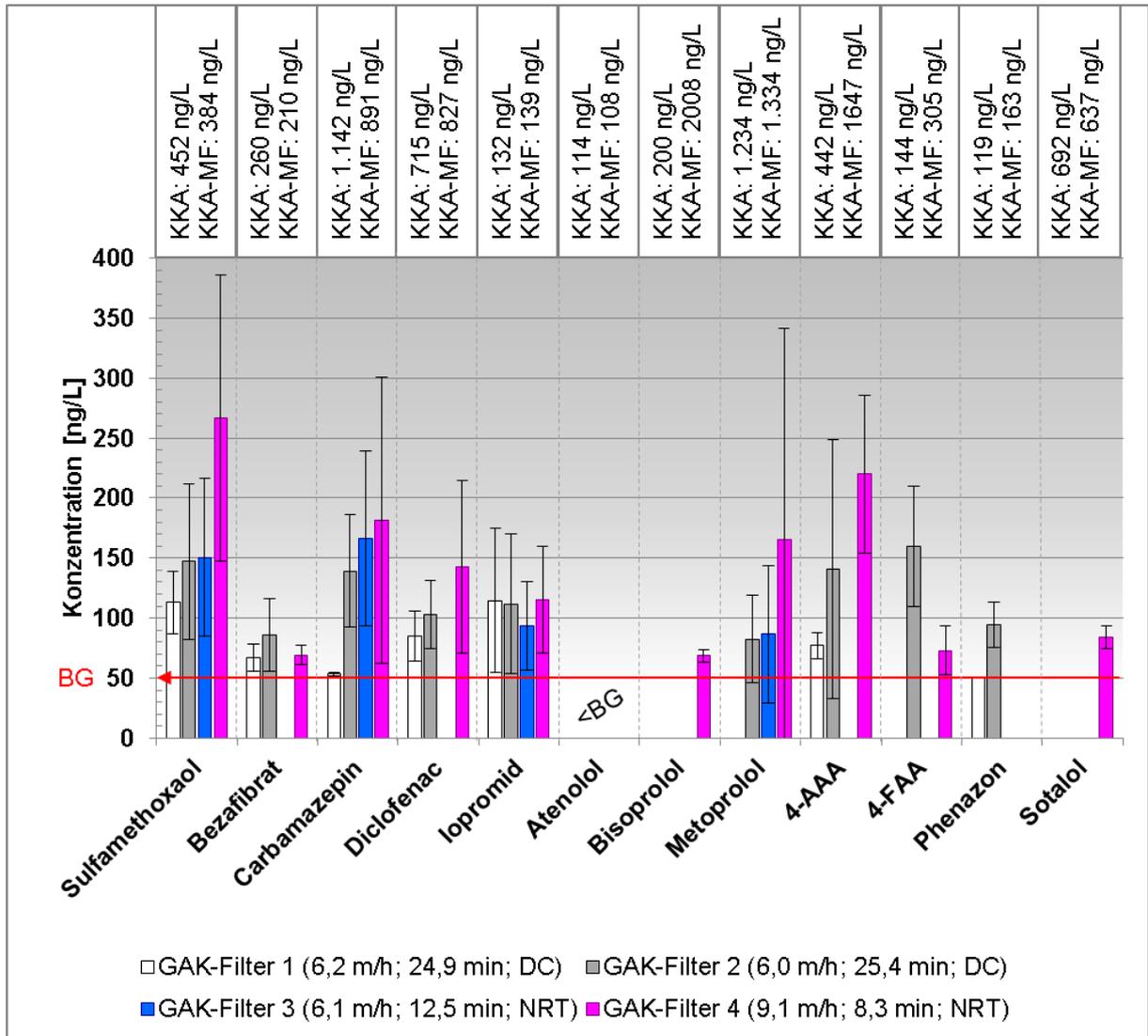


Abbildung 12: Mittlere Konzentration im Ablauf der untersuchten GAK-Filter im Gesamtzeitraum; (KKA: Kommunalen Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunalen Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydraffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5; BG: Bestimmungsgrenze)

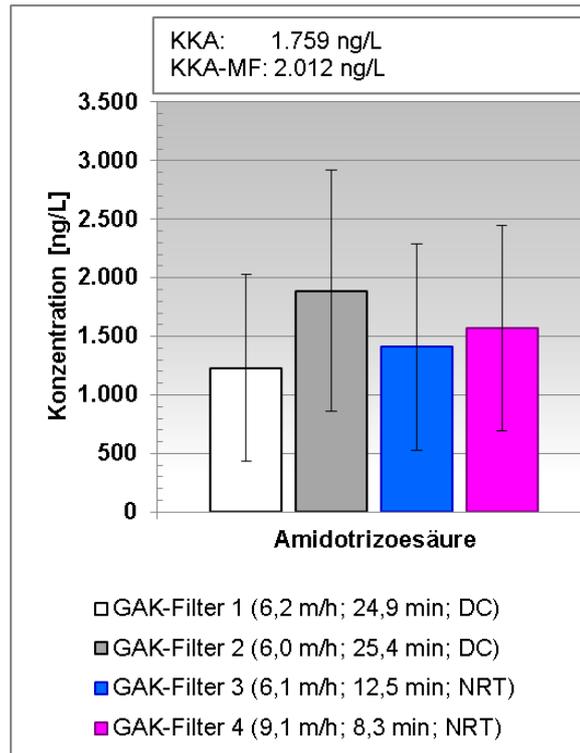


Abbildung 13: Mittlere Konzentration des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Ablauf der untersuchten GAK-Filter im Gesamtzeitraum (KKA: Kommunalen Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunalen Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5)

Tabelle 26: Rückhaltvermögen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe durch untersuchte Aktivkohlefilter im filterspezifischen Gesamtuntersuchungszeitraum

Filter	Stoff	Amidotrizoesäure	Sulfamethoxal	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Iopromid	Atenolol
GAK-Filter 1		30%	75%	74%	95%	88%	13%	100%
GAK-Filter 2		6%	62%	59%	84%	88%	20%	100%
GAK-Filter 3		30%	61%	100%	81%	100%	33%	100%
GAK-Filter 4		22%	31%	67%	80%	83%	17%	100%

Tabelle 27: Fortsetzung Rückhaltevermögen regelmäßig bestimmter Humanpharmazeutikawirkstoffe durch untersuchte Aktivkohlefilter im filterspezifischen Gesamtuntersuchungszeitraum

Filter	Stoff	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	4-FAA	Phenazon	Sotalol
GAK-Filter 1		100%	100%	83%	100%	57%	100%
GAK-Filter 2		100%	94%	78%	47%	42%	100%
GAK-Filter 3		28%	93%	100%	100%	100%	100%
GAK-Filter 4		67%	88%	66%	76%	100%	87%

Einfluss gewählter Betriebsparameter

Um den Einfluss der gewählten Betriebsparameter zu ermitteln wurde das Durchbruchverhalten der regelmäßig bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffe für die unterschiedlich konfigurierten und betriebenen GAK-Filter nach je etwa 1.000 behandelten Bettvolumina (BV), 10.000 BV, 20.000 BV und 30.000 BV betrachtet. Für GAK-Filter 1 stand aus Gründen des Filterbetriebs (vgl. Abschnitt 4.3.1) ein Betrachtungszeitraum von 10.000 BV zur Verfügung. Das Durchbruchverhalten wird über die in Abbildung 14 und Abbildung 15 dargestellten mittleren Konzentrationen im Ablauf der untersuchten GAK-Filter diskutiert. Im Anhang sind auf die relative Konzentration bezogene Durchbruchkurven dargestellt (siehe S. A10-A11).

Zur Diskussion des Detailaspektes „Kornaktivkohle“ wird das in Abbildung 16 dargestellte Durchbruchverhalten von GAK-Filter 3 und der ersten Filtersäule des GAK-Filters 2, nachfolgend GAK-Filter 2, 1/2 genannt, gesondert verglichen. Im Anhang finden sich ein auf die relativen Konzentration bezogenes Durchbruchverhalten (siehe S. A 12-A13) sowie stoffspezifische Reduktionsvermögen und mittlere Ablaufkonzentrationen (siehe S. A 14-A15).

a) Einfluss der vorgeschalteten Membranfiltrationsanlagen auf die Entfernung von Humanpharmazeutikawirkstoffen

Wie in den Abschnitten 4.1 („Voruntersuchung“) und 4.4.1 („Technische Membranfiltrationsanlage“) gezeigt wurde, konnte kein deutlicher Einfluss auf die Entnahme der betrachteten Humanpharmazeutikawirkstoffen durch die eingesetzten Membranfiltrationsanlage beobachtet werden.

Durch den Vergleich zwischen den gleich ausgestatteten und betriebenen GAK-Filtern GAK-Filter 1 (GAK-Filter dem KKA nachgeschaltet) und GAK-Filter 2 (GAK-Filter dem membranfiltrierten KKA nachgeschaltet) lässt sich der Einfluss der Membranfiltrationsanlage auf die Entfernung der betrachteten Humanpharmazeutikawirkstoffe ableiten. Nach 1.000 BV und 10.000 BV wurde kein deutlicher Einfluss bzgl. des Durch-

bruchsverhaltens festgestellt. Einzig das Antiepileptikum *Carbamazepin* konnte im Gegensatz zu GAK-Filter 2 im Ablauf von GAK-Filter 1 ermittelt werden. Bei generauerer Betrachtung handelte es sich bei diesem Fall um einen Messwert in einer Höhe von 52 ng/L. In Anbetracht der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L und analytischer Unsicherheiten ist das Ergebnis als nicht signifikant anzusehen.

b) Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Entfernung von Humanpharmazeutikawirkstoffen

Über den Vergleich von GAK-Filter 3 und GAK-Filter 4 (beide dem membranfiltrierten KKA nachgeschaltet, gleiche Kornaktivkohlen, unterschiedliche Filtergeschwindigkeiten) kann der prinzipielle Einfluss der Filtergeschwindigkeit beobachtet werden. Aufgrund des gleichen Festbettvolumens wurde mit der Erhöhung bzw. Verringerung der Filtergeschwindigkeit die theoretische Kontaktzeit mit dem Filterbett verringert bzw. erhöht. Durch diese zusätzliche Variable sind direkte Aussagen zur Filtergeschwindigkeit nicht möglich. Durch die gewählte Darstellungsweise (→ gleiche BV) kann der Einfluss der Kontaktzeiterhöhung/-verringern durch die Filtergeschwindigkeit beobachtet werden. Durch die Verringerung der Kontaktzeit wird das Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes verkürzt [vgl. *Sonthheimer, et al., 1985*]

Prinzipiell führt eine höhere Filtergeschwindigkeit respektive niedrigere theoretische Kontaktzeit (GAK-Filter 4) zu einem früheren Durchbruch (vgl. *Amidotrizoesäure*, *4-FAA* und *Diclofenac*) und höheren stoffspezifischen Konzentrationen der betrachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf des GAK-Filters (z.B. *Sulfamethoxazol* und *4-AAA*).

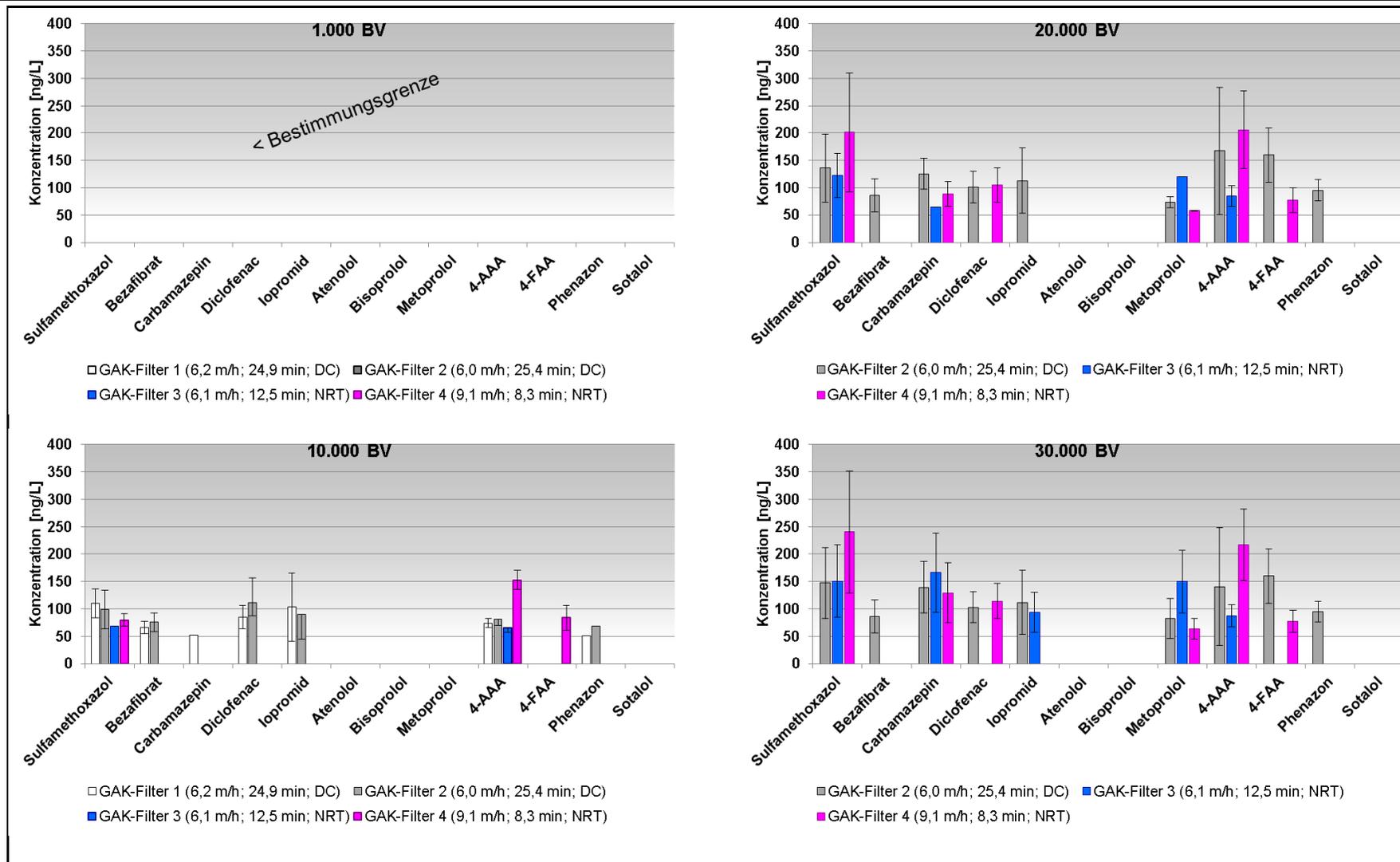


Abbildung 14: Vergleich der Ablaufkonzentrationen regelmäßig beobachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der untersuchten GAK-Filter (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)

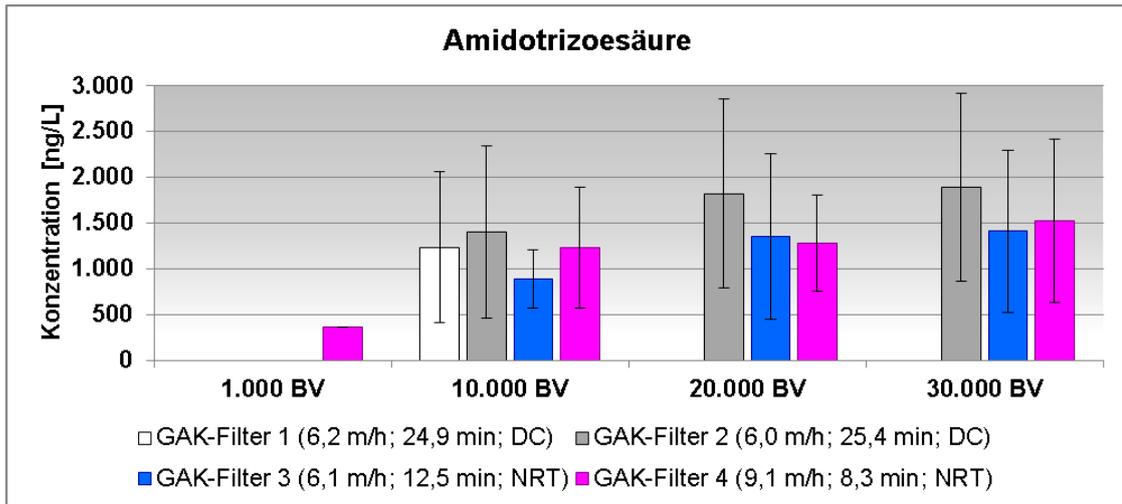


Abbildung 15: Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Ablauf der untersuchten GAK-Filter (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)

c) Einfluss unterschiedlicher Kornaktivkohlen bei gleichem Abwassertyp und gleichen Filtrationsparametern auf den Rückhalt von Humanpharmazeutikwirkstoffen

Anhand des Vergleichs von GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3 lässt sich der Einfluss der gewählten Kornaktivkohlen qualitativ beurteilen. Die Betriebsdaten von GAK-Filter 2, 1/2 werden ergänzend und mit GAK-Filter 3 vergleichend in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Betriebskenndaten im untersuchten Zeitraum für GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3

Filter	v_F [m/h]	t_A [min]	BV_{gesamt} [m ³ /m ³]	Aktivkohle
GAK-Filter 2, 1/2	6,0	12,7	61.050	Hydriffin XC30
GAK-Filter 3	6,1	12,5	31.394	NRS CARBON GA 0,5-2,5
Filter	$V_{sp.}$ [m ³ /kg]		u_{AK} [mg/L]	
GAK-Filter 2, 1/2	133,9		7,5	
GAK-Filter 3	64,7		10,3	

Das Durchbruchverhalten wird analog zu oben diskutiert. Berücksichtigt werden behandelte Bettvolumina (BV) von je etwa 10.000, 20.000 und 30.000 m³/m³. Aufgrund nicht erfolgter Probenahmen bei GAK-Filter 2, 1/2, kann das BV von 1.000 m³/m³

nicht verglichen werden. Zusätzlich werden die Konzentrationen über den Gesamtzeitraum (vgl. Tabelle 28) dargestellt (siehe Abbildung 16 und Abbildung 17).

Für die meisten Humanpharmazeutikawirkstoffe wurde scheinbar ein besserer Rückhalt durch das Reaktivat der Fa. Norit erzielt. Allerdings muss in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass nach Abschluss der Versuche ein Verlust der Donau Carbon Kohle von ca. 16 Gew.-% festgestellt wurde (vermutlich durch unsachgemäßes Rückspülen), so dass der Vergleich nicht belastbar ist. Die Untersuchungen sollten wiederholt werden.

Neuere Untersuchungen der Firma RheinEnergie Köln [*Keldenich, et al., o.A.*] sowie unveröffentlichte Untersuchungen der Firma Donau Carbon haben zudem gezeigt, dass reaktivierte Kornaktivkohlen (Reaktivat) abhängig von der Herkunft und der Häufigkeit der Reaktivierung gegenüber den adäquaten Frischkohlen eine deutlich höhere Reduktionsleistung bzgl. ausgewählter Mikroverunreinigungen aufweisen. Ein direkter Vergleich beider eingesetzter Kohlen scheint somit nicht möglich zu sein.

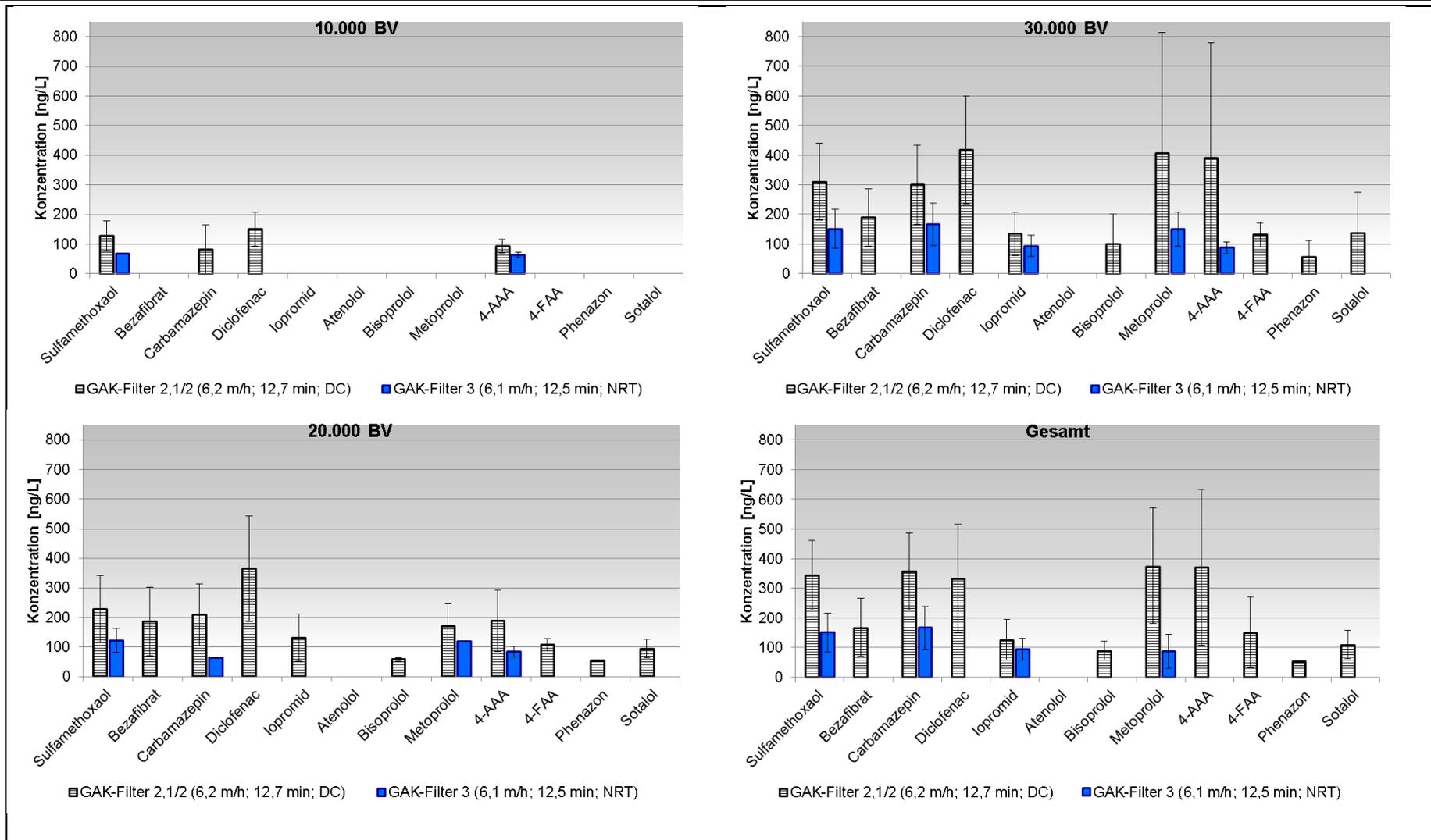


Abbildung 16: Vergleich der Ablaufkonzentrationen regelmäßig beobachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf der GAK-Filter GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3 (DC: Donau Carbon Hydriffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)

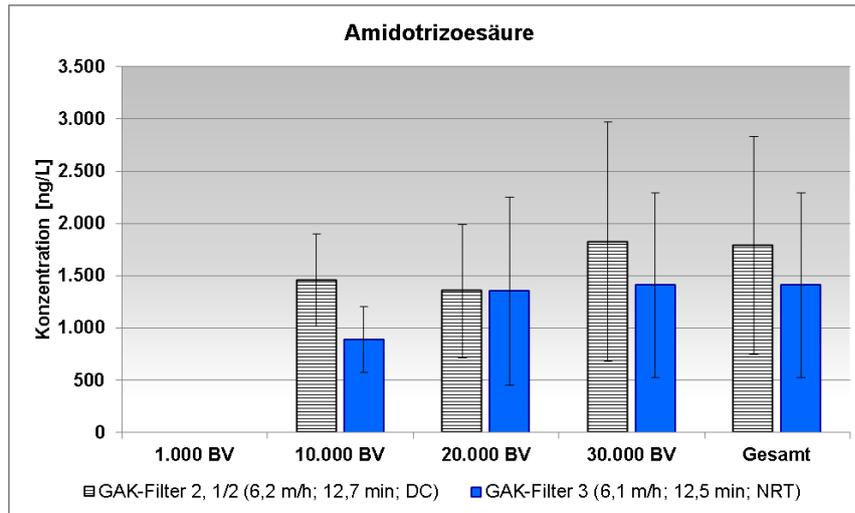


Abbildung 17: Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Ablauf der GAK-Filter GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3 (DC: Donau Carbon Hydrarffin XC30; NRT: Norit NRS CARBON GA 0,5-2,5)

4.4.3. Kontaktverfahren

In Tabelle 29 und Tabelle 30 werden die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zum Kontaktverfahren dargestellt. Im Rahmen der Untersuchung wurde eine PAK-Dosis von rd. 5 mg/L und Aktivkohleverweilzeiten (t_{PAK}) von 12 h, 24 h und 48 h erprobt. Die dargestellten Reduktionsvermögen beziehen sich auf mittlere Konzentrationen. Entsprechend den zuvor aufgeführten Aktivkohleverweilzeiten bildet sich der Mittelwert aus 5, 4 und 6 Analysenergebnissen. Die mittleren Konzentrationen des KKA korrespondieren. Die mittleren Konzentrationen sind im Anhang zu finden (S. A2). Die Stoffe *Iopromid*, *4-FAA* und *Phenazon* wurden in dem betrachteten Zeitraum nicht oder nur teilweise im Ablauf der KA Langen bestimmt. Eine Diskussion der Ergebnisse ist nicht möglich. Auf eine Darstellung wird verzichtet. Im Anhang sind die stoffspezifischen Konzentrationsverläufe zu finden (S. A3ff).

Die Entnahme der Humanpharmazeutikawirkstoffe ist stark stoffspezifisch und hängt maßgeblich von der stoffspezifischen Affinität zur Adsorption an Aktivkohle ab. Die Dosis von 5 mg/L und Aktivkohleverweilzeiten bis 48 h sind für eine Reduktion von $\geq 80\%$ für die meisten Humanpharmazeutikawirkstoffe nicht ausreichend. Bei der maximal erprobten Verweilzeit von 48 h werden die 5 Humanpharmazeutikawirkstoffe, respektive 50 % der betrachteten Stoffe, *Carbamazepin*, *Atenolol*, *Bisoprolol*, *Metoprolol* und *Sotalol* zu $\geq 80\%$ reduziert. Eine moderate Reduktion ($30\% \leq 80\%$) konnte für 4 Stoffe *Sulfamethoxazol*, *Bezafibrat*, *Diclofenac* und *4-AAA* beobachtet werden. Das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* konnte bei den erprobten Betriebseinstellungen nur schlecht (max. 9 %) reduziert werden.

Am Beispiel vom Antibiotikum *Sulfamethoxazol* oder den Betablockern *Metoprolol* und *Sotalol* hat sich gezeigt, dass sich eine höhere Aktivkohleverweilzeit bei gleicher PAK-Dosierung positiv auf die Reduktionsleistung auswirkt.

Tabelle 29: Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsvermögen des Kontaktverfahrens bei unterschiedlichen Aktivkohleverweilzeiten und einer PAK-Dosis von 5 mg/L.

Verweilzeit	Stoff	Amidotrizoessäure	Sulfamethoxazol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac
12 h		2%	30%	50%	74%	37%
24 h		-4%	36%	*)	71%	46%
48 h		9%	41%	67%	83%	39%

*) Im Zulauf unterhalb BG

Tabelle 30: Fortsetzung Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsvermögen des Kontaktverfahrens bei unterschiedlichen Aktivkohleverweilzeiten und einer PAK-Dosis von 5 mg/L.

Verweilzeit	Stoff	Atenolol	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	Sotalol
12 h		100%	100%	74%	9%	67%
24 h		100%	100%	90%	14%	76%
48 h		100%	100%	92%	38%	82%

4.5. Reduktion abwasserrelevanter Summenparameter

4.5.1. Aktivkohlefilter

Filtrierter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f)

In die Auswertung des Summenparameters CSB_f wurden je Messpunkt über 60 Messergebnisse berücksichtigt. Sämtliche Messergebnisse lagen auf oder über der Messbereichsgrenze (MBG) von 5 mg/L (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (CSB_f)

Zeitraum	KKA	KKA-MF	GAK-Filter 1	GAK-Filter 2	GAK-Filter 3	GAK-Filter 4
Gesamt	77	179	73	171	61	65
1.000 BV	-	-	7	5	0	1
10.000 BV	-	-	70	66	32	28
20.000 BV	-	-	-	141	57	48
30.000 BV	-	-	-	171	61	61

Bemerkung: KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter Membrananlagenfiltration

Die mittleren Konzentrationen im Ablauf der GAK-Filter werden in Abbildung 18 dargestellt. Über die Betriebszeit respektive das behandelte/durchgesetzte Abwasservolumen wird die Adsorptionskapazität vermindert. Der Rückhalt sinkt. Um dieser Tatsache zu berücksichtigen wurde der zeitliche Verlauf, ausgedrückt in behandelte Bettvolumina (BV), in die Darstellung aufgeführt. Zusätzlich sind Abbildung 18 die mittleren Ablaufkonzentrationen im kommunalen Kläranlagenablauf (KKA) und dem mit der technischen Membranfiltrationsanlage behandelten KKA (KKA-MF) inklusive Standardabweichungen sowie der Schwellenwert von 20 mg/L für den Parameter CSB gemäß Abwasserabgabegesetz (AbwAG) aufgeführt. Detailliertere Daten sind im Anhang zu finden (S. A6).

Die mittlere CSB_f-Konzentration im KKA lag bei $19,0 \pm 3,3$ mg/L, die im KKA-MF bei $19,0 \pm 3,8$ mg/L. Aufgrund der Entnahme des partikulären CSBs (CSB_p) sind die oben genannten Werten prinzipiell gleich. Der direkte Vergleich der mittleren CSB_f-Konzentration des KKA mit dem Schwellenwert der AbwAG ist aufgrund der Entnahme des CSB_p nicht zulässig. Durch die GAK-Filtration erfolgt zusätzlich eine Raumfiltration, sprich eine Entnahme des CSB_p. Der Vergleich der Ablaufkonzentrationen im Ablauf der GAK-Filter und der technischen Membranfiltrationsanlage mit dem Schwellenwert nach Abwasserabgabe ist möglich.

Im gesamten Zeitraum lag die CSB_f -Konzentration für jeden GAK-Filter unterhalb des Schwellenwertes von 20 mg/L zwischen 12,0 mg/L (GAK-Filter 3) und 13,7 mg/L (GAK-Filter 4). Das Reduktionsvermögen der GAK-Filter liegt zwischen rd. 28 % (GAK-Filter 4) und rd. 37 % (GAK-Filter 3). Die gewählten Betriebsparameter von GAK-Filter 3 scheinen sich bzgl. der CSB-Minderung am günstigsten zu verhalten.

Für jeden GAK-Filter ist eine typische Sättigungskurve zu erkennen (vgl. S. A6). Biologische Prozesse im Filter können nicht ausgeschlossen werden.

Eine alleinige nachgeschaltete Membranfiltration reicht nicht aus um den Schwellenwert sicher zu unterschreiten.

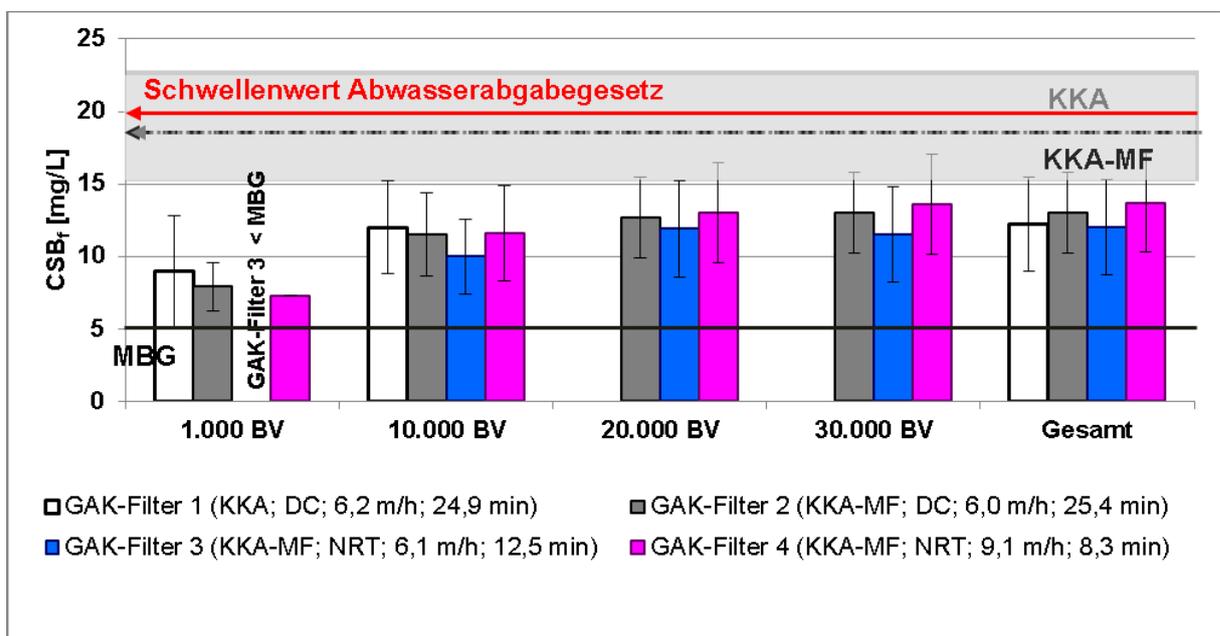


Abbildung 18: Vergleich der CSB_f -Konzentrationen im Ablauf der untersuchten GAK-Filter für unterschiedlich behandelte Bettvolumina (MBG: Messbereichsgrenze; KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydriffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5)

Gelöster Gesamtkohlenstoff (DOC)

In die Auswertung des Summenparameters DOC wurden je Messpunkt über 50 Messergebnisse berücksichtigt. Sämtliche Messergebnisse lagen auf bzw. über der Messbereichsgrenze (MBG) von 3 mg/L (siehe Tabelle 32). Aufgrund von analytischen Problemen wurden für GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2 Messerwerte bis 1.000 BV nicht berücksichtigt.

Tabelle 32: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (DOC)

Zeitraum	KKA	KKA-MF	GAK-Filter 1	GAK-Filter 2	GAK-Filter 3	GAK-Filter 4
Gesamt	68	168	54	156	51	58
1.000 BV	-	-	0 ^{*)}	0 ^{*)}	0	0
10.000 BV	-	-	51	52	23	19
20.000 BV	-	-	-	127	47	42
30.000 BV	-	-	-	156	51	54

Bemerkung: KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter technischer Membranfiltrationsanlage; ^{*)} Analysenfehler, Messwerte nicht berücksichtigt

Die mittleren Konzentrationen im Ablauf der GAK-Filter werden in Abbildung 19 dargestellt. Die Darstellungsweise entspricht der beim CSB_f. Dem Anhang sind detaillierte Daten beigelegt (siehe S. A6).

Im Zulauf der Aktivkohlefilter respektive Ablauf der KA bzw. der nachgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (KKA-MF) wurde ein mittlerer DOC von $6,7 \pm 1,6$ mg/L (KKA) und $6,6 \pm 1,7$ mg/L (KKA-MF) beobachtet. Analog zum CSB_f sind liegen die Messwerte auf einem gleichem Niveau. Über den gesamten Betriebszeitraum betrachtet lag die DOC-Konzentration im Ablauf der GAK-Filter zwischen 4,7 mg/L (GAK-Filter 1) und 5,1 mg/L (GAK-Filter 4). Hieraus resultiert ein Rückhalt von rd. 23 % (GAK-Filter 4) bis rd. 30 % (GAK-Filter 1).

Die gewählten Betriebsparameter von GAK-Filter 2 scheinen sich bzgl. der DOC-Minderung am günstigsten zu verhalten. Ein Sättigungsverlauf ist insgesamt früher zu beobachten. Das CSB_f und DOC Verhältnis im Ablauf der Filter liegt zwischen 2,55 und 2,69 (CSB_f: 12,0-13,7 mg/L; DOC: 4,7-5,1 mg/L). Diese Werte entsprechen etwa den Verhältnissen von CSB zu DOC von natürlicher Gewässer [vgl. z.B. *Sontheimer, et al.*, 1985].

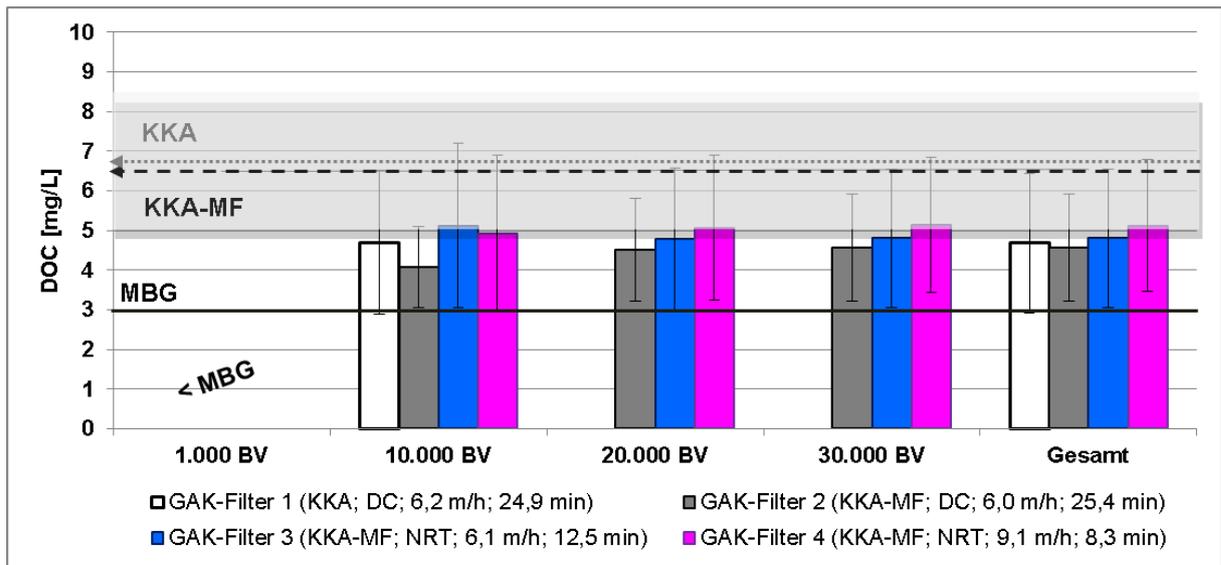


Abbildung 19: Vergleich der DOC-Konzentrationen im Ablauf der untersuchten GAK-Filter für unterschiedlich behandelte Bettvolumina (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteter halbtechnischer Membranfiltrationsanlage; DC: Donau Carbon, Hydrarffin XC30; NRT: Norit, NRS CARBON GA 0,5-2,5)

4.5.2. Kontaktverfahren

Filtrierter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f)

In die Auswertung des Summenparameters CSB_f wurden je Messpunkt über 7 Messergebnisse berücksichtigt. Sämtliche Messergebnisse lagen auf oder über der Messbereichsgrenze (MBG) von 5 mg/L (siehe Tabelle 33).

Tabelle 33: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (CSB_f)

Verweilzeit	KKA	KKA-PAK-MF
12 h	13	13
24 h	9	8
48 h	14	14

In Abbildung 20 werden die mittleren Konzentrationen des Parameters CSB_f im Zu- und Ablauf der Kontaktanlage (KKA bzw. KKA-PAK-MF) für die untersuchten Aktivkohleverweilzeiten von 12 h, 24 h und 48 h und einer PAK-Dosis von rd. 5 mg/L dargestellt. Die Mittelwerte wurden aus den korrespondierenden Zu- und Ablaufkonzentrationen gebildet. Zusätzlich sind das Reduktionsvermögen je Aktivkohleverweilzeit, der Schwellenwert des AbwAG und die Messbereichsgrenze aufgeführt. Dem Anhang sind detailliertere Daten beigelegt (siehe S. A8).

Wie in Abschnitt 4.5.1 erläutert sind Aussagen der Messwerte des KKAs bzgl. der Einhaltung des Schwellenwerts nicht zulässig. Aufgrund der im Kontaktverfahren innewohnenden Membranfiltrationsstufe sind für den Parameter CSB_f Aussagen möglich.

Mit dem Kontaktverfahren ist die Reduktion des CSB_f bei den erprobten Betriebsparametern prinzipiell möglich. Die PAK-Dosis von rd. 5 mg/L ist tendenziell nicht ausreichend um den CSB_f auch bei höheren CSB_f -Konzentrationen im KKA dauerhaft unter 20 mg/L zu senken. Der Anstieg des Reduktionsvermögens von 9 % bei einer Aktivkohleverweilzeit von 12 h auf 9,4 % bzw. 20,3 % bei Aktivkohleverweilzeiten von 24 h und 48 h, zeigt den Vorteil höherer Aktivkohleverweilzeiten auf die Entnahme von CSB_f .

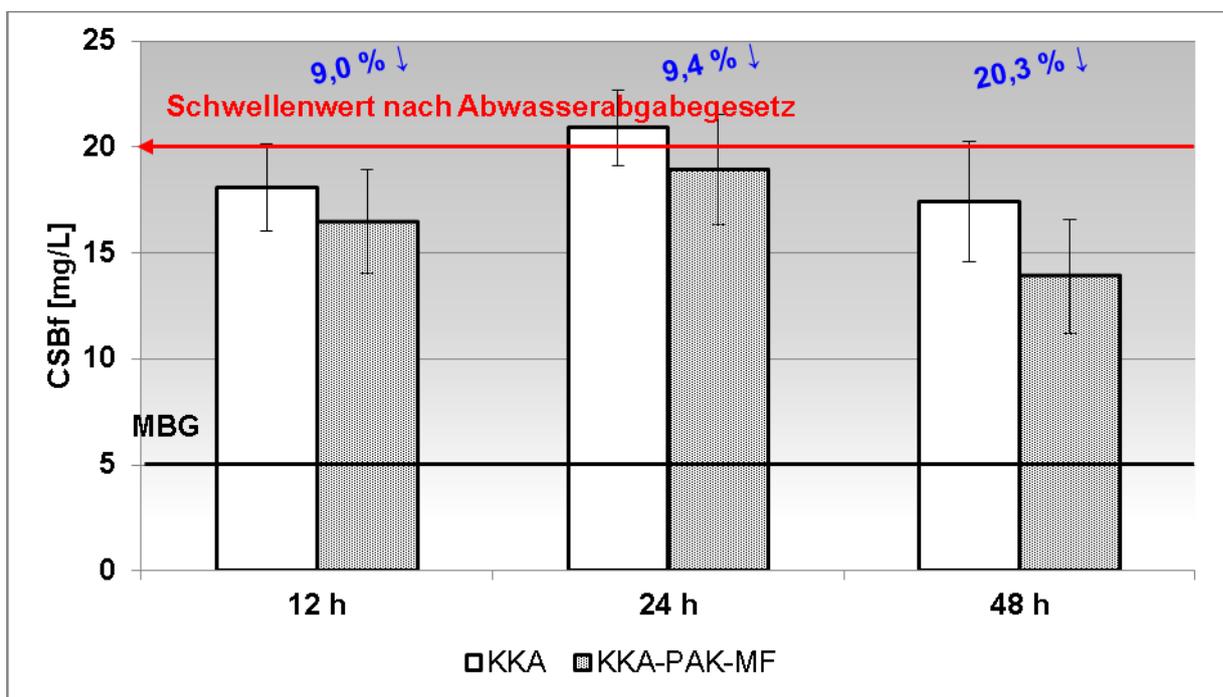


Abbildung 20: Vergleich der CSB_f -Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Kontaktverfahrens für unterschiedliche Aktivkohleverweilzeiten und eine Pulveraktivkohledosis von 5 mg/L (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-PAK-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteten Pulveraktivkohlekontaktverfahren und Membranfiltrationsanlage; MBG: Messbereichsgrenze)

Gelöster Gesamtkohlenstoff (DOC)

In die Auswertung des Summenparameters DOC wurden je Messpunkt min. 4 Messergebnisse berücksichtigt. Sämtliche Messergebnisse lagen auf oder über der Messbereichsgrenze (MBG) von 3 mg/L (siehe Tabelle 33).

Tabelle 34: Berücksichtigte Anzahl an Messwerten (DOC)

Verweilzeit	KKA	KKA-PAK-MF
12 h	13	13
24 h	4	4
48 h	15	15

Die mittleren Konzentrationen im Ablauf des Kontaktverfahrens bei den untersuchten Kontaktzeiten von 12 h, 24 h und 48 h und einer PAK-Dosis von rd. 5 mg/L werden in Abbildung 21 dargestellt. Die Darstellungsweise entspricht der beim CSB_f. Dem Anhang sind detaillierte Daten beigefügt (siehe S. A9).

Analog zum Parameter CSB_f ist eine Steigerung des Reduktionsmögens an DOC für höhere Aktivkohleverweilzeiten angezeigt. Bei einer Aktivkohleverweilzeit von 12 h betrug das Reduktionsvermögen 4,1 %. Bei Verdoppelung bzw. Vervierfachung der Aufenthaltszeit konnte das Reduktionsvermögen auf 11,5 % bzw. 22,4 % gesteigert werden.

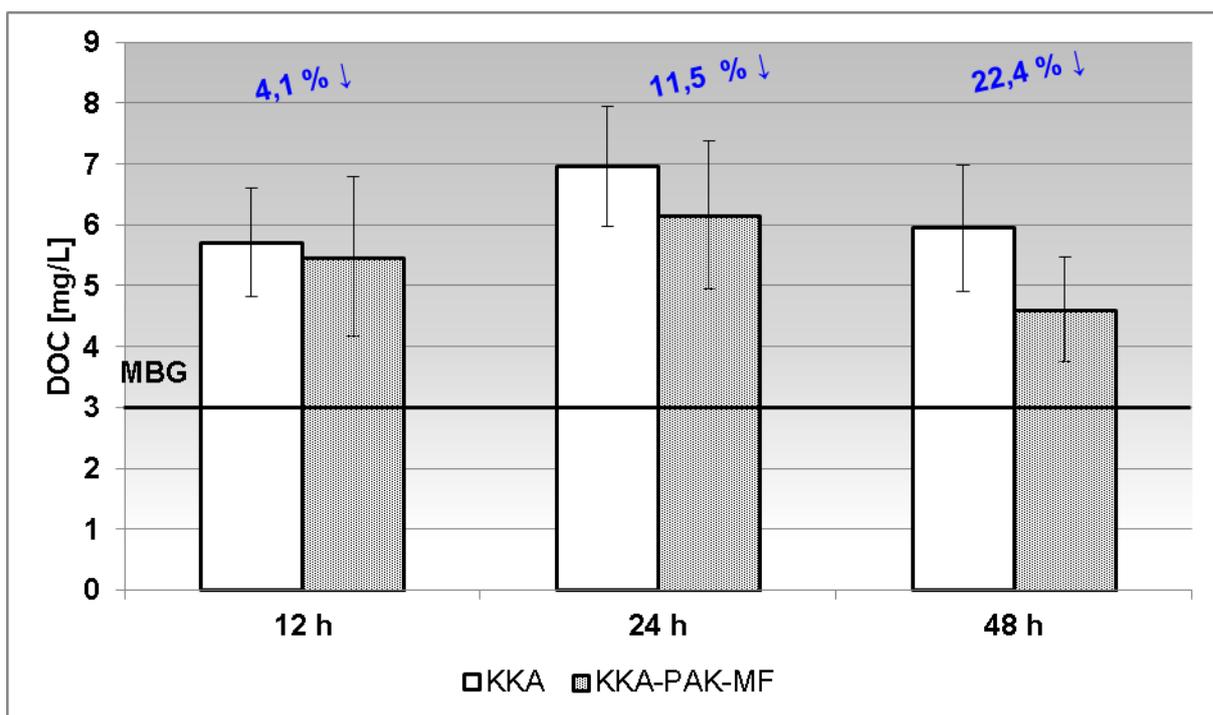


Abbildung 21: Vergleich der DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Kontaktverfahrens für unterschiedliche Aktivkohleverweilzeiten und eine Pulveraktivkohledosis von 5 mg/L (KKA: Kommunaler Kläranlagenablauf; KKA-PAK-MF: Kommunaler Kläranlagenablauf mit nachgeschalteten Pulveraktivkohlekontaktverfahren und Membranfiltrationsanlage; MBG: Messbereichsgrenze)

5. Schlussfolgerungen

Aus den Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Im Zu- und Ablauf der Kläranlage Langen können Mikroverunreinigungen nachgewiesen werden. Bei den untersuchten Stoffgruppen handelte es sich um Humanpharmazeutikawirkstoffe und endokrin wirksame Substanzen. Im Kläranlagenablauf lagen die Konzentrationen der untersuchten endokrin wirksamen Substanzen bis auf eine Ausnahme unterhalb der Bestimmungsgrenze. Im Kläranlagenablauf konnten 13 der 26 untersuchten Humanpharmazeutikawirkstoffe regelmäßig bestimmt werden. Die Konzentrationen im Zu- und Ablauf Kläranlage entsprechen den in der Literatur publizierten Daten für unbehandelte und konventionell biologisch gereinigte Kommunalabwasser.
- Die Behandlung von biologisch gereinigten Abwasser durch eine Ultrafiltrations-Porenmembran kann nur durch die Entfernung sorbierter Stoffe zur Reduktion von Mikroverunreinigungen führen; gelöste Stoffe können nicht beeinflusst werden. Die Membranfiltration hat ergo nur einen geringen Effekt.
- Aktivkohlefilter sind in der Lage eine breite Palette an Mikroverunreinigungen zurückzuhalten. Dies konnte für Standzeiten von etwa 1,5 Jahre gezeigt werden.
 - Die weitergehende Entnahme von Feststoffen im Zulauf eines Aktivkohlefilters zeigt keinen deutlichen Effekt auf das Durchbruchverhalten betrachteter Mikroverunreinigungen, wohl aber auf Rückspülhäufigkeit und effektive Filterstandzeiten.
 - Die Wahl der Filtergeschwindigkeit führt bei gleichen Festbetthöhen zu einer Verringerung bzw. Erhöhung theoretischer Kontaktzeiten mit dem Festbett. Höhere Kontaktzeiten wirken sich positiv auf das Durchbruchverhalten aus.
 - Die Wahl der Kornaktivkohle hat einen Einfluss auf das Rückhaltevermögen / Durchbruchverhalten von Mikroverunreinigungen.
 - Aktivkohlefilter sind in der Lage den CSB dauerhaft unter den Schwellenwert der Abwasserabgabe zu senken.
- Das Kontaktverfahren (Pulveraktivkohle mit integrierter Feststoffabtrennung über eine poröse Membran mit einem Porendurchmesser von 0,1 μm) ist grundsätzlich geeignet Mikroverunreinigungen zu entfernen. Eine PAK-Dosis von rd. 5 mg/L ist für die Entfernung einer breiten Stoffpalette um $\geq 80\%$ nicht ausreichend. Höhere PAK-Dosierungen wie in der Literatur empfohlen, konnten mit der vorhandenen Membrananlage nicht reali-

siert werden. Höhere Aktivkohleverweilzeiten wirken sich positiv auf die Entnahme der untersuchten Mikroverunreinigungen, des CSBs und des DOCs aus.

- Die Betriebsweise und/oder der eingesetzte Membrananlagentyp sind für die Abtrennung von PAK-AFS-Gemischen prinzipiell ungeeignet.

6. Ausblick

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen haben gezeigt, dass der Einsatz von pulverförmiger und granulierter Aktivkohle eine gute Maßnahme zur Verminderung von Einträgen von Mikroverunreinigungen in die aquatische Umwelt darstellt.

Die positiven Erfahrungen mit der Verfahrensvariante „Membranfiltration mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration“ sollten in einem auf den bisher erzielten Ergebnissen aufbauenden Konzept in einem technikenahen Maßstab validiert und weitere offene Fragen beantwortet werden. Diese Fragen sind bspw.

- die Notwendigkeit und der Einfluss eines Spülregimes auf die Standzeit des Aktivkohlefilters: Für lange Standzeiten konnte trotz vorgeschalteter Membranfiltration eine Zunahme des Aufstaudruckes beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf biologischen Bewuchs im Filterbett zurückzuführen. Der biologische Bewuchs wird durch die organische Restbelastung im Abwasser induziert,
- der Einfluss der Aktivkohleart und der Filterparameter auf das Rückhaltevermögen von Mikroverunreinigungen, des CSBs und des DOCs: Die gewählten Aktivkohlen bestanden aus dem Grundstoff Steinkohle. Getestet und gegeneinander verglichen könnten Aktivkohlen aus Kokosnussschalen, Olivenkernen oder Holzkohle oder neue Adsorbentien auf Kunststoffbasis [vgl. *Haist-Gulde & Baldauf*, 2012],
- die Ermittlung von belastbaren Betriebs- und Investitionskosten,
- der Vergleich technischer Versuche mit aktuellen Erkenntnis großtechnischer Versuche (z.B. Versuche an der Kläranlage „Obere Lutter“, Projekt MIKROFlock [siehe *Bornemann, et al.*, 2012]).

7. Zusammenfassung

Mikroverunreinigungen (MV) werden seit geraumer Zeit im urbanen Wasserkreislauf in Konzentrationen von wenigen $\mu\text{g/L}$ bis ng/L analysiert. MV werden durch das Schmutzwasser in Kläranlagen eingetragen. Aufgrund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit werden MV durch Kläranlagen in die (aquatische) Umwelt emittiert. Das Verhalten einiger MV in der Umwelt gibt Grund zur Besorgnis. Die Etablierung regulativer Vorschriften wird im nationalen und internationalen Kontext diskutiert.

Bei Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von MV auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen wurden Daten zum Vorkommen von MV erhoben und bewertet sowie drei parallel betriebene Verfahrenskonfigurationen im Technikumsmaßstab bzgl. des Betriebsverhaltens und des Reduktionsvermögens von Mikroverunreinigungen und organischen Summenparametern untersucht. Bei den Verfahrenskonfigurationen handelte es sich um:

1. Konventionelle kommunale Kläranlage (KA) mit nachgeschaltetem Pulveraktivkohle-Kontaktverfahren inklusive Partikeltrennung über eine Membranfiltrationsanlage (KA-PAK-MF)
2. Konventionelle kommunale Kläranlage mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration (KA-GAK; GAK-Filter 1)
3. Konventionelle kommunale Kläranlage mit nachgeschalteter Membranfiltration und weiterer Behandlung über Aktivkohlefilter (KA-MF-GAK; GAK-Filter 2, GAK-Filter 3, GAK-Filter 4)

Für die Behandlungskonfiguration 3 kam eine am Standort vorhandene technische MF-Anlage zum Einsatz. GAK-Filter 1 und GAK-Filter 2 bestanden aus zwei in Reihe geschalteten Filtersäulen. Im Verlauf der Untersuchungen wurde GAK-Filter 1 außerbetrieb genommen und in zwei einzeln betriebene, nach der technischen MF-Anlage geschaltete GAK-Filter (GAK-Filter 3 und GAK-Filter 4) umgewandelt.

Die Aktivkohlefilter wurden unterschiedlich betrieben. Es wurden Filtergeschwindigkeiten von 6-9 m/h, rechnerische Kontaktzeiten von 8,3-24,9 min und zwei unterschiedliche Kornaktivkohlen (Donau Carbon Hydrarffin XC30, Norit NRS CABRON GA 0,5-2,5) erprobt.

Bei der Kombination KA-PAK-MF (kurz: Kontaktverfahren) wurden bei einer konstanten hydraulischen Aufenthaltszeit von 54 min, einer konstanten, mittleren PAK-Dosis von rd. 5 mg/L Aktivkohleverweilzeiten von 12 h, 24 h und 48 h untersucht.

Die Qualität und Quantität der im Kläranlagenzu- und -ablauf sowie dem membranfiltrierten Kläranlagenablauf analysierten Mikroverunreinigungen wurde vor Versuchsstart einmalig im Rahmen einer Voruntersuchung bestimmt. Hierbei wurden insgesamt 35 Stoffe der Stoffgruppe „Humanpharmazeutikawirkstoffe“ und „Endokrin wirksame Substanzen“ berücksichtigt. Im Zulauf der Kläranlage Langen konnten bei der Voruntersuchung 15 von 26 Humanpharmazeutikawirkstoffen und 3 der insgesamt 9 ausgewählten endokrin wirksamen Substanzen oberhalb der stoffspezifischen Bestimmungsgrenze analysiert werden. Aufgrund der nachfolgenden Verfahrensstufen lag die Anzahl der bestimmten Humanpharmazeutikawirkstoffe im Kläranlagenablauf bei 10. Bei den endokrin wirksamen Substanzen konnte im Kläranlagenablauf nur ein Stoff im unteren Nanogramm pro Liter-Bereich analysiert werden. Aufgrund der für den weiteren Projektverlauf zu erwartenden analytisch nicht bestimmbar Konzentrationen fast aller ausgewählter endokrin wirksamen Substanzen wurde der Betrachtungsschwerpunkt allein auf die 26 Humanpharmazeutikawirkstoffe gelegt.

Die nachgeschaltete Membranfiltrationsanlage zeigte, wie aufgrund technischer Merkmale (Stichwort: „Porenmembran“) zu erwarten war, keinen deutlichen Einfluss auf die Entnahme von MV. Die bei der Voruntersuchung beobachteten Konzentrationen lagen in den in der Literatur publizierten üblichen Bereichen.

Für den Kläranlagenablauf und den membranfiltrierten Kläranlagenablauf fanden im Rahmen der Erprobung der unterschiedlichen Verfahrenskonfigurationen 25 bzw. 59 Analysen statt. In die Auswertung wurden nur die Werte einbezogen, die oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen.

Im Kläranlagenablauf und dem membranfiltrierten Kläranlagenablauf konnten 13 der 26 Humanpharmazeutikawirkstoffe regelmäßig über einer Bestimmungsgrenze von 50 ng/L beobachtet werden. Im Kläranlagenablauf konnten die höchsten Konzentrationen für das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* (Median: 1.500 ng/L, Mittelwert 1.759 ng/L), den Betablocker *Metoprolol* (Median: 1.200 ng/L, Mittelwert: 1.234 ng/L) und das Antiepileptikum *Carbamazepin* (Median: 980 ng/L, Mittelwert: 1.142 ng/L) ermittelt werden. Der Schmerzmittelwirkstoff *Diclofenac*, welcher zur Aufnahme in die Wasserrahmenrichtlinie vorgeschlagen wurde, wies eine mittlere Konzentration von 715 ng/L (Median: 690 ng/L) auf. Die Ergebnisse bzgl. der dem Kläranlagenablauf nachgeschalteten Membranfiltration konnten bestätigt werden.

Im Zu- wie im Ablauf der Kläranlage deckten sich die beobachteten Konzentrationen mit den in der Literatur publizierten Konzentrationsbereichen.

Über die jeweiligen Gesamtfilterlaufzeiten bzw. durchgesetzten Volumina konnte eine breite Palette an Humanpharmazeutikawirkstoffen reduziert werden: Ein stark verminderter Rückhalt wurde für die Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* (6-30 %) und *Iopromid* (13-33 %) festgestellt. Ein Rückhalt von ≥ 80 % konnte für 5 Stoffe, *Carbamazepin*, *Diclofenac*, *Atenolol*, *Metoprolol* und *Sotalol* ermittelt werden. Die mittlere Konzentration im Zulauf der Filter von ca. 500-1.000 ng/L konnte insbesondere für die Stoffe *Carbamazepin*, *Diclofenac*, *Metoprolol*, *4-AAA* und *Sotalol* auf mittlere Konzentrationen von ≤ 200 ng/L gesenkt werden.

Durch den Vergleich der unterschiedlichen GAK-Filter wurden der Einfluss der vorgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage (GAK-Filter 1 versus GAK-Filter 2), der Filtergeschwindigkeit (GAK-Filter 3 versus GAK-Filter 4) und der eingesetzten Kornaktivkohlen (erste Filtersäule GAK-Filter 2, kurz GAK-Filter 2,1/2, mit Hydriffin XC30 ausgestattet versus GAK-Filter 3 mit NRS CARBON GA 0,5-2,5 ausgestattet) abgeleitet.

Ein Einfluss der vorgeschalteten technischen Membranfiltrationsanlage auf das Durchbruchverhalten der hier betrachteten MV konnte nicht beobachtet werden. Der Vorteil der vorgeschalteten Feststoffentfernung zeigte sich in der Verminderung von Rückspülintervallen. Für die mittlere, auf die gleiche Bezugsdauer (188 d) normierte spezifische feststoffinduzierte Stillstandzeit von 54 min/d bei GAK-Filter 1 zu 6 min/d bei GAK-Filter 2, konnte dieser Vorteil verdeutlicht werden.

Eine höhere Filtergeschwindigkeit führte bei den in den Untersuchungen betrachteten gleichen Festbettvolumina zu einer Verringerung der theoretischen Kontaktzeit. Durch die Verringerung der Kontaktzeit wird das Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes verkürzt. Dies äußerte sich in Form eines früheren Durchbruchs bei GAK-Filter 4 für *Amidotrizoesäure*, *4-FAA* und *Diclofenac* und höheren stoffspezifischen Konzentrationen betrachteter Humanpharmazeutikawirkstoffe im Ablauf des GAK-Filters für bspw. *Sulfamethoxazol* und *4-AAA*.

Bei dem Vergleich der verschiedenen Kornaktivkohlen zeigten sich für die meisten Humanpharmazeutikawirkstoffe Vorteile bzgl. Durchbruchzeit und mittlerer Ablaufkonzentration für den mit der Kornaktivkohle NRS CARBON GA 0,5-2,5 ausgestatteten Filter GAK-Filter 3. *Bisoprolol* scheint hingegen von der Donau Carbon Hydriffin XC30 besser zurückgehalten zu werden. Der Aktivkohlevergleich ist allerdings zu relativieren insbesondere auch wegen der zeitlich nicht näher zuordenbaren Verluste an Kornaktivkohle aus GAK-Filter 2, 1/2 von ca. 16 Gew.-%, die zu einer Verringerung der theoretischen Kontaktzeit von anfänglich 12,7 min auf abschließend 10,6 min führten und den neueren teils noch unveröffentlichten Forschungsergebnisse, die offenbar zeigen, dass Reaktivkohle gegenüber Frischkohlen besser zum

Rückhalt von MV geeignet sind. Es wird derzeit vermutet, dass dies auf Veränderungen im Porensystem der Aktivkohlen durch die Reaktivierung zurückzuführen ist.

Für den Parameter CSB_f (Index f = filtriert) konnte für alle GAK-Filter gezeigt werden, dass der Schwellenwert nach Abwasserabgabegesetz von 20 mg/L über die betrachtete Standzeit dauerhaft eingehalten werden kann. Es wurden über den Gesamtzeitraum gemittelte Konzentrationen von 12,0-13,7 mg/L im Ablauf der GAK-Filter beobachtet.

Im Rahmen des Pulveraktivkohle-Kontaktverfahrens konnte eine Reduktion von ≥ 80 % bei einer PAK-Dosis von rd. 5 mg/L und Aktivkohleverweilzeiten bis 48 h für die meisten untersuchten MV nicht erreicht werden. Bei der maximal erprobten Verweilzeit von 48 h wurden die 5 Humanpharmazeutikawirkstoffe (50 % der betrachteten Stoffe) *Carbamazepin*, *Atenolol*, *Bisoprolol*, *Metoprolol* und *Sotalol* zu ≥ 80 % reduziert. Eine moderate Reduktion ($30 \leq 80$ %) konnte für 4 Stoffe *Sulfamethoxazol*, *Bezafibrat*, *Diclofenac* und *4-AAA* beobachtet werden. Das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* konnte bei den erprobten Betriebseinstellungen nur schlecht (max. 9 %) reduziert werden. Es konnte gezeigt werden dass sich höhere Aktivkohleverweilzeiten positiv auf die Reduktionsleistung auswirken. Der CSB_f konnte mit den erprobten Parametern nicht dauerhaft unter den Schwellenwert des Abwasserabgabegesetzes gesenkt werden. Der positive Einfluss der Erhöhung der Aktivkohleverweilzeit bei den MV wurde für die Parameter CSB_f und DOC bestätigt.

Die in der Verfahrenskonfiguration Pulveraktivkohle-Kontaktverfahren erprobte Technikummembranfiltrationsanlage erwies sich aus betriebstechnischer Perspektive als ungeeignet. Innerhalb kurzer Zeitintervalle konnte trotz regulärer automatischer mechanischer Reinigungsvorgänge ein starker Druckanstieg verzeichnet werden, der zur Sicherheitsabschaltung der Anlage führte. Häufigere manuell ausgelöste mechanische und folgende chemische Reinigungsschritte führten nur kurzzeitig zu einer Regeneration der Anlage. Aufgrund der zu erwartenden negativen Betriebsverhältnisse für höhere PAK-Dosierungen (=Feststoffkonzentrationen) wurden die Versuche nach Erprobung einer Aktivkohleverweilzeit von 48 h nach Beratung aller Beteiligten eingestellt.

Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., S., Z., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. & Rensch, D. 2009: Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Bericht vom Eawag, Dübendorf
- Abegglen, C. & Siegrist, H. 2012: Mikroverunreinigungen aus kommunalen Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bericht vom Bundesamt für Umwelt, Bern
- Abwasserabgabengesetz (AbwAG) - *Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer*, in der Fassung vom 13. September 1976, in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 11. August 2010 (BGBl. I S. 1163)
- Bathen, D. & Breitbach, M. 2001: *Adsorptionstechnik*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag
- Bauhaus-Universität / Arbeitsgruppe Weiterbildendes Studium Wasser und Umwelt 2009: *Industrieabwasserbehandlung*. Weimar: Univ.-Verl. [u.a.]
- Bayerisches Landesamt für Umwelt 2007: *Fachtagung - Chemikalien in der Umwelt - Medium Wasser vom 03. Mai 2007*.
http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_btb_7_chemikalien_umwelt_medium_wasser.pdf, [Stand 03. Mai 2007]
- Bergmann, A., Fohrmann, R. & Hembrock-Heger, A. 2008: *Bewertung der Umwelrelevanz von Arzneistoffen*, in: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, **20** S. 197-208
- Bode, H., Grünebaum, T. & Kloppe, R. 2009: *Bewertung der Spurenstoffsituation in der Ruhr aus der Sicht der Abwasserreinigung* in Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 217, Prof. Pinnekamp Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (Hg.) - 42. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 18. März -20. März 2009. Aachen: Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V.,
- Bornemann, C., Hachenberg, M., Yüce, S., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., Benstöm, F., Montag, D., Platz, C., Wett, M., Biebersdorf, N., Kaub, J. M., Kolisch, G., Osthoff, T., Taudien, Y., Rofs, T. & Stepkes, H. 2012: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFlock). Bericht vom Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen,
- Daughton, C. G. & Ternes, T. A. 1999: *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?*, in: Environmental Health Perspectives, **107** (6), S. 907-938
- Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins 1988: *Rhein-Bericht 1985 - 1987 mit Rheingütebericht 1986*. Wiesbaden: Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins
- Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins 1994: *Rheinbericht 1993*. Mainz: Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins
- Deutscher Bundestag 2012: *Drucksache 17/11234 - Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Dorothea Steiner, Nicole Maisch, Birgitt Bender, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN - Anthropogene Spurenstoffe in der Umwelt*.

-
- Dohmann, M. 2003: *Spurenstoffe in der Umwelt - Ein Spannungsfeld zwischen umweltpolitischen Anforderungen und Strategien zur Entfernung*, in: Track, T. & Kreysa, G. (Hg.): *Spurenstoffe in Gewässer - Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Seiten: 1-20
- Duré, G., Groteklaes, M., Leven, V. & Schwister, K. 2005: *Taschenbuch der Chemie*. Schwister, K. München [u.a.]: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag
- DVGW 2005: *DVGW Arbeitsblatt W 213-5 - Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung - Teil 5: Membranfiltration*. Bonn: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- DVGW 2011: *DVGW Arbeitsblatt W 239 - Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle*. Bonn: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- DWA 2008: *Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Handlungsbedarf aus Sicht der DWA-Koordinierungsgruppe "Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf"*, in: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, **55** (9), S. 954-958
- DWA 2012: *DWA-Politikmemorandum*. <http://de.dwa.de/informationen-fuer-die-politik.html>, [Stand Sommer 2012]
- Enxing, K., Grünebaum, T., Jardin, N., Rath, L. & Sadowski, A. 2009: *Implementierung von Verfahren zur weitergehenden Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Schwerte des Ruhrverbandes* in Hamburger Bericht zur Siedlungswasserwirtschaft 70, Gulyas, H. & Otterpohl, R. (Hg.) - 21. Kolloquium zur Abwasserwirtschaft vom 09.09 - 10.09.2009. Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz
- Europäische Gemeinschaft (EG) - *Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für die Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik*, in der Fassung vom 23. Oktober 2000
- Europäische Gemeinschaft (EG) - *Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 84/156/EWH, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG*, in der Fassung vom 16. Dezember 2008
- Europäische Kommission 2012: *Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik*. Brüssel: Europäische Kommission
- Fahlenkamp, H. 2003: *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1*. Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N. & Launer, M. 2008: *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 3*. Bericht vom Dortmund
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N., Ries, T., Hannich, C. B., Peulen, C., Kuhn-Joeressen, S. & von Sonntag, C. 2006: *Untersuchung zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 2*. Bericht vom Dortmund
- Grundwasserverordnung (GrwV) - *Verordnung zum Schutz des Grundwassers*, in der Fassung vom 09. November 2010 (BGBl. I S. 1513)
- Haist-Gulde, B. & Baldauf, G. 2012: *Synthetische Adsorbentien zur Entfernung von organischen Spurenstoffen*, in: energie wasser-praxis, **10** S. 8-10

-
- IAWR 2012: *Position of the International Association of Waterworks in the Rhine river basin (IAWR) concerning the proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy*. Online in Internet: <http://www.iawr.org> (Abgerufen am: 19.07.2012)
- Judd, S. 2006: *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactor in Water and Wastewater Treatment*. Oxford [u.a.]: Elsevier Ltd.
- Keil, F. 2008: *Humanarzneimittelwirkstoffe: Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen*. GmbH, I. f. s.-ö. F. I. Frankfurt am Main: Institut für sozial-ökonomische Forschung (ISOE) GmbH
- Keldenich, U., Haupt, N. & Schmidt, C. o.A.: *Differenzierte Eignungspürfung von Aktivkohlen auf Kokosnuss- und Steinkohlebasis zur Entfernung von polyfluorierten Chemikalien (PFC) aus einem Grundwasserschaden mit Feuerlöschmitteln*. Köln: RheinEnergie AG
- LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser 2007: *Rahmenkonzeption zur Aufstellung von Monitoringprogrammen und zur Bewertung des Zustands von Oberflächengewässern, Teil B "Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibung", Arbeitspapier II "Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Komponenten"*. <http://www.wasserblick.net/>, [Stand 07.03.2007]
- Melin, T. & Rautenbach, R. 2007: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag
- Metcalf & Eddy Inc. 2004: *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill
- Metzger, S. 2010: *Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser*: Dissertation, TU Berlin
- Mortimer, C. E. & Müller, U. 2010: *Chemie das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart: Thieme
- Nödler, K., Licha, T., Manuela, B. & Pérez, S. 2012: *Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification*, in: *Water Research*, **46** (2012), S. 2131-2139
- Nowack, B. 2003: *Environmental chemistry of phosphonates*, in: *Water Research*, **37** S. 2533-2546
- Oberflächengewässerverordnung (OGewV) - *Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer*, in der Fassung vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429)
- Pöpel, H. J., Schmidt-Bregens, M. & Wagner, M. 1988: *Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung Teil I*, in: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **35** (3), S. 247-255
- Sacher, F. 2002: *Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Grund- und Oberflächengewässern in Baden-Württemberg* in *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* 168, Jörg Metzger - Institut für Siedlungswasserbau Wassergüte- und Abfallwirtschaft (Hg.) - 2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium - Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt - eine Bedrohung? vom 14. März 2002. München: Kommissionsverlag Oldenbourg Industrieverlag GmbH
- Seeber, K. & Hoa, E. 2010: *Integration and Consolidation of Information on Pharmaceutical Residues in the Urban Water Cycle*. Bericht vom KompetenzZentrum Wasser Berlin, Berlin

-
- Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. & Zimmer, G. 1985: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. Karlsruhe: Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
- SRU 2007: *Arzneimittel in der Umwelt - Stellungnahme Nr. 12*. Berlin: Sachverständigenrat für Umweltfragen
- Ternes, T. A., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N. & Siegrist, H. 2004: Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Bericht vom
- US Environmental Protection Agency 2005: *Membrane Filtration Guidance Manual*. US Environmental Protection Agency Office of Water
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M. & Zambello, E. 2012: *Occurance of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmetal risk after a secondary treatment-A review*, in: *Science of the Total Environment*, **429** (2012), S. 123-155
- Wasserhaushaltsgesetz (WHG) - *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes*, in der Fassung vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das durch Artikel 12 des Gesetztes vom 11. August 2010 (BGBl. I S. 1163) geändert worden ist

Anhang

Datentabelle Reduktionsvermögen KKA-MF

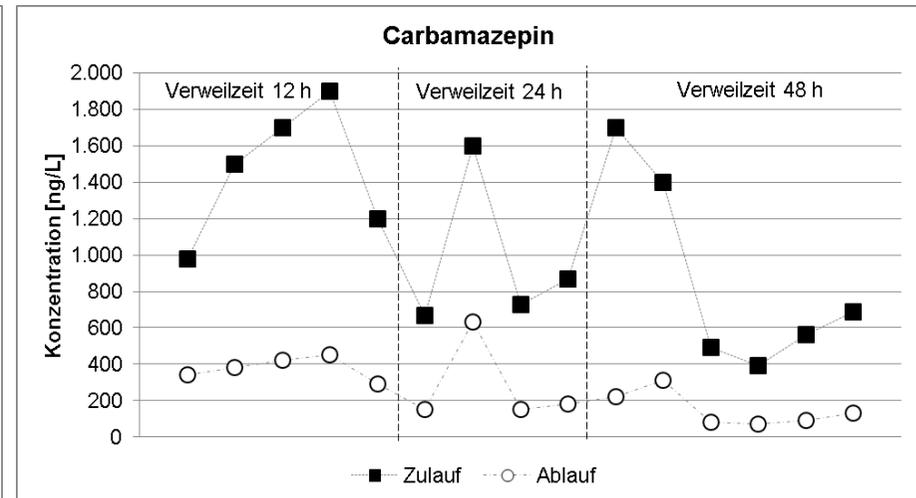
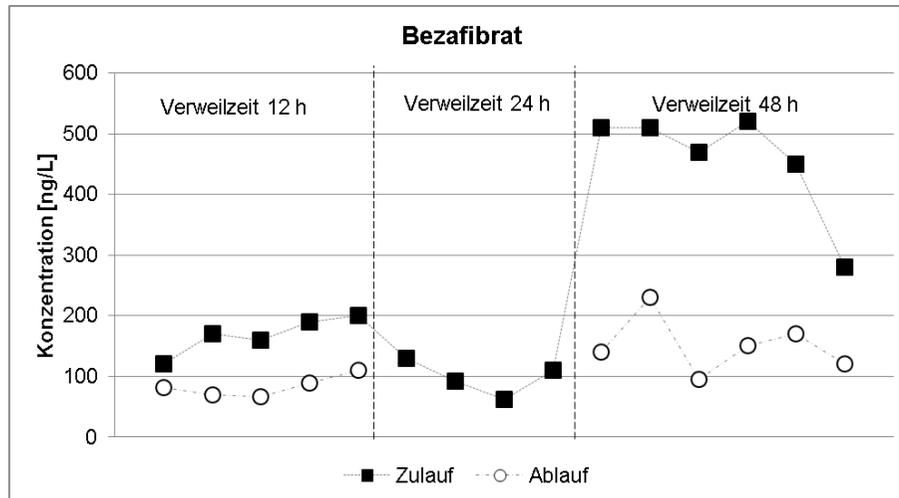
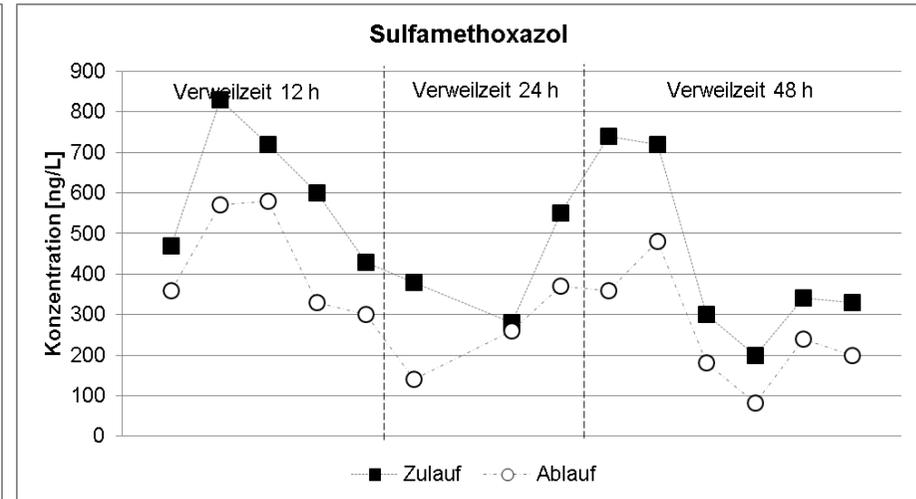
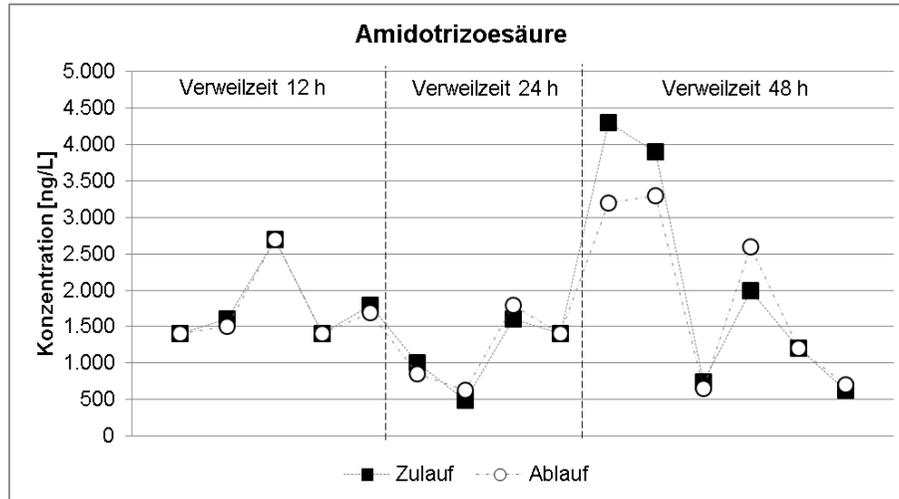
	Amidotri- zoesäure	Sulfa- methoxaol	Bezafibrat	Carba- mazepin	Diclofenac	Iopromid	Atenolol
KKA							
Mittelwert	1759	452	260	1142	715	132	114
Standardabweichung	981	197	152	528	250	79	17
KKA-MF							
Mittelwert	2012	384	210	891	827	139	108
Standardabweichung	1094	149	150	374	359	85	17
Reduktion	-14%	15%	19%	22%	-16%	-5%	6%

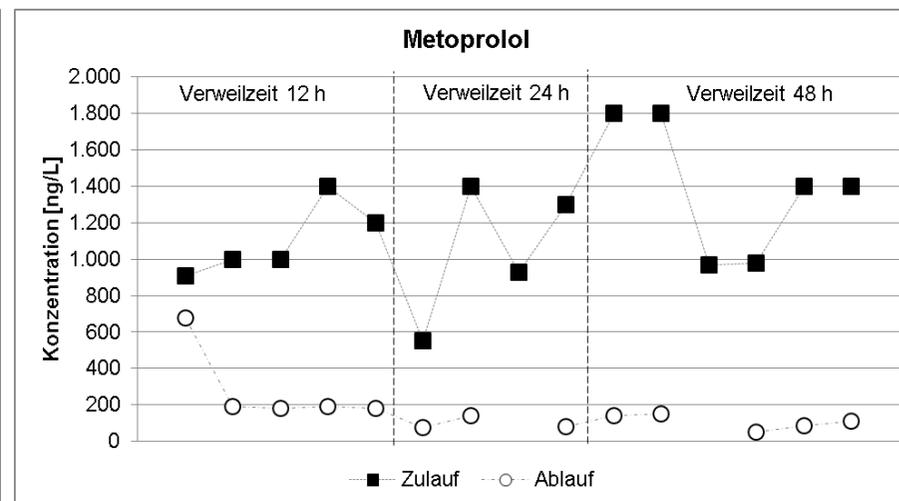
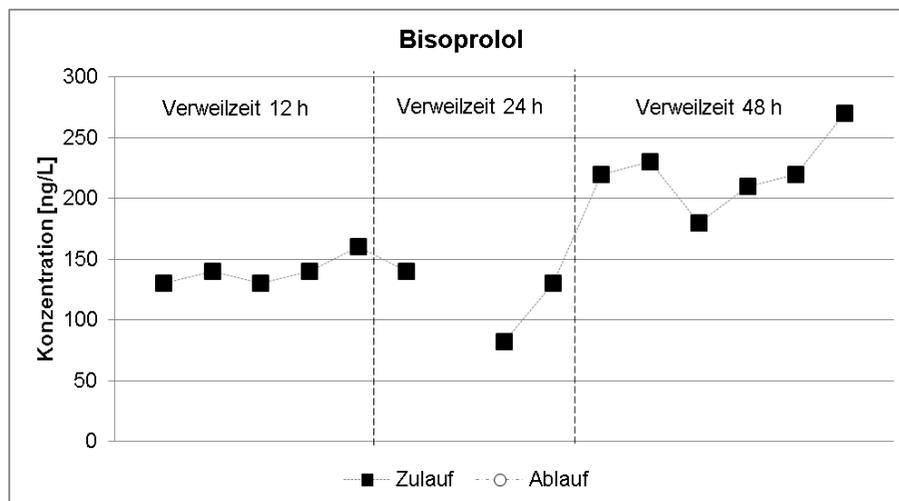
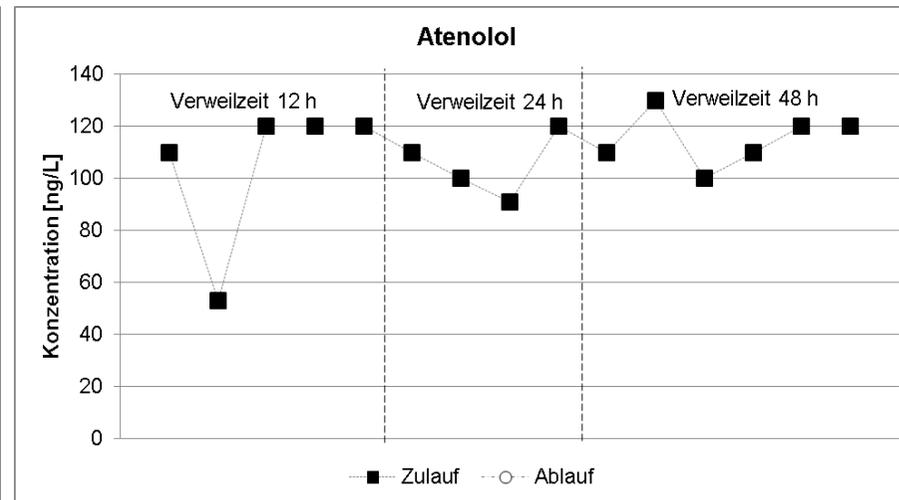
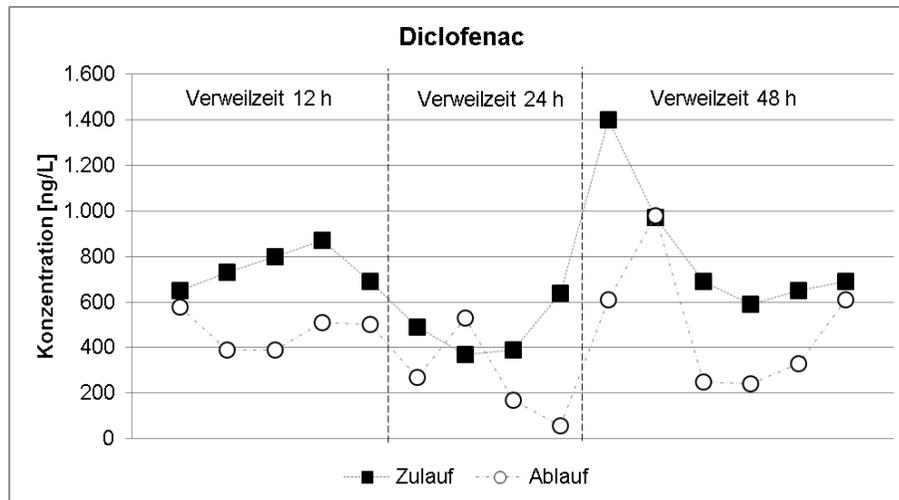
	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	4-FAA	Phenazon	Sotalol
KKA						
Mittelwert	200	1234	442	144	119	692
Standardabweichung	69	388	259	49	61	242
KKA-MF						
Mittelwert	208	1334	647	305	163	637
Standardabweichung	83	374	423	265	123	194
Reduktion	-4%	-8%	-46%	-112%	-37%	8%

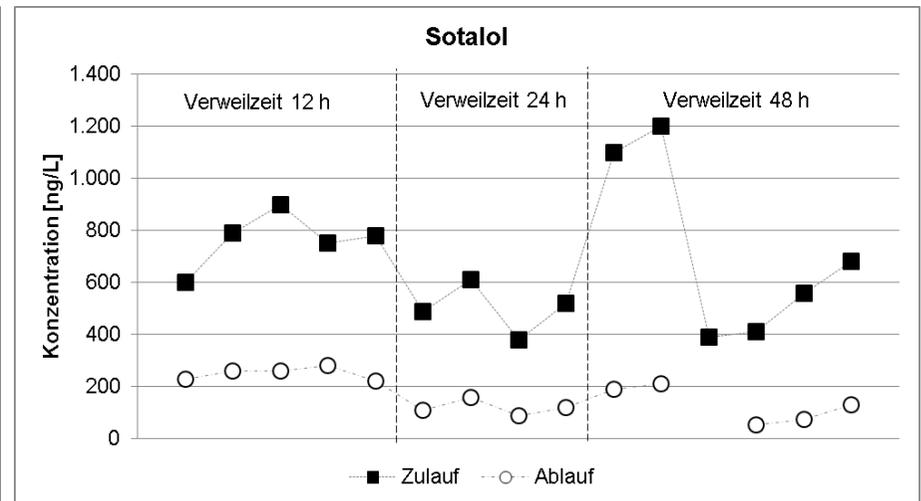
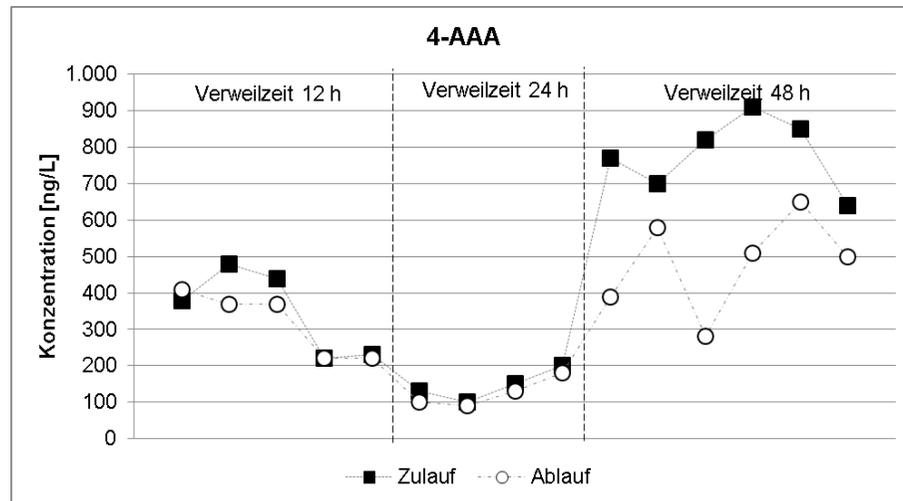
Mittlere Konzentrationen im Zu und Ablauf der Kontaktanlage bei unterschiedlichen PAK-Verweilzeiten und einer PAK-Dosis von 5 mg/L

12 h	Amido- trizoensäure	Sulfa- methoxaol	Bezafibrat	Carba- mazepin	Diclofenac	Iopromid	Atenolol	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	4-F-AAA	Phenazon	Sotalol
Zulauf	1.780	610	168	1.456	748		105	140	1.102	350			764
Zulauf, Stabw.	483	150	28	332	79		26	11	177	107			96
Ablauf	1.740	428	83	376	474				284	318		51	250
Ablauf, Stabw.	492	122	16	57	74				198	81		0	22
24 h	Amido- trizoensäure	Sulfa- methoxaol	Bezafibrat	Carba- mazepin	Diclofenac	Iopromid	Atenolol	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	4-F-AAA	Phenazon	Sotalol
Zulauf	1.123	403	99	968	473	80	105	117	1.045	145		81	500
Zulauf, Stabw.	424	111	25	372	107	30	11	25	335	36		0	82
Ablauf	1.173	257		278	257	77			100	125			120
Ablauf, Stabw.	458	94		204	175	31			28	35			25
48 h	Amido- trizoensäure	Sulfa- methoxaol	Bezafibrat	Carba- mazepin	Diclofenac	Iopromid	Atenolol	Bisoprolol	Metoprolol	4-AAA	4-F-AAA	Phenazon	Sotalol
Zulauf	2.128	438	457	872	832	230	115	222	1.392	782	142	112	723
Zulauf, Stabw.	1.467	211	83	495	281	100	10	27	337	91	13	49	318
Ablauf	1.943	257	151	151	503	117			107	485	170	175	132
Ablauf, Stabw.	1.125	129	42	87	263	73			36	121	59	25	61

Stoffspezifischen Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen PAK-Verweilzeiten

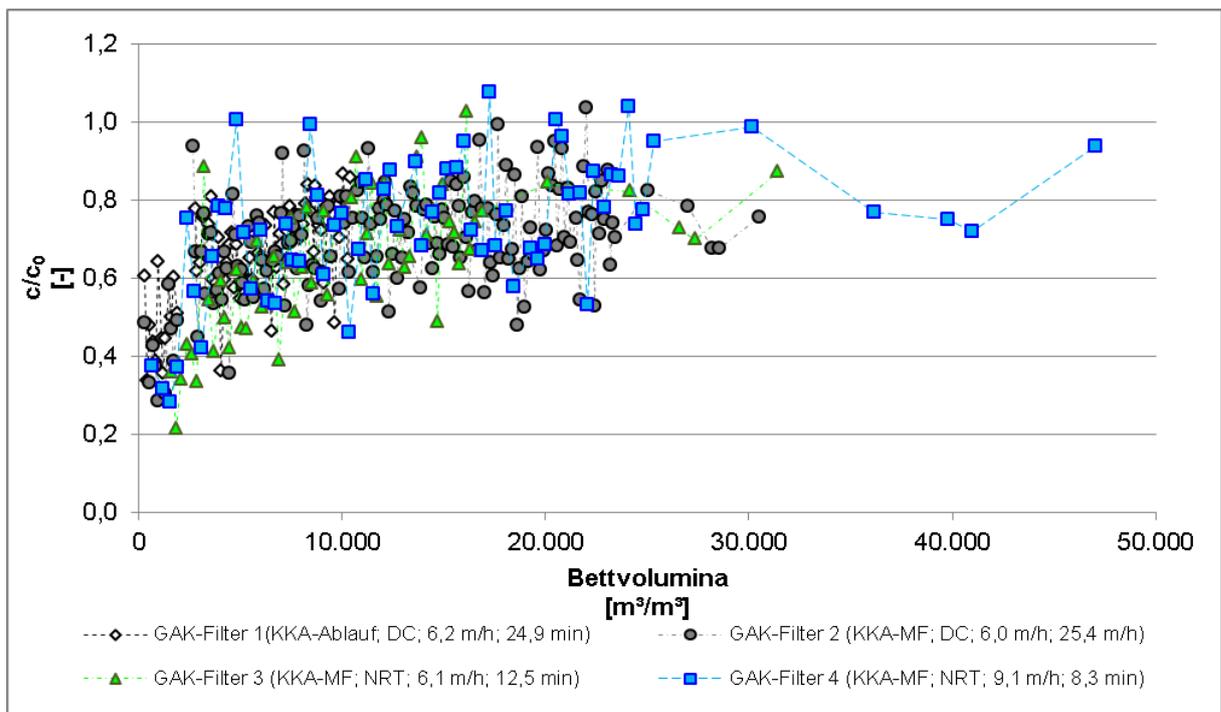






CSB_r-Verminderungsverhalten untersuchter GAK-Filter

Gesamtzeitraum	KKA, Ablauf	KKA-MF	GAK-Filter 1	GAK-Filter 2	GAK-Filter 3	GAK-Filter 4
n	77	179	73	171	61	65
Durchschnitt	19,0	19,0	12,2	13,0	12,0	13,7
Standardabweichung	3,3	3,8	3,2	2,8	3,3	3,4
1.000 BV						
n			7	5	0	1
Durchschnitt			9,0	7,9	<MBG	7,3
Standardabweichung			3,8	1,7	<MBG	0,0
10.000 BV						
n			70	66	32	25
Durchschnitt			12,0	11,5	10,0	11,6
Standardabweichung			3,2	2,8	2,6	3,3
20.000 BV						
n				141	57	48
Durchschnitt				12,7	11,9	13,0
Standardabweichung				2,8	3,3	3,5
30.000 BV						
n				171	61	61
Durchschnitt				13,0	12,0	13,6
Standardabweichung				2,8	3,3	3,5

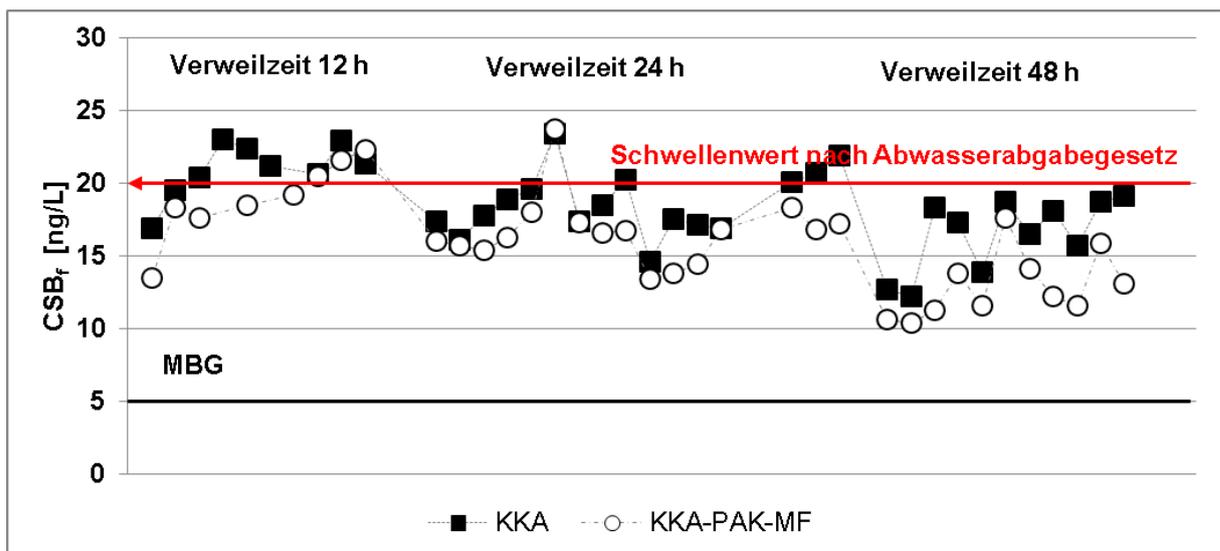


DOC-Verminderungsverhalten untersuchte GAK-Filter

Gesamtzeitraum	KKA, Ablauf	KKA-MF	GAK-Filter 1	GAK-Filter 2	GAK-Filter 3	GAK-Filter 4
n	68	168	54	156	51	58
Durschnitt	6,7	6,6	4,7	4,6	4,8	5,1
Standardabweichung	1,6	1,7	1,8	1,3	1,7	1,7
1.000 BV						
n			0	0	0	0
Durschnitt						
Standardabweichung						
10.000 BV						
n			51	52	23	19
Durschnitt			4,7	4,1	5,1	4,9
Standardabweichung			1,8	1,0	2,1	2,0
20.000 BV						
n				127	47	42
Durschnitt				4,5	4,8	5,1
Standardabweichung				1,3	1,8	1,8
30.000 BV						
n				156	51	54
Durschnitt				4,6	4,8	5,1
Standardabweichung				1,3	1,7	1,7

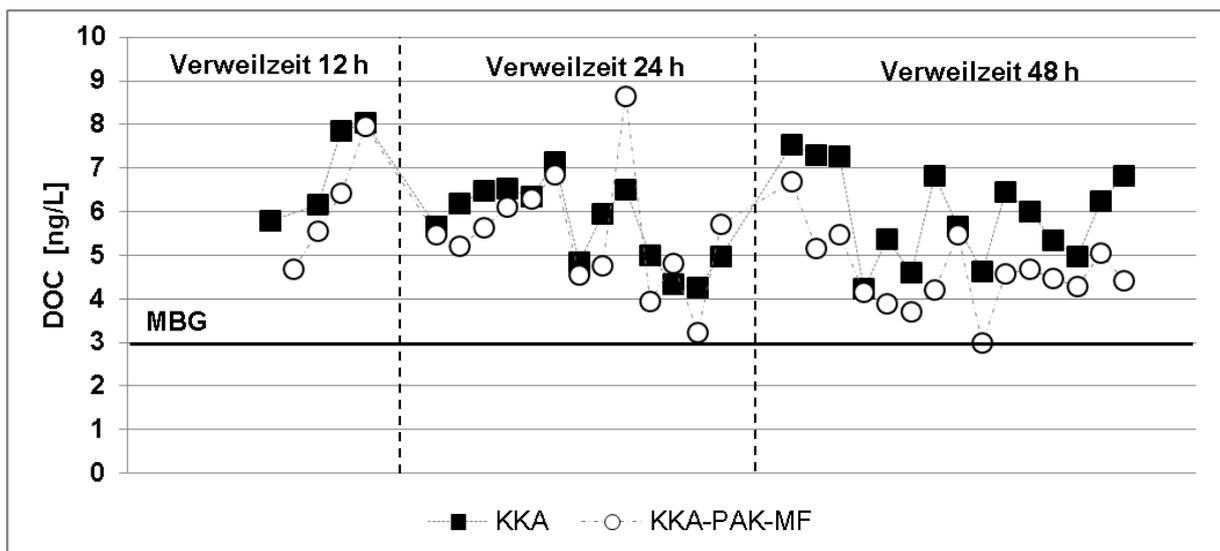
CSB_r-Minderungsverhalten des Kontaktverfahrens

12 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	13	13
Mittelwert	18,1	16,5
Standardabweichung	2,1	2,5
24 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	9	8
Mittelwert	20,9	18,9
Standardabweichung	1,8	2,6
48 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	14	14
Mittelwert	17,4	13,9
Standardabweichung	2,8	2,7

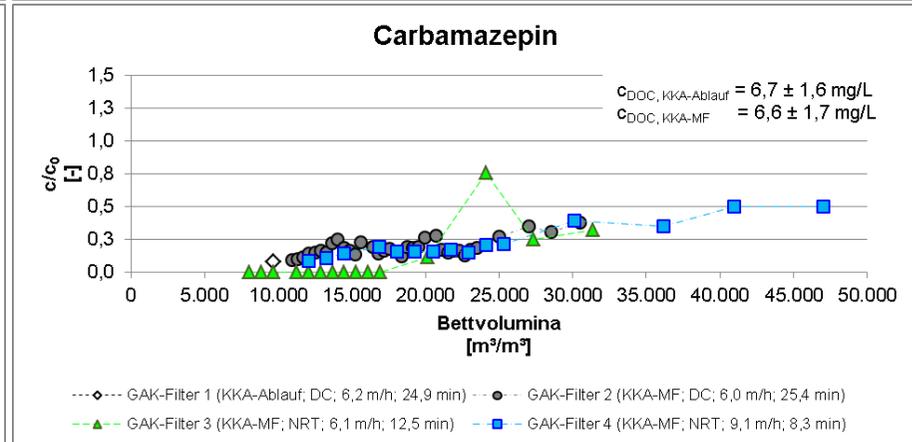
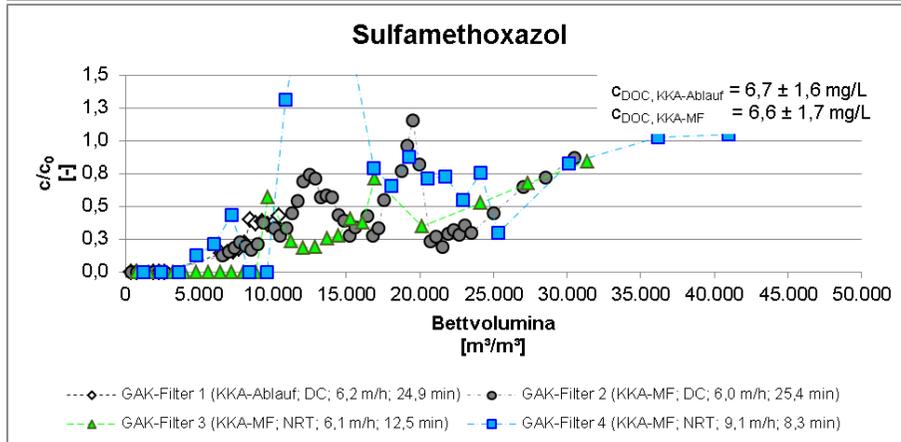
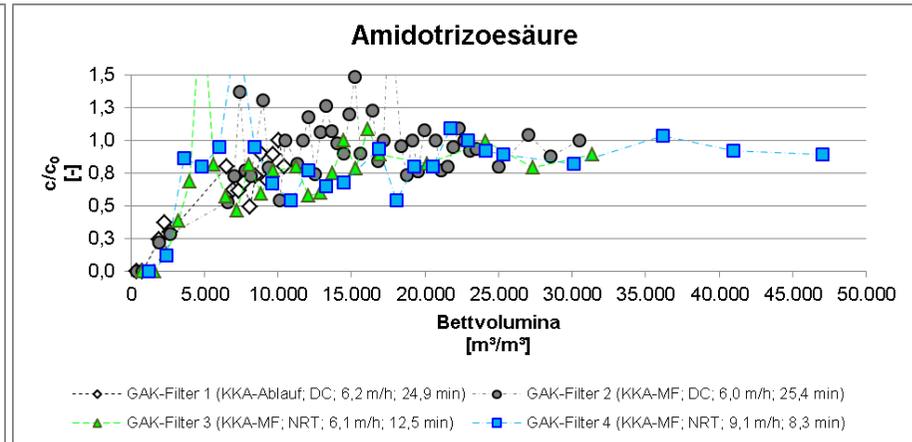
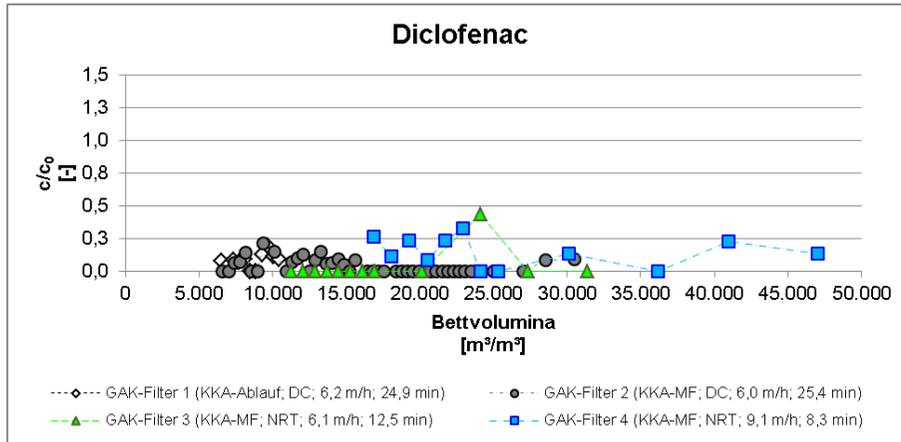


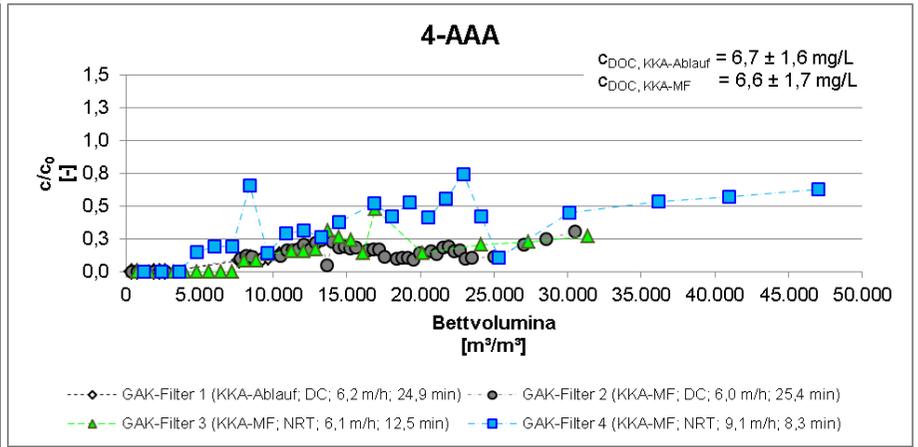
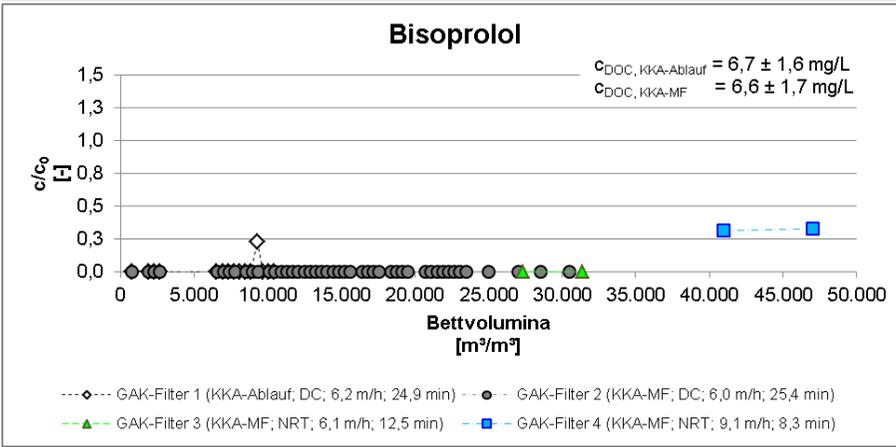
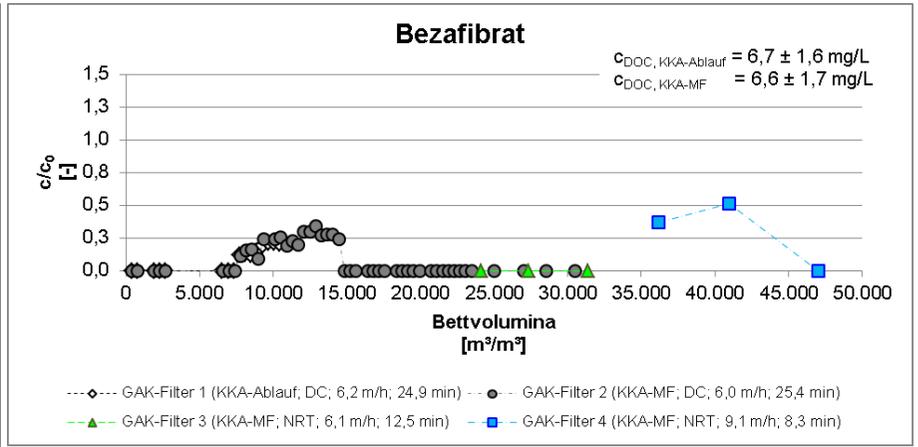
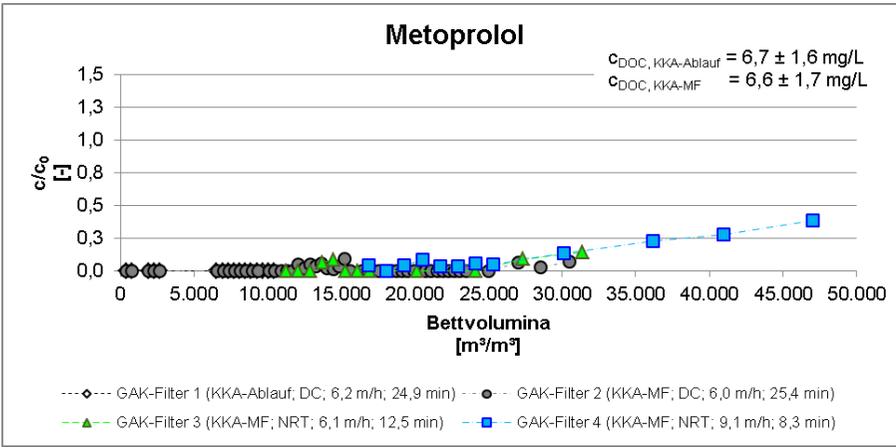
DOC-Minderungsverhalten des Kontaktverfahrens

12 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	13	13
Mittelwert	5,7	5,5
Standardabweichung	0,9	1,3
24 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	4	4
Mittelwert	7,0	6,2
Standardabweichung	1,0	1,2
48 h	KKA	KKA-PAK-MF
n	15	15
Mittelwert	5,9	4,6
Standardabweichung	1,0	0,9

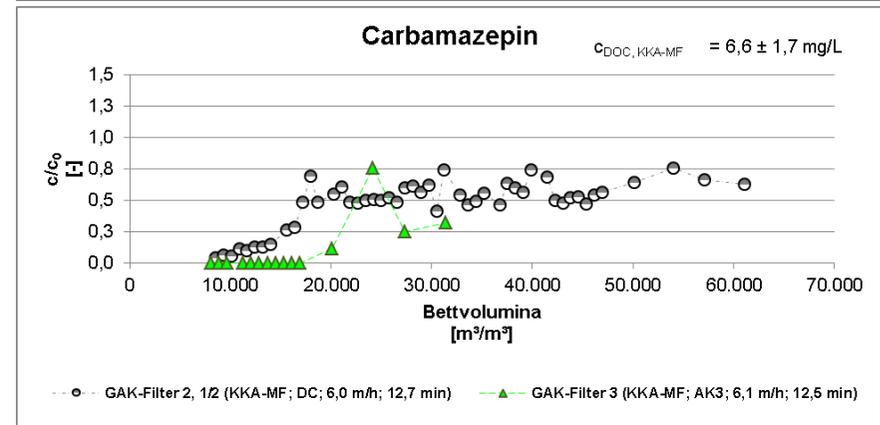
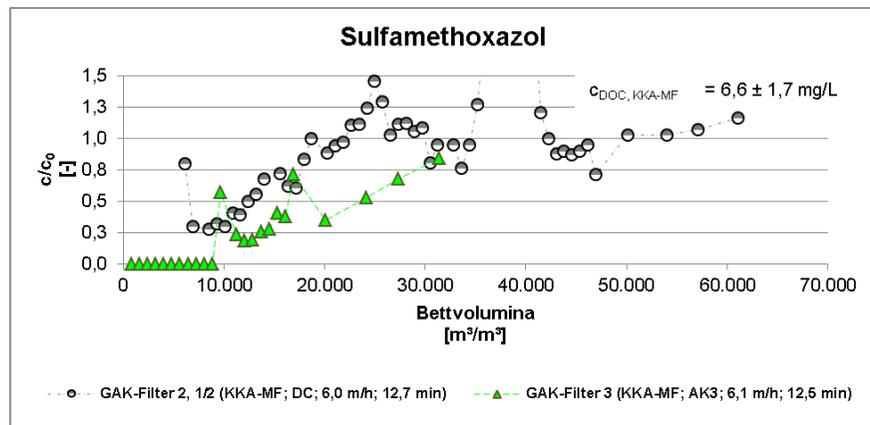
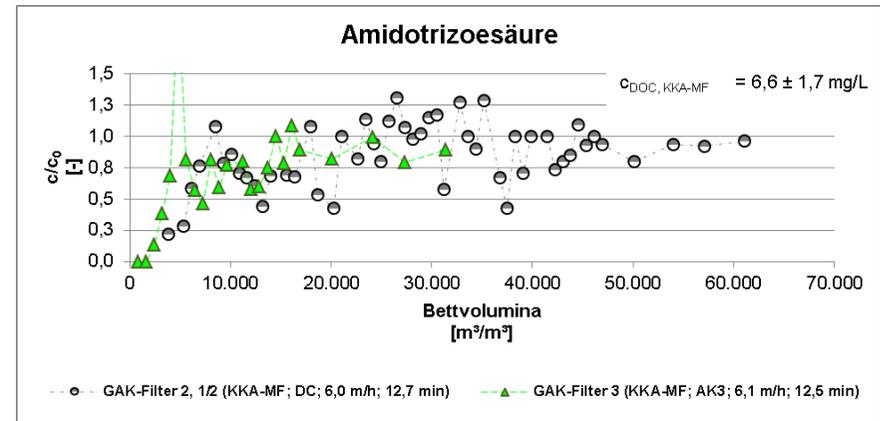
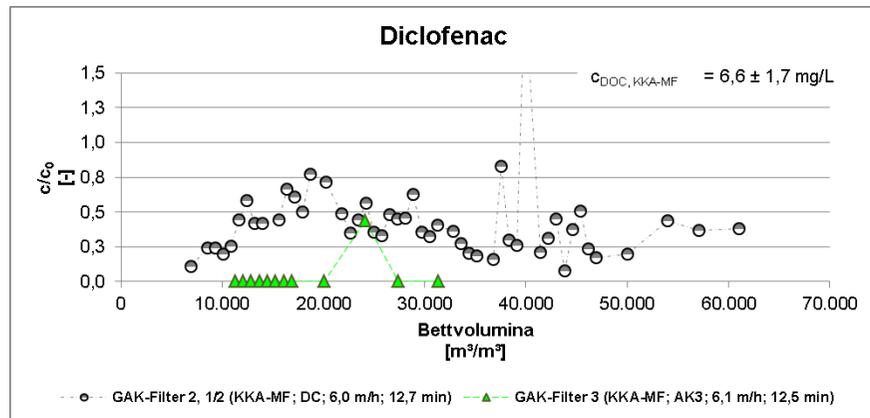


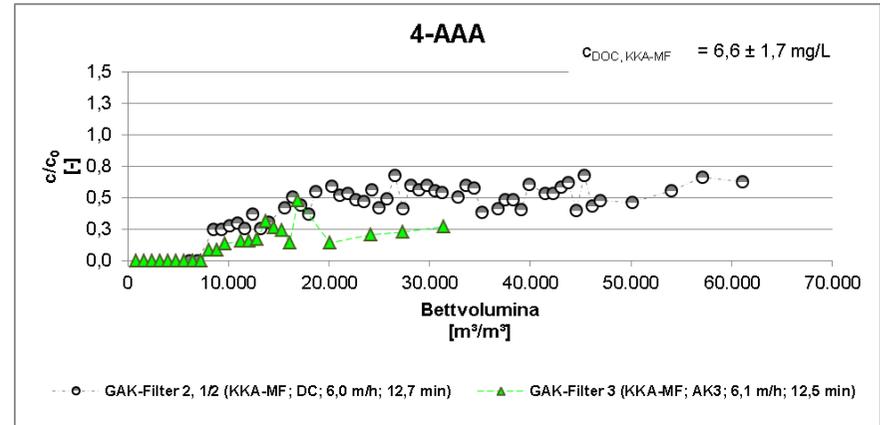
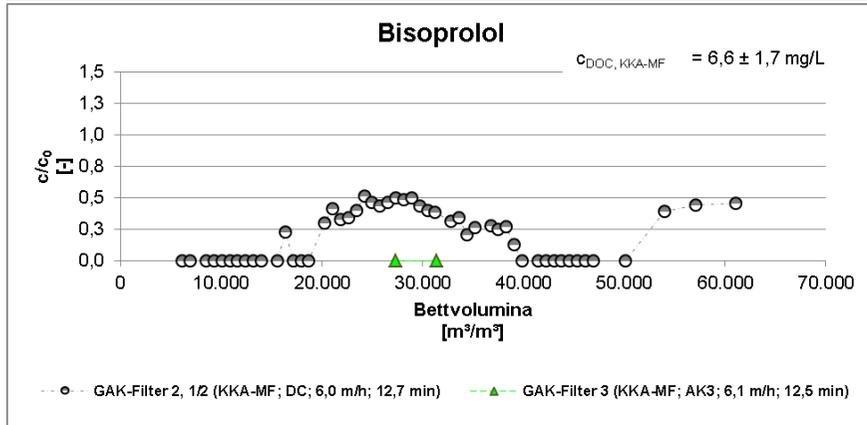
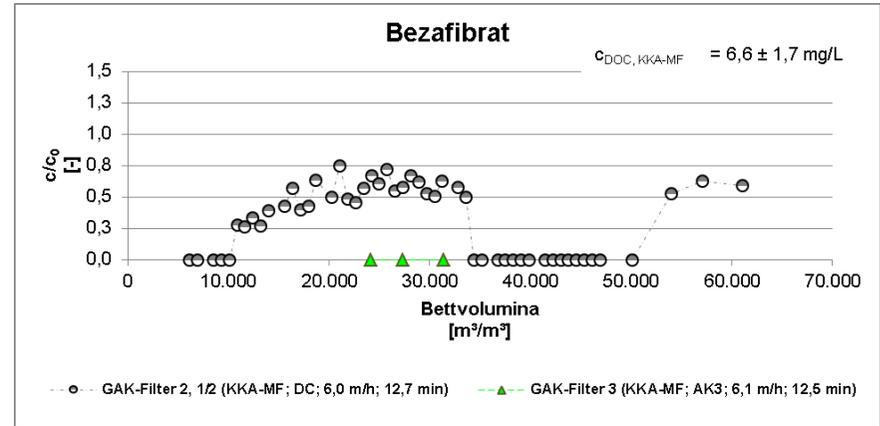
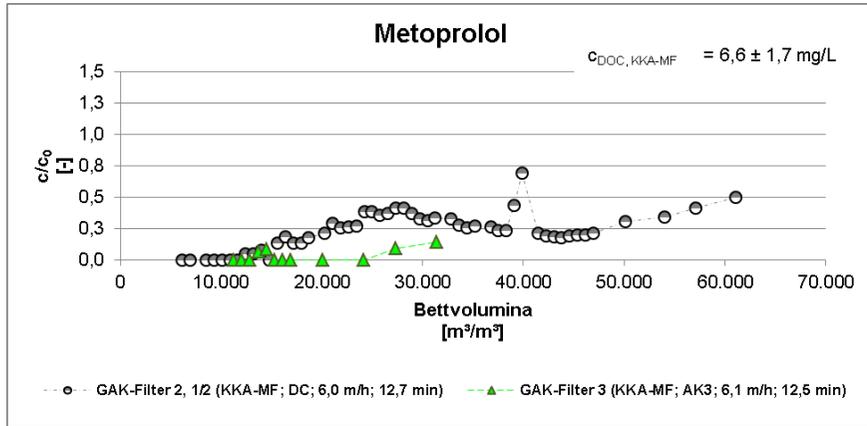
Durchbruchverhalten der untersuchten GAK-Filter ($c/c_0 = 0$: Analysenwert/e unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L)





Vergleich Durchbruchverhalten GAK-Filter 2 1/2 und GAK-Filter 3 ($c/c_0 = 0$: Analysenwert/e unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L)





Vergleich Reduktionsvermögen und mittlere Ablaufkonzentrationen GAK-Filter 2, 1/2 und GAK-Filter 3

Amidotrizoesäure	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	4%	25%	9%	11%
GAK-Filter 3	100%	50%	33%	31%	30%

Sulfamethoxazol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	65%	45%	22%	11%
GAK-Filter 3	100%	76%	66%	58%	61%

Bezafibrat	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	26%	32%	20%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Carbamazepin	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	92%	81%	70%	60%
GAK-Filter 3	100%	100%	91%	78%	81%

Diclofenac	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	78%	55%	53%	60%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Iopromid	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	100%	8%	9%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	25%	33%

Atenolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	100%	100%	100%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Bisoprolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	68%	52%	57%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Amidotrizoesäure	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	1.456	1352	1825	1.787
GAK-Filter 3	<50	887	1.351	1.408	1.408

Sulfamethoxazol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	128	229	310	343
GAK-Filter 3	<50	68	123	151	151

Bezafibrat	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	187	189	168
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

Carbamazepin	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	82	209	301	357
GAK-Filter 3	<50	<50	65	166	166

Diclofenac	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	151	364	418	334
GAK-Filter 3					

Iopromid	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	<50	134	127
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	94	94

Atenolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	<50	<50	<50
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

Bisoprolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	59	100	90
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

Metropolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	53%	86%	71%	72%
GAK-Filter 3	100%	100%	90%	88%	93%

4-AAA	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	50%	38%	43%
GAK-Filter 3	100%	92%	88%	87%	100%

4-FAA	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	3%	55%	50%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Phenazon	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	39%	50%	66%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Sotalol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	100%	86%	80%	83%
GAK-Filter 3	100%	100%	100%	100%	100%

Metropolol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	94	172	407	375
GAK-Filter 3	<50	<50	120	150	87

4-AAA	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	190	390	371
GAK-Filter 3	<50	66	85	87	85

4-FAA	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	108	131	151
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

Phenazon	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	55	55	55
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

Sotalol	1.000 BV	10.000 BV	20.000 BV	30.000 BV	Gesamt
GAK-Filter 2, 1/2	n.B.	<50	95	137	110
GAK-Filter 3	<50	<50	<50	<50	<50

