

**Potential von Membranbioreaktoren
zur Entfernung von
polaren persistenten Spurenstoffen
aus Kommunalabwasser**

vorgelegt von
**staatlich geprüfter Lebensmittelchemiker
Stefan Weiß**

**Fakultät III
- Prozesswissenschaften –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-**

Genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Lothar W. Kroh

Gutachter: PD Dr.-Ing. Thorsten Reemtsma

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Gutachter: Prof. Dr. Walter Giger

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 09.05.07

Berlin 2007

D 83

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Wasserreinhaltung der TU Berlin in der Zeit zwischen Februar 2003 bis März 2006 im Rahmen des EU-Projektes P-THREE „Removal of Persistent Polar Pollutants through Improved Treatment of Wastewater Effluents“.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie deren Begutachtung.

Herrn Priv. Doz. Dr.-Ing Thorsten Reemstma gilt mein besonderer Dank für die exzellente Betreuung meiner Arbeit, seine unermüdliche Bereitschaft zu Diskussion und Hilfe, seine vorbehaltlose Unterstützung bei den mannigfaltigen Aufgaben innerhalb dieses Projektes, sowie die Begutachtung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Walter Giger danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Den zahlreichen Mitarbeitern am Fachgebiet möchte ich für jegliche mir entgegengebrachte Hilfe bei mir zunächst nicht ganz geläufigen Themen sowie für das angenehme Arbeitsklima danken, das einen zugereisten Bayern sich schon in der ersten Woche wohlfühlen ließ. Ich habe in dieser Zeit neue Freunde und viel Erfahrung gewonnen und eine sehr gute Zeit gehabt. Ganz besonders hervorheben möchte ich hierbei Frau Dipl.-Ing. Renata Mehrez und Herrn Dipl.-Ing. Peter Bauer, die eine äußerst wertvolle Unterstützung bei der Inbetriebnahme und Betreuung des Membranbioreaktors waren, sowie Frau Angelika Kersten und Frau Katarzyna Szymanska.

Frau Jutta Jakobs danke ich für ihre immerwährende Geduld und Freundlichkeit, sowie ihre Zuverlässigkeit und ihr Engagement bei der Arbeit im Labor.

Den Mitarbeitern am Klärwerk Ruhleben danke ich für die Bereitstellung einer Räumlichkeit für den Membranbioreaktor, ihre Hilfe bei defekten Probennehmern und Schlauchpumpen, sowie die Versorgung mit Klarlaufproben.

Den Kooperationspartnern aus dem Projekt möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei zahlreichen interessanten Versuchen danken.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, die mich immer nach all ihren Möglichkeiten unterstützt haben.

„Tiefe Brunnen muss man graben, wenn man klares Wasser will.“

(Till Lindemann, Rosenrot)

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde das Verhalten einer Reihe von polaren persistenten Spurenstoffen (P3) in der konventionellen Abwasserbehandlung sowie in modernen Abwasserbehandlungstechniken wie Membranbioreaktoren (MBR) und Advanced Oxidation Processes (AOP) untersucht.

Zwei Monitoringkampagnen in verschiedenen europäischen Ländern zeigten, dass sich die meisten der untersuchten Industriechemikalien in allen untersuchten kommunalen Abwässern, viele auch in Oberflächenwässern nachweisen lassen. Viele der Stoffe zeigten nur geringe Unterschiede in Zu- und Ablaufkonzentrationen, was auf schlechte biologische Abbaubarkeit hindeutet.

Während einer Langzeitstudie an einer MBR-Pilotanlage in einer kommunalen Kläranlage in Berlin wurde das Potential untersucht, die biologische Abwasserbehandlung zu intensivieren und somit die Ablaufqualität der Kläranlage in Hinblick auf P3 zu verbessern. Hierbei wurden Naphthalinsulfonate, Benzothiazole und Benzotriazole untersucht, die in der Regel in der MBR-Anlage besser entfernt wurden. Unterschiedliche Betriebsbedingungen zeigten keine signifikanten Auswirkungen auf die Entfernungsleistung des MBR. Die Anlage zeigte sich darüber hinaus als robust gegenüber Störungen und Ausfällen.

Für die bislang kaum untersuchten Benzotriazole, die als Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden, wurde eine neue Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie-Methode entwickelt. Sie erwiesen sich als Komponenten mit sehr hohen Einzelstoffkonzentrationen im kommunalen Abwasser, weshalb sie in weiteren Kompartimenten des Wasserkreislaufs untersucht wurden. Im teilweise geschlossenen Wasserkreislauf der Region Berlin zeigte sich, dass in den Zuflüssen der Stadt nur geringe Mengen nachzuweisen sind, wohingegen in von Abwasser beeinflussten Oberflächengewässern die Belastung mit diesen Stoffen deutlich stieg. Diese Belastungen sind hauptsächlich auf die Verwendung der Stoffe in Flugzeugenteisungsmitteln und Geschirrspülmaschinenmitteln zurückzuführen. Auch in einigen untersuchten Proben einer Uferfiltration, die zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, konnten Benzotriazole nachgewiesen werden. 1H-Benzotriazol und die beiden Tolyltriazol-Isomere unterscheiden sich maßgeblich in ihrer biologischen Abbaubarkeit.

Da auch mit optimalen Betriebsbedingungen beim Einsatz von Membranbioreaktortechnologie lediglich eine graduelle Verbesserung der Kläranlagenablaufqualität zu erzielen ist, wurden darüber hinaus auch physikalisch-chemische Behandlungsmethoden in Betracht gezogen. Ozonung und Elektronenbestrahlung zeigten eine umfassendere Entfernung als die biologischen Prozesse.

ABSTRACT

In this study the behaviour of persistent polar pollutants (P3) in conventional activated sludge treatment as well as advanced wastewater treatment technologies, namely membrane bioreactors (MBR) and advanced oxidation processes (AOP), were investigated.

Two monitoring campaigns in various European countries showed that most of the investigated industrial chemicals were detected in all analyzed municipal wastewaters, as well as in many surface waters. Many of these compounds showed only moderate differences in influent and effluent concentrations which indicates poor biodegradability.

During a long-term study of a MBR pilot plant operated at a municipal wastewater treatment plant in Berlin the potential of intensification of biological wastewater treatment was investigated, and thus the enhancement of effluent quality regarding P3. Therefore naphthalene sulfonates, benzothiazoles and benzotriazoles were investigated, which showed usually better removal in the MBR. The influence of operational conditions on removal efficacy was not significant. Furthermore the plant proved to be robust to disturbances and breakdowns.

A new liquid chromatography tandem mass spectrometry method was developed for the rarely investigated group of benzotriazoles, which are used as corrosion inhibitors in industrial as well as domestic applications. They proved to be compounds with comparatively high single compound concentrations, which caused further investigations of other compartments of the water cycle. In the partially closed water cycle of the region Berlin only low concentrations were detected upstream of the city, whereas in wastewater influenced surface waters the concentrations increased explicitly. These loadings can mainly be attributed to the usage of these compounds in aircraft deicing fluids and dishwashing agents. In a few samples of bank filtration, which is used for drinking water production, benzotriazoles could be detected. 1H-benzotriazole and the two tolyltriazole isomers showed decisive differences in their biodegradability.

Since even under optimal operational conditions with membrane bioreactor technology only a gradual enhancement of wastewater effluent quality is achievable, physicochemical treatment technologies were considered. Ozonation and electron beam irradiation showed a more comprehensive removal of P3 compounds than biological processes.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ABT	2-Aminobenzothiazol
BG	Bestimmungsgrenze
B _R	Raumbelastung
BT	Benzothiazol
B _{Tri}	1H-Benzotriazol
B _{TS}	Schlammbelastung
BTSA	Benzothiazol-2-sulfonat
c/c ₀	auf Ausgangskonzentration bezogene Konzentration
CAS	Konventionelle Belebtschlammbehandlung (engl.: conventional activated sludge)
CE	Kollisionsenergie (engl.: collision energy)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CV	Konusspannung (engl.: cone voltage)
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: dissolved organic carbon)
ESI	Elektrospray-Ionisierung
F/M ratio	Schlammbelastung (engl.: food to microorganism ratio)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: high pressure liquid chromatography)
HRT	Hydraulische Verweilzeit (engl.: hydraulic retention time)
LC	Flüssigchromatographie
LOD	Nachweisgrenze (engl.: limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (engl.: limit of quantification)
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung eines ionisierten Moleküls
MBR	Membranbioreaktor
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
MS	Massenspektrometrie
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
MTBT	2-Methylthiobenzothiazol
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NDSA	Naphthalindisulfonat
NG	Nachweisgrenze
NSA	Naphthalinsulfonat
OHBT	2-Hydroxybenzothiazol
OTS	Organische Trockensubstanz
Q	Durchfluss
SPE	Festphasenextraktion (engl.: solid phase extraction)
SRT	Schlammverweilzeit (engl.: sludge retention time)
TS	Trockensubstanz
T _{Tri}	Tolyltriazol
V	Volumen

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
1.1	SPURENSTOFFE IN DER UMWELT	1
1.2	BENZOTRIAZOLE	5
1.3	MEMBRANBIOREAKTOREN	8
1.3.1	GRUNDPRINZIP DER BIOLOGISCHEN ABWASSERBEHANDLUNG	8
1.3.2	KENNGRÖßEN DER BIOLOGISCHEN ABWASSERBEHANDLUNG	9
1.3.3	KONVENTIONELLE BELEBTSCHLAMMBEHANDLUNG (CAS) VS. MEMBRANBIOREAKTOR (MBR)	10
1.3.4	ENTFERNUNG VON ORGANISCHEN SPURENSTOFFEN IM MBR	13
1.4	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE VERFAHREN (OZON UND AOP)	14
1.4.1	GRUNDPRINZIP DER OZONUNG	14
1.4.2	WEITERGEHENDE OXIDATION	15
1.5	ZIELE DER ARBEIT	17
2	<u>METHODEN</u>	<u>18</u>
2.1	MBR-BETRIEB	18
2.1.1	AUFBAU DER ANLAGE	18
2.1.2	ZULAUFINSTALLATION	20
2.1.3	BETRIEBSWEISE DER ANLAGE	21
2.2	BEPROBUNG	23
2.2.1	MONITORING	23
2.2.2	OBERFLÄCHENGEWÄSSER UND UFERFILTRATION IN DER REGION BERLIN	24
2.2.3	MBR-ANLAGE LABOR	24
2.2.4	MBR-ANLAGE KLÄRANLAGE	24
2.2.5	OXIDATION	25
2.2.6	ABBAUVERSUCH	25
2.3	ANALYTIK	26
2.3.1	SUMMENPARAMETER	26
2.3.2	SPURENSTOFFE	26
2.3.3	DATENAUSWERTUNG	27
3	<u>BENZOTRIAZOLE</u>	<u>28</u>
3.1	ENTWICKLUNG EINER METHODE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON BENZOTRIAZOLEN	28
3.1.1	CHROMATOGRAPHIE	28
3.1.2	MASSENSPEKTROMETRIE	30
3.1.3	EXTRAKTION UND WIEDERFINDUNG	33
3.1.4	ERMITTLUNG DES ISOMERENVERHÄLTNISSES IM TECHNISCHEN GEMISCH	34
3.2	PRODUKTUNTERSUCHUNGEN	37
3.3	BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT	38
3.3.1	ABBAUVERHALTEN	38
3.3.2	IDENTIFIKATION VON METABOLITEN	40

<u>4</u>	<u>VORKOMMEN VON P3 IN DER AQUATISCHEN UMWELT</u>	<u>46</u>
4.1	MONITORING	46
4.1.1	NAPHTHALINSULFONATE	46
4.1.2	BENZOTHIAZOLE	49
4.1.3	BENZOTRIAZOLE	50
4.1.4	VERGLEICH MIT ANDEREN P3	51
4.2	BENZOTRIAZOLE IN DER REGION BERLIN	52
<u>5</u>	<u>MEMBRANBIOREAKTOREN</u>	<u>56</u>
5.1	LABOR-VERSUCHE	56
5.1.1	NAPHTHALINSULFONATE	56
5.1.2	BTSA	59
5.2	KLÄRANLAGEN-VERSUCHE	61
5.2.1	REAKTORBETRIEB	61
5.2.2	SUMMENPARAMETER	63
5.3	VERGLEICH DER ENTFERNUNG VON P3 IN MBR UND CAS	66
5.3.1	NAPHTHALINSULFONATE	66
5.3.2	BENZOTHIAZOLE	70
5.3.3	BENZOTRIAZOLE	73
5.3.4	MÖGLICHE QUELLEN VON BENZOTRIAZOLEN	78
5.4	VERGLEICH MIT ANDEREN MBR	80
5.5	EINFLUSS VON BETRIEBSPARAMETERN AUF DIE ENTFERNUNG VON P3 IM MBR	82
5.5.1	HYDRAULISCHE VERWEILZEIT (HRT)	83
5.5.2	SCHLAMMAUFENTHALTSZEIT	85
5.5.3	SCHLAMMKONZENTRATION	87
5.5.4	SCHLAMMBELASTUNG	88
5.6	DER WATER CYCLE SPREADING INDEX	91
<u>6</u>	<u>ENTFERNUNG VON P3 MITTELS PHYSIKALISCH-CHEMISCHER OXIDATION</u>	<u>95</u>
6.1	OZONUNG	95
6.2	ELEKTRONENBESTRAHLUNG	98
6.2.1	VERGLEICH DER OXIDATIONSPRODUKTE BEI OZONUNG UND ELEKTRONENBESTRAHLUNG	98
<u>7</u>	<u>ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION</u>	<u>104</u>
7.1	BENZOTRIAZOLE	104
7.2	MBR	105
7.3	OXIDATION	106

I	SPURENSTOFFANALYTIK	124
I.1	CHEMIKALIEN	124
I.1.1	STANDARDS	124
I.1.1	LÖSUNGSMITTEL UND ANDERE REAGENZIEN	124
I.2	FESTPHASENEXTRAKTION	125
I.1.2	NAPHTHALINSULFONATE	125
I.1.3	BENZOTHAZOLE UND BENZOTRIAZOLE	126
I.3	CHROMATOGRAPHIE	127
I.1.4	NAPHTHALINSULFONATE (UND BTSA)	127
I.1.5	BENZOTHAZOLE UND BENZOTRIAZOLE (OHNE ISOMERENTRENNUNG)	127
I.1.6	BENZOTRIAZOLE (MIT ISOMERENTRENNUNG)	128
I.4	MASSENSPEKTROMETRIE	129
I.4.1	NAPHTHALINSULFONATE	129
I.4.2	BENZOTHAZOLE UND BENZOTRIAZOLE	130
II	DATEN	132
II.1	MONITORING	132
I.1.1	NAPHTHALINSULFONATE	133
I.1.2	BENZOTHAZOLE UND BENZOTRIAZOLE	135
II.2	MEMBRANBIOREAKTOREN	137
I.2.1	LABOR-VERSUCHE	137
I.2.2	KLÄRANLAGEN-VERSUCHE	147
I.2.3	VERGLEICH MIT ANDEREN MBR	163
II.3	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE PROZESSE	165
I.3.1	OZONUNG	165

1 Einleitung

1.1 Spurenstoffe in der Umwelt

Trinkwasser ist das wichtigste Lebensmittel und kann nicht ersetzt werden (DIN 2000). In den letzten Jahren ist das Wissen gestiegen, dass Spurenstoffe im Wasserkreislauf vorhanden sind, die letztendlich auch ins Trinkwasser gelangen können. Verantwortlich für diese Entwicklung ist zum einen die Tatsache, dass immer selektivere und sensitivere Analysemethoden wie Massenspektrometrie in Verbindung mit Flüssig- oder Gaschromatographie Stoffe im ng/L-Bereich und darunter nachweisen können. Das Ausmaß der Verschmutzung der Umwelt mit diesen Stoffen wird hierdurch immer offensichtlicher. Zum anderen wird ein immer größer werdender Anteil des Trinkwassers aus zumindest partiell geschlossenen Wasserkreisläufen gewonnen, d.h. dass Trinkwasser aus Oberflächen- und Grundwässern gewonnen wird, in die über Vorfluter aufbereitetes Abwasser eingeleitet wurde. Die Region Berlin ist hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel, denn deren Trinkwasserbedarf wird größtenteils aus Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung gedeckt. Im Hinblick auf die knapper werdenden Ressourcen an „reinem“ Wasser und den steigenden Bedarf an indirekter Wiederverwendung von Abwasser zur Trinkwasserproduktion ist es also unumgänglich, die Belastung des Wasserkreislaufs mit Spurenstoffen so gering wie möglich zu halten. Der Schutz des Trinkwassers wird in der Trinkwasserverordnung geregelt (TrinkwV, 2001). Es finden sich hier Grenzwerte zu ausgewählten chemischen Substanzen. Darüber hinaus verpflichtet der Gesetzgeber den Trinkwasserproduzenten, die Schadstoffbelastung zu minimieren.

In der aquatischen Umwelt sind es insbesondere polare Stoffe, die aufgrund ihrer Löslichkeit in Wasser hohe Mobilität aufweisen, und anthropogene wie auch natürliche Barrieren im Wasserkreislauf überwinden können. Abbildung 1 zeigt einen solchen Wasserkreislauf für polare Wasserinhaltsstoffe.

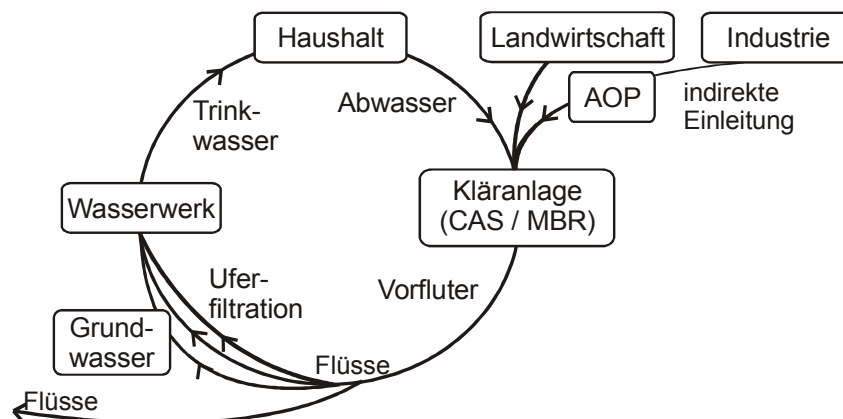


Abbildung 1: Verhalten von polaren Stoffen im Wasserkreislauf

Viele polare Stoffe sind biologisch schwer abbaubar. In dieser Arbeit wird für diese Stoffeigenschaft der Begriff „Persistenz“ verwendet. Da Sorption für polare Stoffe per Definition nur eine geringe Rolle spielt, bleibt als einziger Weg der Reduzierung der Belastung die Verdünnung im Wasserkreislauf. Solche polare persistente Stoffe bezeichnen wir als P3-Komponenten (**p**ersistent **p**olar **p**ollutants). Ein typisches und auch gut dokumentiertes Beispiel für solche Stoffe ist Ethylendiamintetraacetat (EDTA), ein Komplexbildner, der in industriellen Prozessen und in Verbrauchsgütern eingesetzt wird. EDTA ist unter Umweltbedingungen nicht biologisch abbaubar und kann nur durch Photolyse seines Eisenkomplexes zerstört werden. In den seltenen Fällen, in welchen EDTA in Monitoringkampagnen aufgenommen wurde, wurde es auch im gesamten Wasserkreislauf gefunden (Knepper, 2003; Knepper et al., 2005). Den meisten P3-Komponenten wird in der Trinkwasserverordnung nur durch die allgemeine Verpflichtung zur Schadstoffminimierung Rechnung getragen, nicht durch Grenzwerte. Für Kläranlagenbetreiber gibt es bezüglich P3 keine gesetzlichen Regelungen.

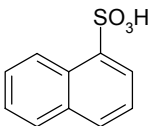
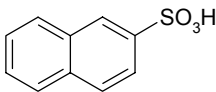
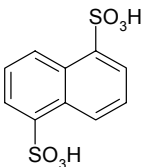
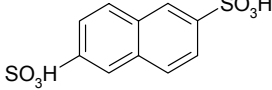
Der Abwasserbehandlung kommt im in Abbildung 1 dargestellten Wasserkreislauf eine zentrale Rolle zu, da über Mischkanalisation die Abwässer aus Haushalt, Industrie sowie Abläufe versiegelter Flächen behandelt und über die Vorfluter in den Kreislauf eingeleitet werden. Zwar ist das Ausmaß und die Qualität der kommunalen Abwasserbehandlung und damit auch der Oberflächengewässer in den letzten Jahrzehnten signifikant verbessert worden. Auch wird ein Teil der organischen Spurenstoffe zusammen mit dem Großteil der organischen Substanz in Kläranlagen mit heutzutage weitestgehend üblicher biologischer Reinigungsstufe entfernt. Auf der anderen Seite werden die Auflagen der Europäischen Union noch nicht überall komplett erfüllt (Commission of the European Communities, 2004): Demnach müssen alle Gemeinden mit Einwohnerwerten über 15000 über eine biologische Reinigungsstufe (Zweitbehandlung) verfügen; Gemeinden mit Einwohnerwerten über 10000, die Abwasser in ein ökologisch empfindliches Gebiet einleiten, müssen zusätzlich über eine Drittbehandlung (Nitrifikation/Denitrifikation und/oder Phosphorbehandlung) verfügen, um Eutrophierung der Oberflächengewässer zu verhindern (Commission of the European Communities, 2004). Auch sind viele Abwasserinhaltsstoffe biologisch schlecht abbaubar und werden daher auch in Oberflächengewässern wieder gefunden (Kolpin et al., 2002). Einige dieser Stoffe wurden auch als Indikatoren für die anthropogene Verschmutzung von Oberflächengewässern ausgewiesen (Glassmeyer et al., 2005).

Auch Massenmedien sind auf die Problematik aufmerksam geworden. In den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts erregte vor allem das Vorhandensein von Tensid-Verbindungen wie z.B. Lineare Alkybenzolsulfonate (LAS) in Trinkwasser Aufmerksamkeit, heutzutage fokussieren sich die Medien auf per se biologisch wirksame Pharmazeutika und endokrin wirksame Substanzen. Jüngste Beispiele sind Berichte über den „Medikamenten-Cocktail im Trinkwasser“ (SpiegelOnline, 2004) und Kokainabbauprodukte im Rhein und

weiteren Flüssen Europas (SpiegelOnline, 2005). Andere Stoffe finden bislang wenig Beachtung, obwohl viele in Industrie und Haushalt eingesetzte Chemikalien mit großen Produktionsvolumina in höheren Konzentrationen in der aquatischen Umwelt vorkommen, und zum Teil auch biologische Wirksamkeit aufweisen, wie z.B. Korrosionsinhibitoren oder Antioxidantien.

Naphthalinsulfonate sind eine dieser Stoffgruppen. Es handelt sich um eine Gruppe aromatischer Sulfonate, die in der Natur nur selten vorkommen (Kertesz, 1999). Ihr Auftreten in der aquatischen Umwelt ist somit anthropogener Herkunft. Zum Einsatz kommen sie in verschiedenen industriellen Prozessen als Detergentien oder Dispergiermittel. In Form der Kondensationsprodukte mit Formaldehyd werden die so genannten Sulfonierten Naphthalin Formaldehyd Kondensate (SNFK) als Betonverflüssiger oder synthetische Gerbstoffe eingesetzt (Stüber, 2005). Ferner treten sie noch als Intermediate bei der Herstellung von Azofarbstoffen auf (Stüber, 2005). Zum industriellen Einsatz kommt zumeist ein technisches Isomerengemisch, das zwei stellungsisomere Monosulfonate (NSA) und sechs stellungsisomere Disulfonate (NDSA) enthält. Beispielstrukturen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Beispielstrukturen von Naphthalinsulfonaten

	Beispiel	Struktur	Beispiel	Struktur
Monosulfonate	Naphthalin-1-sulfonat		Naphthalin-2-sulfonat	
	Naphthalin-1,5-disulfonat		Naphthalin-2,6-disulfonat	

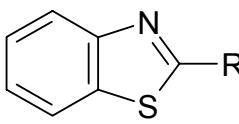
Alle diese Stoffe sind starke Säuren mit pK_s -Werten von -1 bis 2 (Stüber, 2005), weshalb sie oberhalb von pH 2 dissoziiert als Anionen vorliegen, und damit in der aquatischen Umwelt sehr mobil sind. Die Isomere zeichnen sich weiterhin durch große Unterschiede in der biologischen Abbaubarkeit aus: Während die Monosulfonate sehr leicht abbaubar sind, vermindert sich die biologische Abbaubarkeit mit höherem Substitutionsgrad. Aber auch die Position der Sulfonatgruppe hat erheblichen Einfluss auf die Abbaubarkeit. So gibt es unter den Disulfonaten besser abbaubare Isomere (z.B. 1,6-NDSA) und solche, die nicht biologisch abbaubar sind (1,5-NDSA) (Stüber, 2005). Diese Eigenschaften machen die Naphthalinsulfonate zu idealen Indikatorsubstanzen für die Leistungsfähigkeit der biologischen Abwasserbehandlung.

In Kommunalabwasser wurde eine durchschnittliche Gesamtkonzentration von 17 $\mu\text{g/L}$ gefunden, wobei die prozentuale Verteilung der Mono- und Disulfonate mit der des technischen Gemisches korrelierte (Stüber, 2005). Die beiden Monosulfonate nehmen den größten Anteil ein

(60 %), 37 % verteilen sich auf die sechs Naphthalindisulfonate. Im Ablauf einer Kläranlage wurde noch eine Gesamtkonzentration von durchschnittlich 3,2 µg/L nachgewiesen, wobei sich die prozentuale Verteilung aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit der Monosulfonate verschiebt und überwiegend Disulfonate vorkommen (Stüber, 2005).

Eine weitere Substanzklasse von Industriechemikalien mit hohem Produktionsvolumen sind die **Benzothiazole**, die in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger in der Gummiproduktion eingesetzt werden. Darüber hinaus finden sie noch als Biozide in der Papier-, Leder- und Holzherstellung sowie in Bootsanstrichen Anwendung. In kommunalen Abwässern sind die ursprünglich verwendeten Benzothiazole wie Benzothiazolyldisulfid (MBTS), 2-Morpholinothiobenzothiazol (MoTBT) oder 2-Thiocyanomethylthiobenzothiazol (TCMTB) nicht mehr nachweisbar, sondern vielmehr die Transformationsprodukte, deren Strukturen in Tabelle 2 dargestellt sind (Kloepfer et al., 2005).

Tabelle 2: Strukturen von im kommunalen Abwasser nachgewiesenen Benzothiazolen

Grundstruktur	Rest	Name	Akronym
	R = H	Benzothiazol	BT
	R = NH ₂	2-Aminobenzothiazol	ABT
	R = S-CH ₃	2-Methylthiobenzothiazol	MTBT
	R = SO ₃ H	Benzothiazol-2-sulfonsäure	BTSA
	R = SH	2-Mercaptobenzothiazol	MBT
	R = OH	2-Hydroxybenzothiazol	OHBT

Aufgrund der unterschiedlichen funktionellen Gruppen weisen die Benzothiazole ein wesentlich breiteres Spektrum an Stoffeigenschaften auf, als die vergleichsweise homogene Gruppe der Naphthalinsulfonate. MTBT ist relativ unpolar und nicht-ionisch, dem gegenüber stehen das polare und anionische BTSA und das ebenfalls polare kationische ABT.

Über das Vorkommen und Verhalten der Benzothiazole in Kommunalabwasser wurden bereits Untersuchungen an der TU Berlin durchgeführt. Durchschnittlich wurden in einer Berliner Kläranlage 3,0 µg/L der analysierten Benzothiazole nachgewiesen, wobei BTSA und BT hier die vorherrschenden Einzelsubstanzen sind (Kloepfer, 2005). In den entsprechenden Abläufen der Kläranlage wurde nur eine unwesentlich niedrigere Konzentration von durchschnittlich 2,9 µg/L festgestellt (Kloepfer et al., 2004; Kloepfer et al., 2005). Diese schlechte biologische Abbaubarkeit und demzufolge mutmaßliche Verteilung der Benzothiazole im Wasserkreislauf veranlasste weitere Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit.

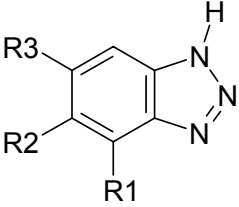
Eine strukturell ähnliche Stoffgruppe sind die Benzotriazole, zu deren Vorkommen und Verhalten bislang wenige Untersuchungen vorliegen. Aus diesem Grund werden sie im nächsten Abschnitt getrennt behandelt.

1.2 Benzotriazole

Bei 1,2,3-Benzotriazolen handelt es sich um eine Gruppe von polaren Substanzen mit hohem Produktionsvolumen, die breite Anwendung in verschiedenen industriellen Prozessen sowie im Haushalt finden. Nach Informationen eines Herstellers beträgt das Produktionsvolumen etwa 9000 Tonnen/Jahr.

Die Benzotriazole weisen strukturelle Ähnlichkeiten zu den Benzothiazolen auf: statt eines aromatischen Fünfrings mit einem S- und einem N-Atom wie bei den Benzothiazolen beinhalten sie drei N-Heteroatome. Strukturen und Namen der in dieser Arbeit untersuchten Benzotriazole sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Strukturen und Bezeichnungen der untersuchten Benzotriazole

Grundstruktur	Rest	Name	Akronym
	R1, R2, R3 = H	1H-Benzotriazol	BTri
	R1=CH ₃ , R2, R3=H	4-Tolyltriazol	4-TTri
	R2=CH ₃ , R1, R3=H	5-Tolyltriazol	5-TTri
	R1=H, R2, R3=CH ₃	5,6-Xyllyltriazol	XTri

1H-Benzotriazol (BTri) und die methylierten Tolyltriazole (TTri), die als technisches Gemisch des 4- und 5-Isomers kommerziell erhältlich sind, werden als Korrosionsinhibitoren in Enteisungsflüssigkeiten für Flugzeuge und Automobile, in Bremsflüssigkeiten, in der Metallverarbeitung, und in industriellen Kühlsystemen eingesetzt (Gruden et al., 2001). Im häuslichen Gebrauch sind sie als Silberschutz in Geschirrspülmaschinenmitteln zu finden (Ort et al., 2005). Ihre Wirkung beruht auf der Ausbildung eines dünnen komplexierenden Films auf metallischen Oberflächen, der das darunter liegende Metall vor Korrosion schützt.



Abbildung 2: Flugzeugenteisung

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von Benzotriazolen ist der Einsatz auf Flughäfen. Abbildung 2 zeigt, wie die Enteisungsmittel eingesetzt werden. Gebräuchliche kommerzielle Enteisungsflüssigkeiten enthalten laut Literatur etwa 0,5-1,0 % Benzotriazole als Zusatz (Gruden et al., 2001; Pillard et al., 2001; Hart et al., 2004). Die Enteisungsflüssigkeiten werden üblicherweise vor dem Abflug aufgebracht, um sichere Start- und LandeprozEDUREN zu gewährleisten. Es soll schon vorhandenes Eis entfernt werden und die Bildung neuen Eises verhindert werden. Ein mittelgroßer internationaler Flughafen kann abhängig von den Wetterverhältnissen pro Wintersaison 1000 – 10000 Tonnen an Enteisungsmitteln verbrauchen (Hem et al., 2003). Die deutsche „tageszeitung“ berichtete

kürzlich, dass pro Flugzeug bei einem Enteisierungsvorgang mindestens 500 L Enteisierungsmittel verbraucht werden (die tageszeitung, 2005). Weil die Mittel versprüht werden, gehen 20-60 % davon durch Diffusion in die Luft verloren. In Europa (Oslo, Norwegen) wird bereits die Möglichkeit der Enteisierung mittels Infrarot-Bestrahlung getestet – eine Methode, die von der US-Luftfahrtbehörde FAA 1997 genehmigt wurde und noch im gleichen Jahr deren Umweltpreis erhielt (die tageszeitung, 2005).

In einer US-amerikanischen Untersuchung wurde nachgewiesen, dass erhöhte Enteisungsaktivitäten auf einem Flughafen mit einer erhöhten Sterblichkeit bei Fischen, die flussabwärts des Flughafens platziert waren, zusammenhängen (Cancilla et al., 2003a). Benzotriazole wurden auch im Gewebe dieser Fische nachgewiesen (Cancilla et al., 2003a), sind jedoch nicht alleine für die toxikologischen Effekte von Enteisierungsmitteln verantwortlich: Hauptbestandteil der Formulierungen ist Ethylen- oder Propylenglykol, das selbst toxisch ist und das einen stark erhöhten BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf) verursacht. Jedoch sind Enteisierungsmittel signifikant toxischer als Lösungen, die nur Glykol enthalten (Cornell et al., 2000). Die akute Toxizität von 5-TTri auf aquatische Organismen liegt im unteren bis mittleren mg/L-Bereich (Pillard et al., 2001). Ein weiteres Problem der Benzotriazole als Zusatzmittel in Flugzeugenteisierungsmitteln ist, dass der Abbau der Hauptkomponente Glykol durch Bodenmikroorganismen durch diese gehemmt wird (Cornell et al., 2000). In einem Beobachtungsbrunnen an einem internationalen Flughafen in den USA wurden Benzotriazol-Konzentrationen gefunden (126 mg/L BTri bzw. 198 mg/L TTri), die die akuten Toxizitätswerte um ein Vielfaches übersteigen, und ausreichend hoch wären, um den biologischen Abbau des Glykols im Untergrund zu inhibieren (Cancilla et al., 1998). In der Diskussion stehen Benzotriazole darüber hinaus, weil sie nitrifikationshemmend wirken (Callender und Davis, 2002).

Benzotriazole sind polare und schwach basische (pK_s -Werte 8,2 bis 8,8) Substanzen mit einer moderaten Tendenz in die organische Phase über zu gehen ($\log K_{ow}$ 1,23 für BTri und 1,89 für TTri) (Hart et al., 2004). Aufgrund dieser Eigenschaften liegt die Vermutung nahe, dass Benzotriazole sehr mobil in der aquatischen Umwelt sind. Es gibt einige Studien, die sich mit dem Auftreten von 5-TTri in aquatischen Kompartimenten befassen – es handelt sich vornehmlich um Monitoringstudien: 5-TTri wurde in Oberflächengewässern in Median-Konzentrationen von 0,4 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen (Kolpin et al., 2002), in Abläufen von und Grundwässern nahe von Flughäfen (Cancilla et al., 1998; Cancilla et al., 2003a; Cancilla et al., 2003b) und landwirtschaftlich genutzten Feldern, die mit behandeltem Abwasser bewässert wurden (Pedersen et al., 2003). In diesen Studien wurde GC-MS nach Anreicherung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Festphasenextraktion für die Bestimmung von Benzotriazolen eingesetzt. Weder BTri noch 4-TTri wurden in diesen Studien berücksichtigt, was am Fehlen einer geeigneten Methode liegen könnte. In einem simulierten Grundwasser-

anreicherungs experiment mit Bodensäulen wurde 5-TTri das Potential, Grundwasser zu erreichen, zugeschrieben (Cordy et al., 2004), obwohl das 5-Isomer als das biologisch besser abbaubare Isomer gilt (Cancilla et al., 1998). Da in erstgenannter Untersuchung das 4-Isomer nicht erwähnt wird, könnte auch hier eine nicht ausreichende analytische Unterscheidung zwischen den Isomeren den Widerspruch verursachen. Während des Schreibens dieser Arbeit wurde eine Untersuchung aus der Schweiz veröffentlicht, in der Benzotriazol in Mediankonzentrationen von 18 µg/L und Tolyltriazole als Summe in Mediankonzentrationen von 10 µg/L in allen 24 untersuchten kommunalen Kläranlagen nachgewiesen wurden (Voutsas et al., 2006). In vereinzelt Beprobungen aus 10 Kläranlagen wurde eine schlechte Elimination von Benzotriazolen festgestellt (Voutsas et al., 2006). Systematische Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten von Benzotriazolen in Abwasser und der Emission in die Umwelt fehlten jedoch zu Beginn dieser Arbeiten.

In den meisten der bisher veröffentlichten Studien basiert die Analytik auf Gaschromatographie-Massenspektrometrie nach Festphasenextraktion. Für die Analyse von polaren Stoffen in wässrigen Proben ist aber insbesondere die Flüssigchromatographie im Kopplung mit der Massenspektrometrie geeignet (Reemtsma, 2003). Polare Analyten lassen sich hier unabhängig von ihrer Flüchtigkeit und thermischen Stabilität analysieren. Arbeitsaufwendige und verlustreiche Derivatisierungsschritte entfallen, im Lichte der immer empfindlicheren MS-Detektoren sind auch immer häufiger Direktanalysen der wässrigen Proben ohne vorherige Anreicherungsschritte möglich. Darüber hinaus bietet die LC-MS den Vorteil, dass auch Erkenntnisse über die meist polareren Metabolite von Spurenstoffen gewonnen werden können. Im Zuge dieser Arbeit wird deshalb eine Methode für die Bestimmung der in Tabelle 3 dargestellten Benzotriazole mittels Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie entwickelt, die es erlaubt, die meisten Abwasserproben sowie viele Oberflächenwasserproben mit Direktinjektion ohne vorherige Anreicherung zu analysieren.

Benzotriazole scheinen wie auch Benzothiazole und Naphthalinsulfonate typische P3-Komponenten zu sein. Im Folgenden werden nun Möglichkeiten vorgestellt, wie die Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser mit P3 durch den Einsatz von modernen (Ab)wasserbehandlungstechniken verringert werden könnte. Die erste Möglichkeit bietet der Einsatz von Membranbioreaktoren (MBR), die eine Intensivierung der biologischen Abwasserbehandlung darstellen. Die zweite Möglichkeit bietet die Behandlung von Abwasser durch Oxidationsprozesse wie Ozonung oder Weitergehende Oxidationsprozesse (AOP).

1.3 Membranbioreaktoren

Bei Membranbioreaktoren (MBR) handelt es sich um eine relativ junge Variante der biologischen Abwasserbehandlung, bei der die Belebtschlammbehandlung direkt mit Membrantrenntechnik kombiniert wird. Die ersten Kombinationen dieser Art wurden bereits seit Ende der 1960er Jahre eingesetzt, jedoch zunächst nur für die Behandlung von konzentrierten Abwässern wie z.B. aus der Industrie. Die Investitions- und Betriebskosten waren lange Zeit zu hoch, um einen wirtschaftlichen Einsatz in der kommunalen Abwasserbehandlung gewährleisten zu können. Die Preise für Membranen fallen stetig, weswegen MBR vom wirtschaftlichen Standpunkt gesehen bald wettbewerbsfähig sein könnten.

Im Folgenden sollen die Grundprinzipien der biologischen Abwasserbehandlung und die potentiellen Vorteile der MBR-Technologie gegenüber der konventionellen Belebtschlammbehandlung dargestellt werden. Der Schwerpunkt liegt hierbei bei den Verfahrenscharakteristika, die sich auf die mögliche verbesserte Entfernung von P3-Komponenten beziehen.

1.3.1 Grundprinzip der biologischen Abwasserbehandlung

Die biologische Abwasserreinigung beruht auf der Umsetzung der im Abwasser enthaltenen organischen und teilweise anorganischen Stoffe, die von Mikroorganismen als Substrat verwertet werden. Da es sich bei den für diese Arbeit relevanten Prozessen fast ausschließlich um aerobe (in Gegenwart von Sauerstoff ablaufende) Prozesse handelt, wird an dieser Stelle auch nur auf diese Art der Prozesse eingegangen.

Beim Stoffwechsel von chemoorganoheterotrophen Bakterien unterscheidet man zwischen Baustoffwechsel und Energiestoffwechsel. Ein Teil der als Nährstoffe genutzten abbaubaren organischen Verbindungen wird zum Aufbau neuer Biomasse genutzt (Baustoffwechsel), der andere Teil wird unter Verbrauch von Sauerstoff bis hin zu den Endprodukten Kohlendioxid, Wasser und anorganische Salze oxidiert, um Energie zu gewinnen (Energiestoffwechsel).

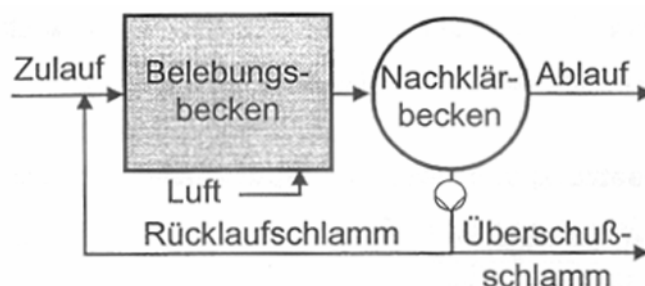


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer konventionellen Belebungsanlage (Günder, 1999)

Die biologische Abwasserbehandlung ist heute ein wichtiger Teilprozess der kommunalen Abwasserbehandlung und ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren. In der Regel ist eine Belebtschlammbehandlung ohne Drittbehandlung nach dem in Abbildung 3 dargestellten Prinzip aufgebaut. Nach einer mechanischen Vorreinigung mittels Rechenanlagen fließt das Abwasser in das so genannte Belebungsbecken, wo die biologischen Umsetzungsprozesse stattfinden. Durch Belüftung werden die Mikroorganismen als Flocken in der Schwebelage gehalten und mit Sauerstoff versorgt. Die zu entfernenden Stoffe werden an den Flocken sorbiert, in die Zellen transportiert, und in neue Zellsubstanz, Energie und Mineralisationsprodukte umgewandelt (ATV, 1997). Da ständig neuer Zulauf nachfließt, wird das Abwasser-Belebtschlammgemisch aus dem Belebungsbecken verdrängt und gelangt in das Nachklärbecken. Hier wird der Schlamm von dem gereinigten Abwasser abgetrennt, um ihn zum einen als Rücklaufschlamm in das Belebungsbecken zurückzuführen, und zum anderen Teil als Überschussschlamm zu entsorgen.

1.3.2 Kenngrößen der biologischen Abwasserbehandlung

Um eine Elimination der organischen Abwasserinhaltsstoffe zu gewährleisten, ist es nötig, dass diese Stoffe eine bestimmte Zeit in Kontakt mit den Mikroorganismen im Belebungsbecken treten. Diese Kontaktzeit wird als hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time HRT) bezeichnet und errechnet sich aus dem Beckenvolumen V [m³] und dem Anlagendurchfluss Q [L/h] der Anlage.

$$\text{HRT} = V/Q \quad [\text{h}]$$

Die Konzentration der im Abwasser-Belebtschlammgemisch enthaltenen Mikroorganismen wird durch die Belebtschlammkonzentration gemessen als Schlammtrockensubstanz TS [g/L] erfasst. Prinzipiell gilt, dass eine größere Menge an Mikroorganismen mehr abbaubare organische Inhaltsstoffe umsetzen kann.

Der am weitesten verbreitete Parameter zur Erfassung der biologischen Abbaubarkeit eines Abwassers ist der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB). Der BSB gibt die durch den aeroben mikrobiellen Abbau hervorgerufene Sauerstoffzehrung in einem bestimmten Zeitraum, meist innerhalb von 5 Tagen (BSB₅), an. Zur Bestimmung der Gesamtelimination von Schmutzstoffen durch die biologische Abwasserbehandlung dienen aber häufiger die Parameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC). Der CSB beschreibt die Summe aller oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen aus einer unfiltrierten, homogenisierten Wasserprobe, wohingegen der DOC die gelösten organischen Substanzen aus der filtrierten Probe erfasst.

Unter der Raumbelastung B_R versteht man die pro Tag durch den Durchfluss Q [m^3/d] zugeführte Fracht an organischen Substraten S [$\text{kg CSB}/\text{m}^3$] gemessen als CSB oder BSB, bezogen auf das Beckenvolumen V

$$B_R = Q \cdot S / V \quad [\text{kg CSB}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$$

Um das für die vorhandenen Organismen verfügbare Nahrungsangebot zu beschreiben, bezieht man die Raumbelastung auf die vorhandene Menge an Belebtschlamm, und erhält somit die Schlammbelastung B_{TS} , im Englischen auch als „food/microorganism (F/M) ratio“ bezeichnet.

$$B_{TS} = B_R / TS \quad [\text{kg CSB}/\text{kg} \cdot \text{TS} \cdot \text{d}]$$

Die Schlammbelastung bestimmt wesentlich die Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen und somit die Zunahme ihrer Biomasse, die auch als Zellertrag Y [$\text{g TS}/\text{g CSB}$] bezeichnet wird. Der Überschussschlamm ist die Menge an Y , die aus dem System entfernt werden muss, um die Konzentration an Belebtschlamm konstant zu halten. Zur Berechnung der Überschussschlammproduktion wird die anfallende Schlammmenge häufig auf die Abbauleistung bezogen, woraus sich die spezifische Überschussschlammproduktion $\dot{U}_{SB}$ ergibt, die wie folgt berechnet wird: $Q_{\dot{U}S}$ ist hierbei das täglich entnommene Volumen an Überschussschlamm [L/d], ΔS die Menge an abgebauten Substrat [kg CSB (oder BSB)/ m^3].

$$\dot{U}_{SB} = Q_{\dot{U}S} \cdot TS / Q \cdot \Delta S \quad [\text{kg}/\text{kg CSB}]$$

Das Schlammalter oder die Schlammverweilzeit [sludge retention time, SRT] wird aus der täglich entnommenen Menge an Belebtschlamm $Q_{\dot{U}S} \cdot TS$ [$\text{kg TS}/\text{d}$] berechnet:

$$\text{SRT} = V \cdot TS / Q_{\dot{U}S} \cdot TS \quad [\text{d}]$$

Das Schlammalter ist ein wesentlicher Parameter, der die Abbauleistung der mikrobiellen Population beschreibt. Zum Abbau organischer Substanzen sind substratspezifische Adaptionszeiten nötig. Je höher also das Schlammalter ist, desto mehr ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass sich auch auf schwer biologisch abbaubare Substanzen spezialisierte Bakterienstämme im System ansiedeln.

1.3.3 Konventionelle Belebtschlammbehandlung (CAS) vs. Membranbioreaktor (MBR)

Obwohl sich das konventionelle Belebungsverfahren (CAS, engl.: conventional activated sludge) in der Abwasserbehandlung bewährt hat, scheint dessen Entwicklungspotential im Hinblick auf die steigenden Ansprüche an die Wasserqualität und damit an die Leistungsfähigkeit der Kläranlagen ausgereizt. Ein limitierender Faktor in der CAS-Behandlung ist sicherlich die Nachklärung (Günder, 1999). Im Nachklärbecken können nur die Teile des Belebtschlammes abgetrennt werden, die gut absetzbar sind. Im Ablauf konventioneller

Kläranlagen finden sich deshalb noch immer zwischen 5 und 15 mg/L an partikulären Stoffen oder freischwimmenden Mikroorganismen (Krauth und Günder, 1997). Durch Stoßbelastungen kann dieser Anteil noch erhöht werden. Einerseits können so pathogene Viren oder Keime in die Oberflächengewässer eingeleitet werden (Rosenberger et al., 2000). Auf der anderen Seite ist diese Verfahrensweise auch für den Abbau von organischen Schadstoffen nicht optimal, denn die Schlammkonzentration in der Belebung muss relativ gering gehalten werden (3-maximal 5 g/L), da sich die Absetzeigenschaften mit steigender Biomassekonzentration verschlechtern (Ben Aim und Semmens, 2002). Um die Schlammkonzentration in diesem Rahmen zu halten, müssen große Mengen an Überschussschlamm entnommen werden, was sich wiederum negativ auf das Schlammalter auswirkt. Darüber hinaus muss der Überschussschlamm entwässert und entsorgt werden. Dies bedeutet zusätzlichen Arbeits- und Finanzaufwand.

In der konventionellen Behandlung werden also die Möglichkeiten der biologischen Abwasserreinigung nicht vollends ausgeschöpft. Die Nachklärung wurde auch als „Achillesferse“ der biologischen Abwasserreinigung bezeichnet (Stephenson et al., 2000).

Bei Membranbioreaktoren (MBR) handelt es sich im Prinzip um ein Kombinationsverfahren aus einer biologischen Behandlungsstufe mit Membrantechnologie. Die Membranen können entweder nachgeschaltet sein (externe Anordnung) oder in das Abwasser-Belebtschlammgemisch getaucht sein (interne Anordnung), wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist. Durch den Einsatz der Membranen ergibt sich zunächst der Vorteil des vollständigen Rückhalts der im Abwasser suspendierten Feststoffe, sowie auch der Biomasse. Die in der CAS übliche Nachklärung mittels Sedimentation wird somit ersetzt, und die Entfernung der Partikel im MBR ist nicht mehr abhängig von deren Absetzbarkeit. Spurenstoffe sind in der Regel zu klein, als dass sie von den üblicherweise eingesetzten Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen mit Porengrößen von 0,005 – 10 µm zurückgehalten werden könnten.

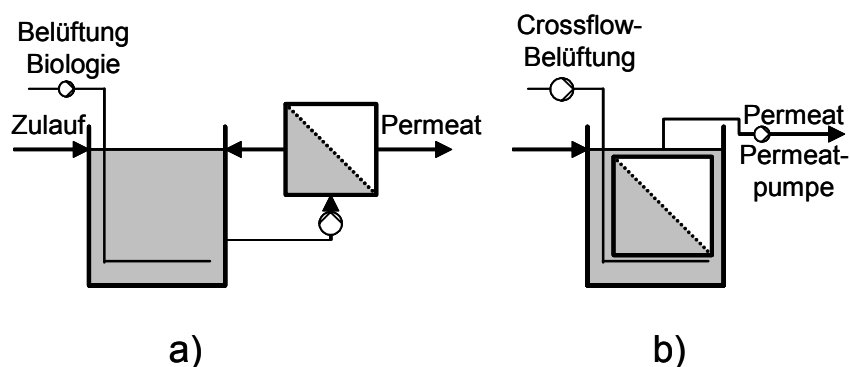


Abbildung 4: Schematische Darstellung von MBR mit externer (a) und interner (b) Anordnung (Günder, 1999)

Gleichwohl ergeben sich aus der Kombination der beiden Verfahren darüber hinaus gehende Vorteile, die sich auch positiv auf die Entfernung von Spurenstoffen auswirken können: Im

Wesentlichen handelt sich um veränderte Eigenschaften der mikrobiellen Population – der so genannten Biozönose –, die im Folgenden beschrieben werden:

Aufgrund des vollständigen Rückhalts der Biomasse können MBR mit wesentlich höheren Belebtschlammkonzentrationen betrieben werden; üblich sind Schlammkonzentrationen von 10 – 20 g/L, wohingegen bei CAS Schlammkonzentrationen von 5 g/L nicht überschritten werden können. Die Mikroorganismen im MBR besitzen alle die gleiche Verweilzeit, die durch die Entnahme des Überschussschlamms bestimmt wird. Bei gleicher Raumbelastung führen höhere Schlammkonzentrationen zu einem niedrigeren Substratangebot je Organismus, also zu einer geringeren Schlammbelastung (F/M ratio). In MBR-Anlagen liegt die Schlammbelastung üblicherweise zwischen 0,05 und 0,10 kg CSB/kg TS · d (Stephenson et al., 2000), bei CAS-Anlagen etwas bei 0,18 kg CSB/kg TS · d (Gnirss et al., 2003). Aufgrund der stärkeren Substratlimitierung im MBR befinden sich die Mikroorganismen stärker im Erhaltungsstoffwechsel (Witzig et al., 2002). Das vorhandene Substratangebot wird somit zunächst für den Erhalt der Lebensfunktionen genutzt, und wird dadurch weniger zum Zellwachstum genutzt. Die Produktion an Überschussschlamm wird so deutlich verringert (Rosenberger et al., 2000).

Da die Überschussschlammproduktion also in MBR geringer ist als in CAS, können höhere Schlammverweilzeiten (SRT) erzielt werden. Zudem sind SRT und HRT entkoppelt, so dass dies auch bei gleichzeitig geringerer HRT realisiert werden kann (Stephenson et al., 2000; Ben Aim et al., 2002). Durch die geringere Überschussschlammproduktion ist die Ansiedlung von langsam wachsenden, spezialisierten Bakterienstämmen begünstigt, die auch schwer abbaubare organische Schadstoffe umsetzen können (Rosenberger et al., 2002). Solche Bakterienstämme werden aus CAS-Anlagen üblicherweise ausgewaschen (Visvanathan et al., 2000).

Neben Schlammkonzentration und –alter hat die Membranfiltration des weiteren Einfluss auf Struktur und Leistungsfähigkeit des Schlamms. Während in der CAS die Organismen zur Ausbildung von Flockenverbänden tendieren, dominieren im MBR suspendierte Einzelzellen und kleine, einheitliche Flocken (Grund: Turbulenzen durch Cross-Flow-Überströmung). Vorteilhaft daran ist der verbesserte Transport von Sauerstoff und Substrat an die Oberfläche der Bakterienzellen, wodurch eine höhere Abbaurate und eine bessere Ausnutzung des angebotenen Sauerstoffs erreicht wird (Sun et al., 2003).

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass MBR eine Intensivierung der biologischen Abwasserbehandlung darstellt. Somit stellte sich die Frage, inwieweit diese Intensivierung dazu beitragen kann, die Entfernung von organischen Spurenstoffen in der Abwasserbehandlung zu verbessern.

1.3.4 Entfernung von organischen Spurenstoffen im MBR

Es ist bereits bekannt, dass MBR neben der stark verbesserten hygienischen Qualität bessere Eliminationsleistungen im Hinblick auf organische Summenparameter (DOC und CSB) erreichen können (Stephenson et al., 2000; Visvanathan et al., 2000). Der DOC im Ablauf von MBR-Anlagen kann 1-2 mg/L niedriger sein als in entsprechenden Abläufen von CAS-Anlagen (Kloepfer et al., 2004). Allerdings ist zu beachten, dass ein höherer DOC in CAS-Abläufen zum Teil auch aus der Lysis von abgestorbenen Mikroorganismen stammen kann. Das Verhalten dieser Technologie bezüglich der Entfernung von P3-Komponenten ist bedeutend weniger untersucht. Dieses Wissen ist aber ausschlaggebend, um das Potential von Membranbioreaktoren zur Verbesserung der Qualität von Abwasser, das indirekt wieder genutzt werden soll, besser zu verstehen.

Physikalischer Rückhalt durch die Membran oder Sorption an der Membran sind für Spurenstoffe von geringfügiger Bedeutung. Für apolare, nicht abbaubare Stoffe ist Sorption an die Biomasse und der darauf folgende Rückhalt der Feststoffe an der Membran der entscheidende Entfernungsmechanismus. Für polare Stoffe jedoch ist Sorption vernachlässigbar, und biologischer Abbau der dominierende Mechanismus, der zum Entfernen der Stoffe aus dem Abwasser beitragen kann.

Die bisherigen Publikationen der letzten Jahre lassen keine eindeutigen Schlüsse hinsichtlich der Entfernung von polaren Stoffen im MBR zu: Einige Autoren konstatieren eine verbesserte Entfernungsleistung gegenüber CAS für verschiedene saure Pharmazeutika (Kimura et al., 2005; Quintana et al., 2005), endokrin wirksame Substanzen (Wintgens et al., 2004) oder Benzothiazole (Kloepfer et al., 2004). De Wever et al. zeigten, dass nicht nur die Entfernung der leicht abbaubaren linearen Alkylsulfonate (LAS) leicht verbessert wurde, sondern dass die MBR-Abläufe auch geringere Konzentrationen an den schwerer abbaubaren Metaboliten enthielten (De Wever et al., 2004). Pyrazolonen, eine Arzneimittelstoffgruppe, wurde eine geringfügig bessere Entfernung im MBR zugeschrieben (Zuehlke, 2004).

Andere Autoren sprechen MBR keine signifikant verbesserte Entfernung der untersuchten Pharmazeutika, endokrin wirksamen Stoffe oder Duftstoffe zu (Clara et al., 2004; Joss et al., 2005). Eine Erhöhung der Schlammaufenthaltszeit auf über 15 Tage verbesserte den Abbau in allen biologischen Prozessen. Bei Betrieb mit gleichem Schlammalter wurde kein Unterschied in der Spurenstoffentfernung ausgemacht (Clara et al., 2005).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass das Potential von Membranbioreaktoren zur Entfernung noch nicht vollständig erörtert ist. Zwar wurden in manchen Untersuchungen verbesserte Entfernungsraten festgestellt, ein klares Bild, welche Parameter des MBR-Betriebs sich wie auswirken, ergab sich bislang jedoch noch nicht.

1.4 Physikalisch-chemische Verfahren (Ozon und AOP)

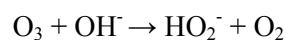
Als Ergänzung zur Intensivierung der biologischen Abwasserbehandlung werden in dieser Arbeit auch physikalisch-chemische Verfahren untersucht. Die Ozonung wird schon seit einiger Zeit als hilfreiches Verfahren in der Abwassernachbehandlung angesehen, was die Desinfektionswirkung, aber auch die Entfernung von polaren organischen Schadstoffen betrifft. Untersuchungen gibt es für eine große Vielfalt an organischen Spurenstoffen wie saure und neutrale Pharmazeutika, endokrin wirksame Substanzen, Röntgenkontrastmittel, Moschusduftstoffe, oder Substanzen, die in Körperpflegemitteln eingesetzt werden (Ternes et al., 2003; Bahr et al., 2005; Huber et al., 2005; Westerhoff et al., 2005). Unter Advanced Oxidation Processes (AOP) versteht man Verfahren, die bestrebt sind, die Oxidation zu intensivieren. Darunter fallen kombinierte Verfahren von Ozonung mit beispielsweise Wasserstoffperoxid, aber auch die Elektronenbestrahlung.

Im Folgenden sollen kurz das Grundprinzip der Reaktion von Ozon mit organischen Wasserinhaltsstoffen, sowie die Vorteile der weitergehenden Oxidationsprozesse erläutert werden.

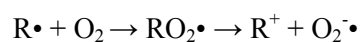
1.4.1 Grundprinzip der Ozonung

Für die Reaktion von Ozon mit organischen Abwasserinhaltsstoffen sind zwei Reaktionswege bekannt: die direkte und die indirekte, radikalische Oxidation. Der letztgenannte Reaktionsweg ist weniger selektiv, seine Umsatzrate meist höher.

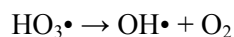
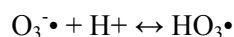
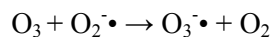
Bei der indirekten Oxidation erfolgt zunächst eine Reaktion von Ozon mit so genannten Initiatoren wie z.B. Hydroxylanionen (OH^-), wodurch eine Kettenreaktion initiiert wird, bei der unselektive sekundäre Oxidationsmittel, vor allem $\text{OH}\cdot$ -Radikale, gebildet werden (Schumacher, 2005).



Diese Radikale sind der Ausgangspunkt der Kettenreaktion und greifen sehr schnell und unselektiv die organischen Wasserinhaltsstoffe an. Besitzen diese Inhaltsstoffe funktionelle Gruppen, die mit den Radikalen reagieren, können organische Radikale entstehen ($\text{R}\cdot$). Bei Anwesenheit von Sauerstoff können diese weiter reagieren zu $\text{RO}_2\cdot$ -Radikalen.



Das gebildete Superoxid-Ion-Radikal $O_2^{\cdot-}$ kann wiederum die Radikalkette initiieren und Hydroxyl-Radikale bilden.



Die oben dargestellten Reaktionen sind unter anderem abhängig vom pH-Wert. Unter pH 5 findet überwiegend die direkte Oxidation statt, darüber dominiert die indirekte Reaktion. Im kommunalen Abwasser befindet man sich also im Bereich, in dem die indirekte, radikalische Reaktion überwiegt (Schumacher, 2005).

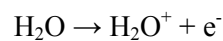
Übliche Ozondosierungen zur Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen liegen zwischen 2 mg O_3 /L (Huber et al., 2005) und 10 mg O_3 /L (Ternes et al., 2003). Die meisten P3 lassen sich mit solchen Dosierungen bis unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen entfernen, aber einige Stoffe wie z.B. Röntgenkontrastmittel erwiesen sich als recht persistent gegenüber der Ozonung. Aufgrund der elektronenreichen aromatischen Systeme müssten die in dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen der Oxidation zugänglich sein.

1.4.2 Weitergehende Oxidation

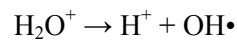
Bei den so genannten Weitergehenden Oxidationsprozessen (Advanced Oxidation Processes, AOP) soll durch Kombination verschiedener Oxidationsmittel die Ausbeute an $OH^{\cdot}$ -Radikalen erhöht werden. Sie basieren hauptsächlich auf synergetischen Effekten zwischen den Oxidationsmitteln. Zum Einsatz kommen neben Ozon Wasserstoffperoxid, Titandioxid, Eisen-(II)-ionen, oder UV-Bestrahlung (Arslan-Alaton et al., 2005). Zumeist enthaltenen diese kombinierten Verfahren zwei Komponenten. Die AOP sollen oxidative Prozesse durch höhere Hydroxylradikalausbeuten ökonomisch effektiver gestalten und die Entfernung von Wasserinhaltsstoffen verbessern.

Als Beispiel für die höhere Effizienz von AOP dient das nicht biologisch abbaubare 1,5-NDSA, das prinzipiell mit Ozon reagiert: Trotz einer Reaktionskonstante von $k = 41 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für die direkte Reaktion mit Ozon (Calderara et al., 2001) wird 1,5-NDSA eine schlechte Reaktivität zugesprochen (Rivera-Utrilla et al., 2002). Das liegt höchstwahrscheinlich an der Bildung von Intermediaten, die langsamer mit Ozon reagieren als das Sulfonat selbst, wodurch der gesamte Ozonbedarf (auch genannt: Ozonzehrung) für die Mineralisierung der 1,5-NDSA ansteigt. Calderara et al. zeigten in Laborexperimenten, dass die Mineralisierung von 1,5-NDSA bei steigenden pH-Werten verbessert werden kann. AOP können also für die Mineralisierung von 1,5-NDSA effektiver sein als die direkte Ozonung.

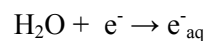
Auch Elektronenbestrahlung kann zur Oxidation von organischen Schadstoffen eingesetzt werden (Gehring und Echweiler, 1996; Han et al., 2005). Sie stellt einen technisch einfachen, aber effektiven AOP dar und basiert auf dem folgenden Prinzip: Wässrige Systeme wie z.B. Kläranlagenabläufe werden mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt, wobei praktisch die gesamte Energie der Elektronen von den Wassermolekülen aufgenommen wird. Unter üblichen Bedingungen werden im Wasser gelöste Stoffe oder Mikroorganismen von der Bestrahlung nicht direkt beeinflusst. Als Konsequenz werden Wassermoleküle angeregt und ionisiert, ein Vorgang, der als Radiolyse bekannt ist. Unter dem Einfluss der ionisierenden Strahlung wird ein Elektron des Sauerstoffs aus der Elektronenhülle herausgebrochen, wodurch ein positiv geladenes Wassermolekül und ein Elektron entstehen.



Im zweiten Schritt zerfällt das positiv geladene Wassermolekül in H^+ und ein OH-Radikal.



Das im ersten Schritt freigesetzte Elektron kann mit einem weiteren Wassermolekül zum so genannten „hydratisierten Elektron“ (e_{aq}^-) reagieren.



Aus diesem kann ein weiteres OH-Radikal entstehen. Für den Abbau von Schadstoffen sind lediglich das hochreaktive freie OH-Radikal sowie das e_{aq}^- von Interesse. Durch die Kombination mit Ozon kann die OH-Radikal-Ausbeute noch gesteigert werden (Gehring et al., 1996).

1.5 Ziele der Arbeit

Diese Arbeit entstand im Rahmen des EU-Projektes P-THREE (Removal of Persistent Polar Pollutants Through Improved Treatment of Wastewater Effluents“).

Die erste Zielsetzung dieser Arbeit ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Stoffgruppe der Benzotriazole zu entwickeln, die es ermöglicht, das Vorkommen dieser Stoffe in der aquatischen Umwelt und ihr Verhalten in der kommunalen Abwasserbehandlung zu untersuchen. Durch die Entwicklung einer geeigneten Methode, mit der die beiden Tolyltriazol-Isomere getrennt analysiert werden können, soll die biologische Abbaubarkeit der beiden Isomere in Hinblick auf Unterschiede zwischen den beiden Isomeren und eventuell entstandenen Abbauprodukten untersucht werden. Mit diesen Zielen beschäftigt sich das Kapitel 3. Benzotriazole.

Im Anschluss daran soll im Kapitel 4., Vorkommen von P3 in der aquatischen Umwelt, zunächst aufgezeigt werden, wie stark die Belastung des Wasserkreislaufs mit den für diese Arbeit ausgewählten Stoffgruppen Naphthalinsulfonate, Benzothiazole und Benzotriazole ist. Hierfür werden die Ergebnisse aus zwei Monitoringkampagnen, die sieben Kläranlagen und fünf Oberflächengewässer in Westeuropa umfassen, vorgestellt. Ein Vergleich mit anderen P3 soll die Relevanz dieser Stoffgruppen bezüglich ihrer Verbreitung in der Umwelt unterstreichen. Am Beispiel der Benzotriazole sollen ferner die Probleme eines auf regionaler Ebene partiell geschlossenen Wasserkreislaufs, wie er in Berlin zu finden ist, veranschaulicht werden.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist, das Potential von Membranbioreaktoren im Hinblick auf die Entfernung von P3-Komponenten zu evaluieren und zu zeigen, ob sich mit dem Einsatz von MBR-Technologie die Belastung des Wasserkreislaufes mit P3 verringern ließe. In Kapitel 5. Membranbioreaktoren soll zunächst ein Vergleich klären, ob MBR-Technologie bessere Ablaufqualität als konventionelle Belebtschlammbehandlung liefern kann. Zu diesem Zwecke werden Ergebnisse aus Laboruntersuchungen sowie eines 2-jährigen Betriebes eines MBR in einer kommunalen Kläranlage in Berlin vorgestellt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Möglichkeiten beleuchtet, die sich durch unterschiedliche Betriebsweisen des MBR ergeben.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit sollen die Möglichkeiten aufgezeigt werden, die physikalisch-chemische Prozesse zur Ergänzung oder als Alternative zum MBR anbieten. Ergebnisse zur Entfernung von Benzotriazolen aus Kläranlagenabläufen, sowie der Elektronenbestrahlung von 1,5-NDSA, sollen dies veranschaulichen.

2 Methoden

2.1 MBR-Betrieb

Bei dem eingesetzten MBR handelt es sich um eine Pilotanlage im Labormaßstab, die von dem Projektpartner VITO (Flämisches Institut für Technologieforschung, Mol, Belgien) konzipiert und gebaut wurde. Die Anlage wurde von Oktober 2003 bis September 2005 dauerhaft im kommunalen Klärwerk Ruhleben in Berlin parallel zur konventionellen Belebungsanlage betrieben. Abbildung 5 zeigt die Anlage noch ohne Schlamm (links) und im Betrieb (rechts).



Abbildung 5: MBR-Anlage ohne Schlamm und im Betrieb mit Probenehmer

2.1.1 Aufbau der Anlage

Die Anlage besteht aus einem Bioreaktor aus Plexiglas mit maximal 24 L Füllvolumen, in den bis zu drei Membranmodule eingesetzt werden können. Bei den Membranen handelt es sich um Plattenmodule (KUBOTA, Japan) aus chlorierten Polyethylenen mit einer Gesamtoberfläche von 0,1 m² je Modul und einer nominellen Porengröße von 0,4 µm, die im Bereich der Mikrofiltration liegt. Die Membranen sind beidseitig auf eine Trägerplatte aufgebracht, das Permeat wird durch die dazwischen liegende Permeationsschicht abgesaugt. Es handelt sich somit um ein so genanntes „getauchtes“ Membranmodul. Der für die Filtration des Abwassers nötige Druckgradient wird von einer hinter den Bioreaktor geschalteten regulierbaren

Permeatpumpe (P2, Firma SEEPEX) aufgebaut, die zwischen 1-15 L Permeat pro Minute fördern kann. Das Abwasser wird diskontinuierlich durch die Zulaufpumpe (P1, Firma IWAKI) von unten in den Reaktor gepumpt, wenn ein eingestelltes Niveau – gemessen durch den Füllstandsmesser (LT1) - unterschritten wird. Die Sauerstoffversorgung des Belebtschlammes erfolgt über eine DY Air-Pumpe (B1), die kontinuierlich Umgebungsluft über ein mit Löchern versehenes, am Boden des Reaktors befindliches PVC-Rohr einbläst. Die so erzeugten Luftblasen dienen einerseits der Sauerstoffversorgung des Schlamms, andererseits zur Anlegung einer so genannten Crossflow-Strömung an den Membranen, um die Ausbildung von Deckschichten auf diesen zu kontrollieren. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 6 dargestellt.

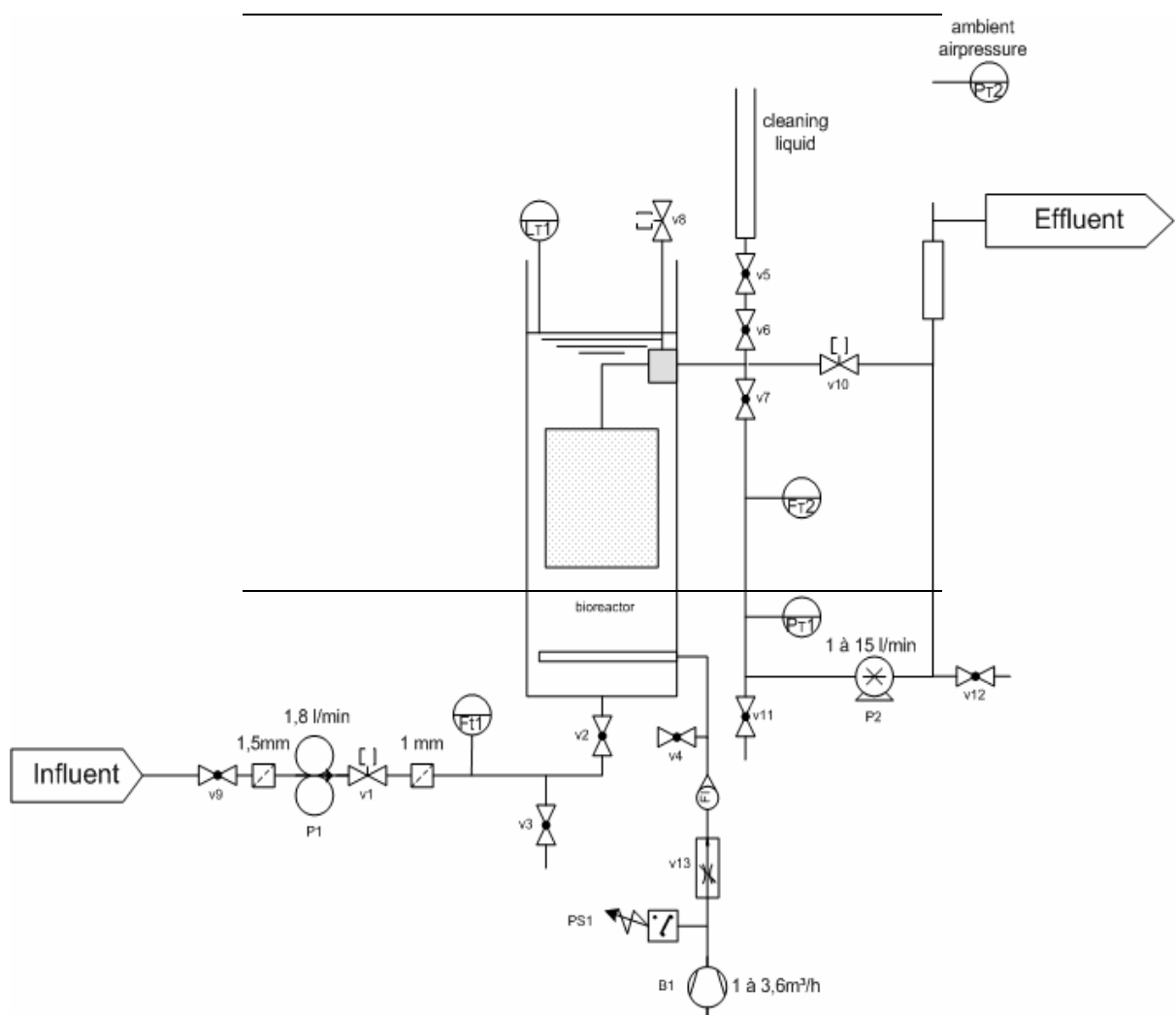


Abbildung 6: Schematische Darstellung der MBR-Anlage

Der Betrieb der Anlage erfolgt in einem so genannten Pulse-Pause-Modus: An einen 8-minütigen Filtrationsprozess schließen sich 2 Minuten Relaxationszeit an und bilden so einen Filtrationszyklus, der sich stetig wiederholt. Während der Relaxationszeit sollen Teile der Deckschicht, die sich auf der Membranoberfläche bildet und zum so genannten „Fouling“ der Membranen beiträgt, durch die Überströmung mit Sauerstoff gelöst werden.

Die Steuerung der Anlage erfolgt über die von VITO entwickelte „Membrane filtration assistance software“ Mefias®-Software.

2.1.2 Zulaufinstallation

Die Konstruktion einer geeigneten Zulaufinstallation für die MBR-Anlage hatte mehrere Gründe: Die Anlage wurde im überdachten Schalthaus B der Kläranlage untergebracht, um einen vor Wetter geschützten Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Zum Zulaufkanal der Belebungsbecken, wo das Wasser abgezweigt werden sollte, mussten etwa 30 m Distanz überbrückt werden, wozu die Zulaufpumpe des MBR (P1) zu schwach gewesen wäre. Darüber hinaus ist das zu fördernde Abwasser nach der Vorklärung noch mit großen Mengen an Feststoffen belastet, die möglichst vor der MBR-Anlage abgetrennt werden sollten. Die Anlagendimensionierung und insbesondere der Durchmesser der Leitungen und Ventile auf der Zulaufseite des MBR lassen eine direkte Förderung des Zulaufs nicht zu, da sie sich zu leicht zusetzen würden.

Trotzdem sollte kontinuierlich frisches Abwasser zur Verfügung stehen, weshalb die im Folgenden beschriebene Zulaufinstallation der Förderung des Abwassers diente:



Abbildung 7: Zulaufinstallation mit Vorlagefass und Schlauchpumpe

Mittels einer Schlauchpumpe Typ 604 U (WATSON & MARLOW) wurde das Abwasser aus dem im Freien liegenden Zulaufkanal über eine spatentief eingegrabene Schlauchverbindung in das Schalthaus B geleitet und von unten in ein 180 L fassendes Vorlagefass gefördert. Im Zulaufkanal wurden grobe Feststoffe bereits mittels eines Filtersiebs mit 2 mm Maschenweite und einer Filterfläche von 0,15 m² abgetrennt. Durch die Pumpe mit einer Förderleistung von 4 – 5 L/min wurde gewährleistet, dass der Fassinhalt innerhalb einer Zeitspanne von maximal 50 Minuten ausgetauscht wurde, indem es über einen Überlauf abfließen kann.

Innerhalb des Fasses wurde ein Filterkopf (der wahlweise auch mit engermaschigen Filtersocken versehen werden konnte) auf einem beweglichen Schlauch an den Ablauf des Fasses etwas oberhalb des Zulaufes angebracht. Die Zulaufpumpe des MBR (P1) konnte nun diskontinuierlich frisches Abwasser aus dem Vorlagefass abpumpen. Bei Ausfall der Schlauchpumpe war eine weitere Versorgung der Anlage bis zu 48 Stunden gesichert. Ein zusätzlicher Schlammabzug am Boden des Fasses diente zur Entfernung von abgesetzten Feststoffpartikeln. Im Folgenden wird der Zulauf der Belebungsanlage als Zulauf bezeichnet.

2.1.3 Betriebsweise der Anlage

Die MBR-Anlage wurde am 28.10.2003 in Betrieb genommen. 10 L Belebtschlamm aus anderen auf dem Gelände befindlichen MBR-Versuchsanlagen (Gnirss et al., 2003) wurden mit 6 L Leitungswasser und 6 L Abwasser aus dem Zulaufkanal der Belebungsbecken auf ein Gesamtvolumen von 22 L aufgefüllt. Die anfängliche Schlammkonzentration betrug 5 g/L. Um die korrekte Funktionsweise der Anlage zu überprüfen, wurde zunächst eine sehr hohe HRT von 20 h gewählt, jedoch schon am sechsten Betriebstag auf 10 h herabgesetzt.

Während der gesamten Betriebsdauer der Anlage wurde die Betriebsführung mehrmals geändert. In Tabelle 4 sind die für die Betriebsführung gewählten Parameter des gesamten Betriebszeitraums aufgeführt. Der Durchfluss beschreibt das pro Stunde produzierte Volumen an gereinigtem Permeat. Bezieht man diesen auf die Membranfilterfläche, erhält man den Flux. Die Anlage hält während der 8-minütigen Filtrationsperiode konstant den Fluss, der ihr durch die Steuerungssoftware vorgegeben wurde. Für MBR-Anlagen mit getauchten Membranmodulen sind Fluxwerte zwischen 10 und 20 L/m²·h üblich (Stephenson et al., 2000), mit weniger als 7 L/m²·h sollte er nicht betrieben werden. Für die ersten 6 Betriebstage wurde die Anlage mit niedrigerem Flux betrieben, um die korrekte Funktionsweise besser überprüfen zu können.

Tabelle 4: Betriebsführungsparameter der MBR-Anlage

Datum	Betriebstag	HRT [h]	Fluss [L/h]	Flux [L/m ² ·h]
28.10.03-03.11.03	1-6	20	1,4	4,6
03.11.03-19.01.04	6-83	10	2,8	9,2
19.01.04-03.03.04	83-128	8,75	3,1	10,5
03.03.04-13.12.04	128-413	10	2,8	9,2
13.12.04-03.03.05	413-493	7	3,9	13,1
03.03.05-31.03.05	493-521	10	2,8	9,2
31.03.05-07.09.05	521-679	14	2,0	9,8

Die diskontinuierliche Entnahme von Überschussschlamm begann erst ab dem 29. Betriebstag. Sie diente zur Begrenzung der Biomassekonzentration. Aus der entnommenen Schlammmenge berechnet sich auch die SRT, ein wichtiger Betriebsparameter. Eine Übersicht über die Überschussschlammproduktion gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Übersicht über die Entnahme von Überschussschlamm

Datum	Betriebstag	Entnahmen/Woche	Volumen [L]	SRT [d]
27.10.03-26.11.03	0-29	-	-	∞
26.11.03-12.12.03	29-45	2	1	70
12.12.03-09.02.04	45-105	2	2	37
09.02.04-28.05.04	105-149		unregelmäßig	
28.05.04-21.11.04	149-391	2	2	37
21.11.04-17.12.04	391-417	1	2	70
17.12.04-21.01.05	417-452	2	2,5	26
21.01.05-11.03.05	452-501	3	2	26
11.03.05-24.06.05	501-605	2	2	37
24.06.05-08.07.05	605-619	3	1	102
08.07.05-09.07.05	619-680	3	0,5	102

Betreut wurde die Anlage dreimal wöchentlich, in der Regel montags, mittwochs und freitags, sodass ein möglichst kontinuierlicher Betrieb der Anlage gewährleistet war. Hierbei wurden das Sieb im Zulaufkanal und im Vorlagefass, sowie die Zulaufleitungen des MBR gereinigt. Einmal wöchentlich wurden im Reaktor die folgenden Parameter überprüft: pH-Wert mittels eines Mikroprozessor-pH-Meters Portamess® 752 (KNICK ELEKTRONISCHE MESSGERÄTE GMBHCO, Berlin); Sauerstoffkonzentration und Temperatur mittels Sauerstoffsonde Typ Oxi 91 (WTW, Weilheim), die Schlammkonzentration durch Trocknung von 2 x 25 mL Reaktorflüssigkeit im Trockenschrank bei 105°C. Zur Überprüfung der Anreicherung von anorganischem Material wurde in geringerer Frequenz der Glühverlust des getrockneten Schlamms bestimmt.

Membranreinigungen wurden grundsätzlich vorgenommen, sobald Fluktuationen im Membranflux festzustellen waren. Hierzu wurde die Reaktorflüssigkeit abgelassen, die Membranen aus dem Reaktor entfernt und mit Oxalsäure- sowie Natriumhypochlorit-Lösung gereinigt.

2.2 Beprobung

2.2.1 Monitoring

Die sieben beprobten Kläranlagen befinden sich in sechs verschiedenen Städten in vier europäischen Ländern (Deutschland, Österreich, Spanien, Belgien). Abbildung 8 zeigt eine Übersicht über die Beprobungsstandorte. Die Beprobung umfasste Kläranlagen unterschiedlicher Größe (3400 bis 1,6 Mio. Einwohnergleichwerte), unterschiedlicher Behandlungstechnologien (sekundär und tertiäre, teilweise mit weitergehender Phosphatentfernung), sowie unterschiedlicher Betriebsparameter (HRT 18 – 50h, SRT 8 – 38 d). Ein Überblick über die Kläranlagencharakteristika befindet sich in Anhang Tabelle 26. Zuläufe mit unterschiedlichen Anteilen an industriellem Abwasser (0-30 %) und unterschiedlicher Fracht (200 – 800 mg/L CSB) wurden hier betrachtet. Alle Kläranlagen wurden zweimal im Februar und Mai 2003 (Ausnahme Österreich: nur im Mai) beprobt.

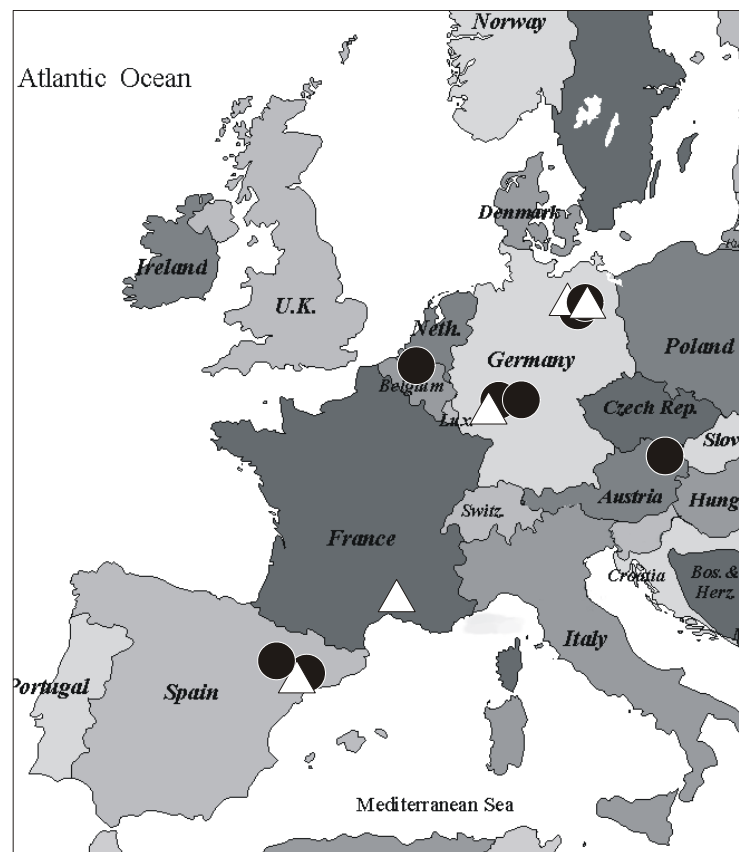


Abbildung 8: Beprobungsstandorte des Monitorings (● beprobte Kläranlagen Δ beprobte Oberflächengewässer)

Bei den Oberflächenwasserproben handelte es sich um einzelne Stichproben, die nicht in direktem Zusammenhang mit den untersuchten Kläranlagen standen.

Die Proben wurden eisgekühlt an die Labore der Projektpartner verschickt.

2.2.2 Oberflächengewässer und Uferfiltration in der Region Berlin

Sieben Stichproben aus Oberflächengewässern in der Region Berlin wurden am 22.09.05 gesammelt. Die Proben wurden über 0,45 µm Membranfilter (SARTORIUS, Göttingen) filtriert und innerhalb von einigen Stunden mittels Direktinjektion in das LC-MS-System auf das Vorhandensein von Benzotriazolen untersucht. Die Proben wurden von Frau Alexandra Hütteroth zur Verfügung gestellt.

Der Uferfiltrationsstandort am Tegeler See wie in Grünheid et al beschrieben (Grünheid et al., 2005) wurde am 29.07.04 beprobt. Nur in diesem Fall wurden zur Analyse der Benzotriazole 400 mL einer jeden Probe mit LiChrolut EN (MERCK, Darmstadt) SPE-Kartuschen angereichert. Die Wiederfindungsraten der Benzotriazole wurden getrennt davon bestimmt (BTri: 73 %, 5-TTri: 75 %, 4-TTri: 95 %). Die ermittelten Konzentrationen wurden unter Einbeziehung dieser Wiederfindungsraten korrigiert.

2.2.3 MBR-Anlage Labor

Die bei den Projektpartnern VITO im Labor mit Realabwasser betriebenen MBR und CAS-Anlagen wurden ab dem 23. Betriebstag bis zum 147. Betriebstag zweimal wöchentlich, danach bis zum 696. Betriebstag wöchentlich oder alle zwei Wochen beprobt. Hierbei wurden um die HRT zeitlich versetzte Stichproben des Zulaufs und der beiden Abläufe, sowie teilweise des Membranbioreaktorüberstands genommen. Die Proben wurden in Vials abgefüllt und gekühlt an die TU Berlin zur Analyse verschickt.

2.2.4 MBR-Anlage Kläranlage

Von Inbetriebnahme der MBR-Anlage bis zum 23. Betriebstag erfolgte die Beprobung von Zu- und Ablauf der Anlage zunächst stichprobenartig. Ab dem 23. Betriebstag wurden zwei automatische Probenehmer Typ PP-MOS (BÜHLER, Tübingen) eingesetzt, um zeitproportionale Tagesmischproben von Zu- und Ablauf der MBR-Anlage zu erhalten. Die Beprobung erfolgte korrigiert um die hydraulische Aufenthaltszeit. Die Proben wurden in Duran®-Glasflaschen gesammelt und bis zur Abholung im Probenehmer bei 4-5°C gekühlt. In der Regel erfolgte die Probenahme einmal wöchentlich.

Ab Mai 2004 wurde die Beprobung des MBR zeitlich so abgestimmt, dass auch Tagesmischproben des Ablaufs der konventionellen Kläranlage mit dem Zulauf des MBR korrelieren. Die Kläranlage hat eine Reinigungskapazität von etwa 240000 m³/d. Die Belebtschlammbehandlung umfasst Nitrifikation, Denitrifikation und biologische Phosphatentfernung mit einem durchschnittlichen Schlammalter von 15 d und Schlammkonzentration von 5 g/L.

Zulaufproben und CAS-Abläufe wurden über 0,45 µm-Membranfilter filtriert, für MBR-Abläufe war dies nicht nötig. Die Proben wurden für die verschiedenen Analysen auf mehrere Duran®-Glasflaschen verteilt und bis zur Analyse bei -18°C eingefroren.

2.2.5 Oxidation

Während des P-THREE-Projektes lief auch das Projekt „PILOTOX“, in dem der Ablauf der Kläranlage Ruhleben mittels derselben Pilotanlage wie in Huber et al (Huber et al., 2005) wie in Bahr et al (Bahr et al., 2005) ozoniert und auf verschiedene Parameter, darunter auch Spurenstoffe (vorwiegend Pharmazeutika), untersucht wurde. Dabei wurden Experimente mit Ozon allein und auch nach Ultrafiltration durchgeführt. Einige der Versuchsreihen wurden auf Benzothiazole und Benzotriazole untersucht.

Innerhalb des Projektes wurden Versuche zu AOP mit 1,5-NDSA vom Projektpartner ARCS (Seibersdorf, Österreich) durchgeführt und an der TU Berlin analysiert. Die Versuche wurden mit einer Ozonungs- und einer Elektronenbestrahlungsanlage, wie in Gehring et al. (Gehring et al., 2006) beschrieben, durchgeführt.

2.2.6 Abbauversuch

Die Abbauversuche wurden nach ISO 7827 (1995) in 2L Glasflaschen mit 1L entionisiertem Wasser und einem Phosphatpuffer durchgeführt. Die individuellen Untersuchungssubstanzen (BTri, 5-TTri und das technische Isomerengemisch von 4- und 5-TTri) wurden als einzelnes Substrat (49,7 mg für BTri, 47,8 mg für TTri) in einer DOC-Konzentration von 30 mg/L zugegeben. Ungefähr 200 mg/L frischen Schlammes aus dem MBR wurden als Inoculum benutzt. Ein Kontrollansatz mit Anillin als Kohlenstoffquelle (DOC 30 mg/L) sowie ein abiotischer Kontrollansatz, der mit 1 mL einer Quecksilberchlorid-Lösung (10 mg/L) vergiftet wurde, liefen parallel.

2.3 Analytik

2.3.1 Summenparameter

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde mittels eines highTOC Analysators (ELEMENTAR, Hanau, Deutschland) bestimmt. Hierbei wird zunächst nach Ansäuern der anorganische Kohlenstoff ausgetrieben, und anschließend der organische Kohlenstoff mittels katalytischer Hochtemperaturverbrennung bei 1150°C in CO₂ umgewandelt, das mit einem Infrarot-Detektor quantitativ bestimmt wird.

Die Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) erfolgte in Anlehnung an DIN ISO 15705 (2003) mit einem Küvetten-Test (HACH LANGE, Düsseldorf, Deutschland). Die Bestimmung erfolgte aus der unfiltrierten Probe, die zum Absetzen der partikulären Stoffe eine Weile stehen gelassen wurde. Anschließend wurden 2 mL der Probe in einer Testküvette mit schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator für 2 Stunden bei 150°C aufgeschlossen. Das verbrauchte Dichromat wird photometrisch durch Messung der entstandenen Chrom-(III)-Ionen bei einer Wellenlänge von 420 nm bestimmt.

2.3.2 Spurenstoffe

Spurenstoffanalysen wurden auf HP 1100 (AGILENT, Waldbronn) HPLC Systemen bestehend aus einem Lösungsmittelentgaser, einer binären Hochdruckpumpe, einem Autosampler, Säulenheizung und einem UV-Detektor durchgeführt. Für die meisten Analysen wurde das HPLC-System benutzt, das mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Quattro LC (MICROMASS, Manchester, UK) mit einem orthogonalen Z-Spray Interface gekoppelt war. Für einige Analysen für VITO wurde ein baugleiches HPLC-System eingesetzt, an das ein Fluoreszenzdetektor des Typs RF 2000 (GYNKOTEK, Idstein, Deutschland) angeschlossen war.

Für die Aufgaben im Rahmen des Projektes stand im Vordergrund, bereits bestehende Methoden routinemäßig und zuverlässig einzusetzen, wie im Fall der Naphthalinsulfonate und Benzothiazole geschehen. Jedoch wurde im Laufe der Arbeit eine Methode zur Bestimmung von Benzotriazolen entwickelt, die im folgenden Kapitel ausführlicher beschrieben wird.

Die Analytik der Naphthalinsulfonate erfolgte in Anlehnung an Storm et al (Storm et al., 1999). BTSA wurde in die Methode integriert. Details über diese Methode sind in Anhang Kapitel I. aufgeführt.

Benzothiazole wurden nach Klöpfer et al (Kloepfer et al., 2004) analysiert. Benzotriazole wurden zunächst in die bestehende Methode integriert. Zur Trennung der Tolyltriazol-Isomere wurde eine eigene Methode entwickelt, wie im nächsten Kapitel beschrieben. Details über diese Methode sind in Anhang Kapitel I. aufgeführt.

Zur quantitativen Analytik wurde generell im MRM (multiple reaction monitoring)-Modus des Massenspektrometers gemessen. Zur sicheren Identifizierung der Analyten dienen in der Regel neben der Retentionszeit Massenübergänge eines Mutterions auf zwei Tochterionen, sowie das Ionenverhältnis der beiden Übergänge. In Anlehnung an das Punktesystem, das zukünftig in den EU-Richtlinien zur Rückstandsanalytik in tierischen Produkten enthalten sein wird, entspricht dies 4 Identifizierungspunkten, und übersteigt somit die Mindestanforderung von 3 Identifizierungspunkten, um falsch positive Befunde zu vermeiden (Europäische Kommission, 2002). Zur Quantifizierung wurde generell die Standardaddition oder externe Probenkalibration angewandt. Für größere Probenserien in stark mit Matrix belasteten Wasserproben ist dies die Methode der Wahl (Stüber und Reemtsma, 2004), wenn keine isotopenmarkierten Standards zur Verfügung stehen. Zur Quantifizierung wurde in der Regel die Summe der beiden Massenübergänge genutzt. Die üblichen Einstellungen des Massenspektrometers sind in Anhang I aufgeführt.

Zur Identifizierung von Spurenstoffabbauprodukten wurde im Scan-Modus und im MS/MS-Modus des Massenspektrometers gemessen. In letzt genanntem Modus werden im Scan-Modus nachgewiesene Ionen in der Kollisionszelle fragmentiert, so dass Tochterionenspektren des zu identifizierenden Ions entstehen. Tochterionenspektren wurden mit verschiedenen Kollisionsenergien aufgenommen, um ein möglichst breites Spektrum der Fragmente zu erhalten.

2.3.3 Datenauswertung

Die statistische Datenauswertung erfolgte mittels SPSS 10 Software (SPSS, Chicago, USA).

Bei der Berechnung des WCSI hätten Substanzen, die insignifikant höhere Ablaufkonzentration als die Zulaufkonzentration aufweisen, einen negativen bedeutungslosen WCSI ergeben. In diesen Fällen wurde die Ablaufkonzentration der Zulaufkonzentration gleichgesetzt und die letzte verwendete Stelle um 1 erhöht, um eine 0 im Divisor zu verhindern, welche zu einem WCSI-Wert von ∞ geführt hätte.

3 Benzotriazole

3.1 Entwicklung einer Methode zur quantitativen Bestimmung von Benzotriazolen

Benzotriazole standen aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zu den Benzothiazolen im Verdacht, sich im Wasserkreislauf ähnlich zu verhalten und somit sehr mobil zu sein. Einige Untersuchungen (Cancilla et al., 1998; Kolpin et al., 2002) unterstrichen diese Vermutung. Diese Studien beruhten zumeist auf gaschromatographischen Methoden. Für polare Substanzen wie die Benzotriazole bieten sich für die Analyse von wässrigen Umweltproben flüssigchromatographische Methoden an, da viele dieser Substanzen ionisch und thermisch labil sind. Zusätzlich können Derivatisierungsschritte entfallen. In Anbetracht der stetigen Weiterentwicklung der Empfindlichkeit der MS-Detektoren wird die quantitative Bestimmung von Spurenstoffen mittels Direktinjektion der Wasserproben immer besser zugänglich. Darüber hinaus fällt die Identifizierung von Metaboliten umweltrelevanter Stoffe leichter, da diese in der Regel polarer als ihre Ausgangsstoffe sind (Reemtsma, 2003).

Die Entwicklung einer LC-MS-Analysenmethode für Benzotriazole ist also sehr hilfreich für eine umfassende Beurteilung des Vorkommens und Verhaltens dieser Stoffe in der aquatischen Umwelt.

3.1.1 Chromatographie

Benzotriazole erwiesen sich schon zu einem frühen Zeitpunkt dieser Arbeit als eine interessante Stoffgruppe. Im Rahmen des Monitorings (siehe Kapitel 4.1.3) zeigte insbesondere BTri sehr hohe Einzelstoffkonzentrationen. Es war jedoch zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, das Vorkommen und Verhalten der beiden Tolyltriazol-Isomere getrennt voneinander zu untersuchen, da die Trennung der beiden Isomere mit der Gradientelution im Rahmen der Benzothiazol-Methode nicht gelang.

Zunächst wurden die Benzotriazole in die bestehende LC-MS-Methode der Benzothiazole integriert. Wie in Abbildung 9a zu sehen ist, können die Stoffe ausreichend mit einer Gesamtanalysenzeit von 15 Minuten getrennt werden. Lediglich BT und XTri koeluieren, sie können aber leicht durch die unterschiedlichen Massenübergänge in der MRM-Detektion unterschieden werden. Mit dieser Methode ließ sich aber keine Trennung der Tolyltriazolisomere herbeiführen.

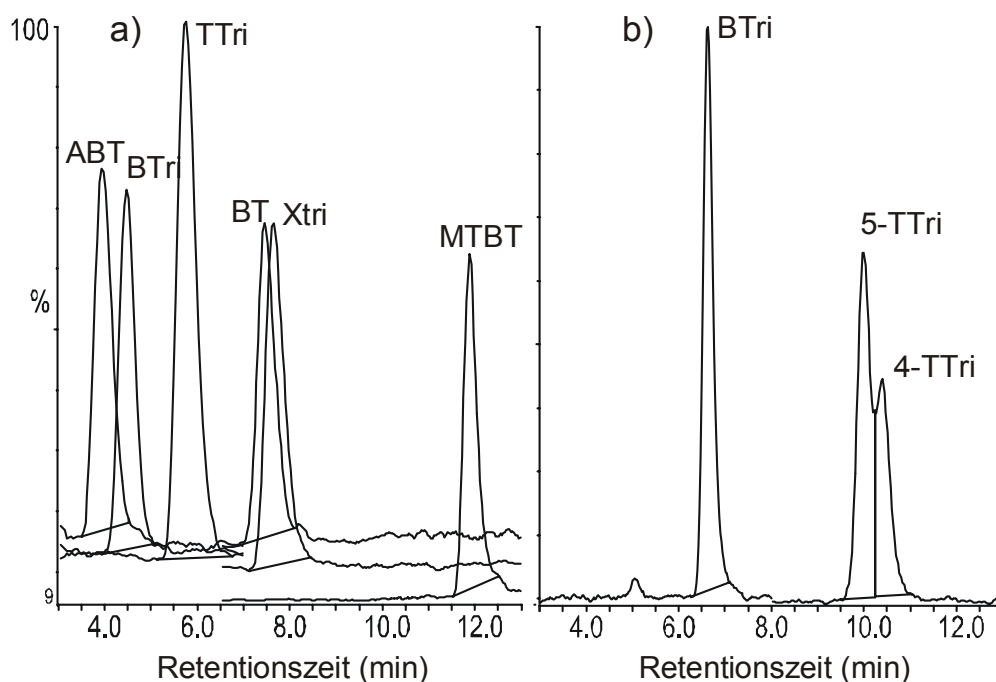


Abbildung 9: Standardchromatogramme der Gradientenmethode (a) und der isokratischen Methode (b)

Eine chromatographische Trennung von BTri und den beiden TTri-Isomeren wurde mit einer isokratischen Elution auf einer neuartigen chromatographischen Säule erreicht. Nach Angaben des Herstellers beruht die Trennung auf diesem Säulenmaterial auf Diphenylbasis nicht auf hydrophoben Wechselwirkungen wie bei C18- oder Phenylhexylsäulen, sondern auf Unterschieden in den π - π -Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und dem π -Elektronensystem der Analyten. Mit dieser Säule ließ sich eine Auflösung von 0,73 erreichen. Ein weiteres Senken des Methanolgehaltes im Eluenten führte nicht zu einer Verbesserung der Auflösung der TTri-Isomere, sondern zu Verbreiterung der Peaks bei steigender Retentionszeit. Die Zuordnung der Peaks der beiden Isomere erfolgte durch Addition des reinen 5-Isomers zum technischen Gemisch der beiden Isomere, die zu einem Anstieg des ersten Peaks führte. Details über die chromatographischen Bedingungen finden sich im Anhang Kapitel I.1.6.

Wie sich später herausstellen sollte, können Abwasserproben und viele Oberflächenwasserproben mittels Direktinjektion ohne vorherige Anreicherung analysiert werden, da die Analyten sehr empfindlich sind und zudem in höheren Konzentrationen als Benzothiazole vorkommen. Da zur Vermeidung von potentiellen Fehlerquellen die Analyse mittels Direktinjektion einer Analyse nach Festphasenextraktion vorzuziehen ist, sollten die Benzothiazole ohnehin getrennt von den Benzothiazolen analysiert werden, da für die meisten Stoffe dieser Gruppe eine Anreicherung notwendig ist. Die isokratische Analyse mit Isomerentrennung birgt also keinen zusätzlichen Arbeitsaufwand (Weiss und Reemtsma, 2005).

3.1.2 Massenspektrometrie

Zu Beginn einer jeden massenspektrometrischen Analysenmethode steht die Festlegung der geeigneten Parameter zur Detektion der Analyten. Im Gegensatz zu den N-substituierten 1,2,4-Triazolen, über die bereits massenspektrometrische Daten existieren, waren über die Fragmentierungen dieser C-substituierten 1,2,3-Triazole keine Informationen erhältlich. Abbildung 10 zeigt zunächst die Produktionenspektren des Molekülkations von BTri (m/z 120).

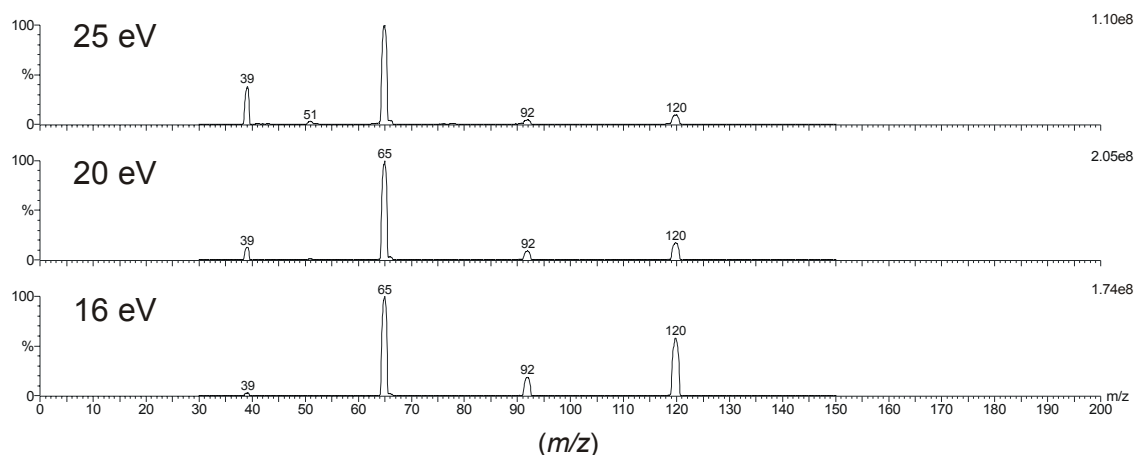


Abbildung 10: Produktionenspektren von m/z 120 bei Kollisionsenergien von 16, 20 und 25 eV

Das intensivste Produktion des Molekülkations m/z 120 ist m/z 65. Bei einer Kollisionsenergie von 20 eV erreicht es seine maximale Intensität. Als zweites Produktion wird das deutlich schwächere m/z 92 ausgewählt, das bereits bei einer Kollisionsenergie von 16 eV sein Intensitätsmaximum erreicht. BTri kann somit eindeutig massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Abbildung 11 zeigt nun Produktionenspektren der Molekülkationen der beiden TTri-Isomere.

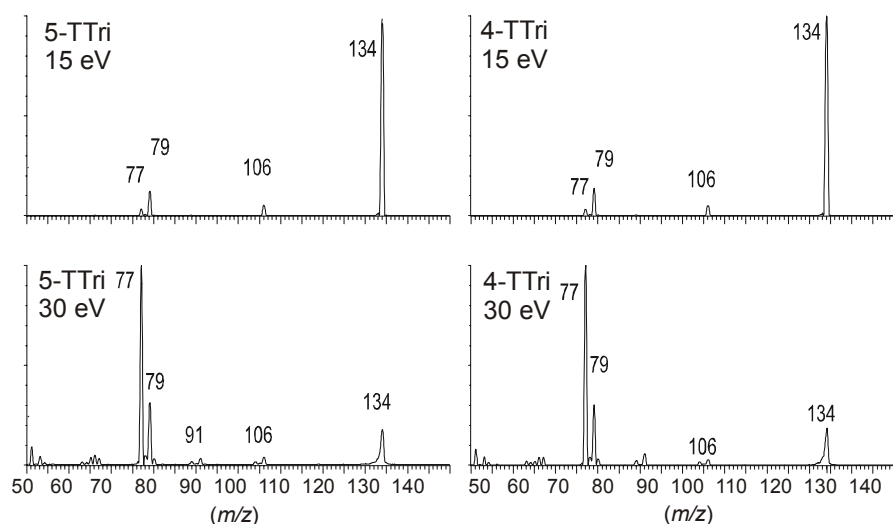


Abbildung 11: Produktionenmassenspektren der Molekülkationen durch LC-ESI-MS im positiven Modus mit Kollisionsenergien von 15 und 30 eV (links 5-TTri, rechts 4-TTri)

Wie hier ersichtlich ist, zeigen die beiden Isomere keine Unterschiede in ihren Fragmentationsmustern. Eine chromatographische Trennung ist somit unerlässlich zur separaten Detektion der beiden Isomere. Aufgrund der massenspektrometrischen Daten werden die folgenden in Abbildung 12 dargestellten Fragmentationswege für die hier untersuchten Benzotriazole vorgeschlagen: Die initiale Fragmentation aller Molekülkationen, die am Triazolringsystem geschieht, ist der Verlust von molekularem Stickstoff unter Bildung des Azirinkations. Diese Fragmentation entspricht der von N-substituierten 1,2,3-Triazolen (Santos et al., 2005). Anschließend wird Blausäure abgespalten, wodurch substituierte Cyclopentadienylkationen gebildet werden. Dieselben Produkte entstehen auch aus S,N-heterozyklischen Benzothiazol-Kationen (Reemtsma, 2000). Entsprechend ihrer Substitutionsmuster unterscheidet sich die weitere Fragmentation der Benzotriazole: Während das aus BTri gebildete nicht substituierte Cyclopentadienylkation nicht weiter fragmentiert, können die aus methyl-substituierten Benzotriazolen (TTri und XTri) gebildeten Cyclopentadienylkationen molekularen Wasserstoff eliminieren, woraus höchstwahrscheinlich ein konjugiertes System mit einer exozyklischen Doppelbindung resultiert. Dieses XTri Fragmentation kann zusätzlich noch CH_2 eliminieren, woraus m/z 77 entsteht. Neben diesem Fragmentationsweg zeigen TTri und XTri auch noch die Umlagerung zum Tropylium- (m/z 91) respektive zum methylierten Tropyliumkation (m/z 105).

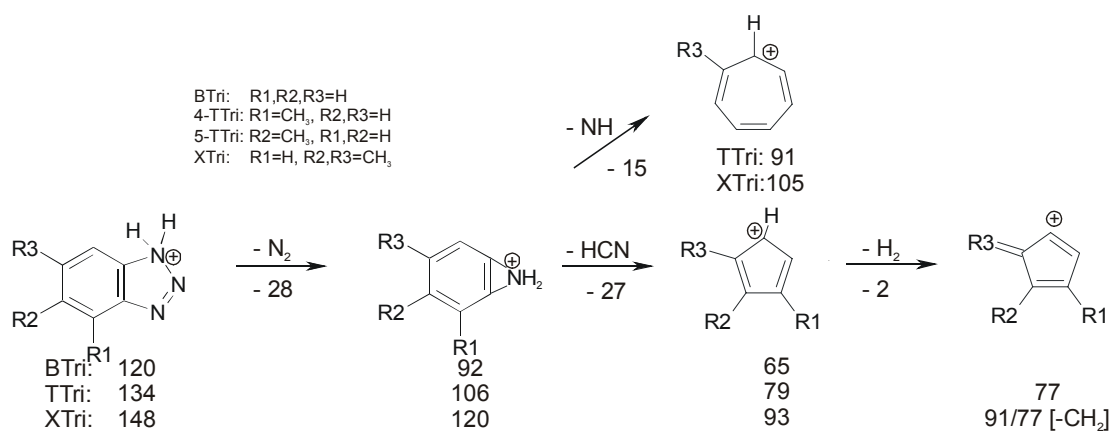


Abbildung 12: Fragmentationswege der Molekülkationen der Benzotriazole, sowie Vorschläge für Produktionsstrukturen

Für die MRM-Detektion werden die zwei intensivsten Übergänge für jeden Analyten ausgewählt und das Verhältnis der Intensitäten dieser Übergänge zur Bestätigung genutzt. Eine Übersicht zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Chromatographische und massenspektrometrische Parameter und IDL für die Bestimmung von Benzotriazolen und Benzothiazolen mittels LC-ESI-MS/MS im positiven Ionisierungsmodus (1) RT=Retentionszeit bei Gradienten/isokratischer Elution, 2) CV=cone voltage, 3) siehe Abbildung 12, 4) CE=collision energy, 5) siehe (Kloepfer et al., 2004))

Substa nz	RT ¹⁾ [min]	[M+H] ⁺ (m/z)	CV ²⁾ [V]	Produktionen (m/z)	Vorgeschlagenes Produktion ³⁾	CE ⁴⁾ [eV]	Ionen verhältnis	IDL [pg]
ABT	3,5	151	35	109	C ₆ H ₅ S	26	2,4	15 ⁵⁾
				65	C ₅ H ₅ ⁵⁾	35		
BTri	4,1/6,6	120	35	65	C ₅ H ₅	20	3,8	2
				92	C ₆ H ₆ N	16		
5-TTri	5,6/9,9	134	35	77	C ₆ H ₅	25	1,8	2
				79	C ₆ H ₇	22		
4-TTri	5,6/10,3	134	35	77	C ₆ H ₅	25	1,8	2
				79	C ₆ H ₇	22		
BT	7,6	136	40	109	C ₆ H ₅ S	26	2,2	50 ⁵⁾
				65	C ₅ H ₅ ⁵⁾	37		
XTri	8,0	148	35	77	C ₆ H ₅	25	2,0	2
				91	C ₇ H ₇	25		
MTBT	11,8	182	29	167	C ₇ H ₅ NS ₂	22	6,9	35 ⁵⁾
				123	C ₆ H ₅ NS ⁵⁾	34		

Der Response aller vier Benzotriazole ist bemerkenswert ähnlich: Die instrumentelle Nachweisgrenze (IDL, instrumental detection limit), die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) > 3 ermittelt wurde, betrug 2 pg der auf die HPLC-Säule aufgegeben Substanzen. Bei einem Injektionsvolumen von 60 µL ergibt sich daraus eine berechnete Nachweisgrenze (NG) von 33 ng/L und eine Bestimmungsgrenze (BG, S/N > 10) von 100 ng/L. Im Vergleich zur empfindlichsten bisher veröffentlichten Methode (Kolpin et al., 2002) ist dies eine 10-fache Empfindlichkeitssteigerung, schon ohne Anwendung von Anreicherungsverfahren.

Die meisten Abwasser- und Oberflächenwasserproben, in denen BTri und TTri in Konzentrationen über 200 ng/L vorkommen, können daher durch Direktinjektion der wässrigen Proben analysiert werden. XTri hingegen wird selten gefunden. Obwohl durch Vermeidung der Anreicherungsprozedur auch eine Anreicherung der Matrix verhindert wird, kann auch bei direkt injizierten Proben eine Signalunterdrückung durch Matrixeffekte stattfinden. Durch Standardaddition in die wässrigen Proben und Vergleich der erhaltenen Responsefaktoren (R2) mit den Responsefaktoren reiner Standardlösungen (R1) wurde eine Signalunterdrückung von durchschnittlich 20% bestimmt, wie in Abbildung 13a) zu sehen ist. Die Signalunterdrückung ist in den Kläranlagenzuläufen stärker als in den Abläufen und Oberflächenwässern. Am deutlichsten kommt dieser Effekt beim zuerst von der Säule eluierenden BTri zum Tragen. Hier wird sichtbar, dass Matrixeffekte von Substanz zu Substanz unterschiedlich stark sind, da die

Matrix mit chromatographiert wird. Insofern keine isotoopenmarkierten Standards erhältlich sind, wird die externe Probenkalibration zur Kompensierung von Matrixeffekten und zum Erhalten von genauen Ergebnissen empfohlen (Stüber et al., 2004).

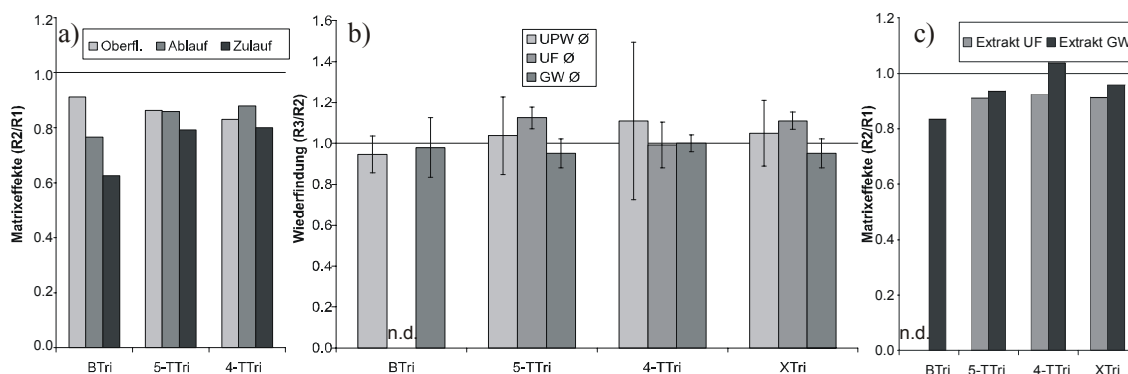


Abbildung 13: (a) Matrixeffekte in direkt injizierten Proben von Oberflächenwasser, KA-Abläufen und -zuläufen. (b) mittlere Wiederfindungsraten auf zwei Dotierungslevels (10, 50 ng/L) durch SPE in verschiedenen Probenarten (PW, deionisiertes Wasser; UF, Uferfiltrat; GW, Grundwasser, n=4). (c) Matrixeffekte von SPE-Extrakten aus UF und GW

3.1.3 Extraktion und Wiederfindung

Wenn Benzotriazolkonzentrationen unterhalb von 200 ng/L quantifiziert werden müssen, ist Anreicherung der Analyten durch Festphasenextraktion (SPE, solid phase extraction) notwendig. Für die Optimierung und Evaluierung von Analysenmethoden, die aus LC-MS und SPE bestehen, ist eine klare Unterscheidung zwischen Wiederfindung des Extraktionsprozesses und Matrixeffekten, die während der ESI-MS-Detektion vorkommen, erforderlich, da beide Faktoren die Signalintensität beeinflussen. Aus diesem Grund sollten drei Responsefaktoren bestimmt werden: R1, der Responsefaktor einer reinen Standardlösung; R2 als der Responsefaktor, den man durch Aufdotierung des Probenextrakts erhält; und R3 als der Responsefaktor, den man durch Aufdotierung der Proben vor der SPE erhält. Das Verhältnis $R2/R1$ beschreibt die Matrixeffekte, $R3/R2$ hingegen die Wiederfindung der SPE (Kloepfer et al., 2004).

Die Wiederfindungen wurden auf zwei Konzentrationslevels (10 und 50 ng/L) und mit drei Probenarten (deionisiertes Wasser, Grundwasser und Uferfiltrat) bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Anreicherungs-methode findet sich in Anhang Kapitel I.1.3. Auf Untersuchung der Leistungsfähigkeit in Abwasser wurde verzichtet, da eine Anreicherung hier nie notwendig war. Zwischen den beiden Konzentrationslevels wurden keine signifikanten Unterschiede in der Wiederfindung festgestellt, weswegen Durchschnittswerte dargestellt sind. Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten liegen zwischen 95 und 113% (Abbildung 13b)), es konnte kein Einfluss der Probenmatrix auf die Wiederfindung beobachtet werden. Die Reproduzierbarkeit der Prozedur ist mit relativen Standardabweichungen von 9-15% für BTri, 7-18% für 5-TTri, 4-25% für 4-TTri, und 7-15% für XTri als gut zu bewerten. Die hohe Variabilität von 4-TTri resultiert aus einem Ausreißer von 138% Wiederfindung. Blindwerte

aller Analyten lagen unterhalb der Nachweisgrenzen. Dieselbe Extraktionsmethode kann auch für die Extraktion der Benzothiazole (und sauren Pharmaka) angewandt werden. Wiederfindungsraten in Abwasser konnten nur für XTri bestimmt werden: Sie betrugen 95% in Abläufen und 110% in Zuläufen. Für BTri und TTri waren die originär enthaltenen Konzentrationen etwa 2 Größenordnungen höher als die maximal in diesen Versuchen aufdotierte Konzentration (50 ng/L).

Matixeffekte in diesen drei Arten von Probenextrakten waren mit einer durchschnittlichen Unterdrückung von 10% etwas geringer als in den direkt injizierten Proben, wobei hier die stärksten Effekte erwartungsgemäß bei den Abwasserproben auftraten (Abbildung 13c). Externe Probenkalibrierung ist also auch hier die Methode der Wahl, um genaue Resultate zu erzielen. Bei einem Extraktionsvolumen von 100 mL ist die BG in Grundwasser 10 ng/L für alle Analyten, in Abwasser 15 ng/L (Abläufe) beziehungsweise 15 ng/L (Zuläufe) für XTri. In kommunalem Abwasser konnten für BTri und die TTri-Isomere aus den oben genannten Gründen keine BG experimentell bestimmt werden. Bedenkt man die sehr ähnlichen IDL-Werte (Tabelle 6), kann man davon ausgehen, dass die BG für BTri und die TTri-Isomere in Abwasser im Bereich von 25 ng/L liegen.

3.1.4 Ermittlung des Isomerenverhältnisses im technischen Gemisch

Da keine Informationen über das Isomerenverhältnis von 4-TTri und 5-TTri im technischen Gemisch zur Verfügung standen und nur das 5-Isomer kommerziell erhältlich ist, musste der Signalresponse von 4-TTri indirekt bestimmt werden.

UV-vis- Spektren des reinen 5-TTri und des technischen Gemisches wurden mittels eines Spektralphotometers aufgenommen, wobei keine Unterschiede in den Absorptionsspektren sowie den Extinktionskoeffizienten festgestellt werden konnten. Die Spektren, die von 5-TTri und 4-TTri nach der chromatographischen Trennung mittels des Diodenarray-Detektors (DAD) erhalten wurden, waren ebenso identisch (Abbildung 14a). Die Produktionenspektren der beiden Isomere, die mittels MS/MS-Analyse nach LC-Trennung erhalten wurden, zeigten die gleichen Fragmente in sehr ähnlichen Intensitäten sowohl bei niedrigen (15 eV) als auch bei hohen (30 eV) Kollisionsenergien (siehe Abbildung 11). Weiterhin waren im technischen Gemisch die Peakflächenverhältnisse der beiden Signale in der LC-UV- ($5\text{-TTri}/4\text{-TTri} = 1,26$) sowie in der LC-MS/MS-Detektion ($5\text{-TTri}/4\text{-TTri} = 1,33$) vergleichbar (Abbildung 14b). Die berechneten Responsefaktoren des reinen 5-TTri sowie des technischen Gemisches waren ebenfalls gleich.

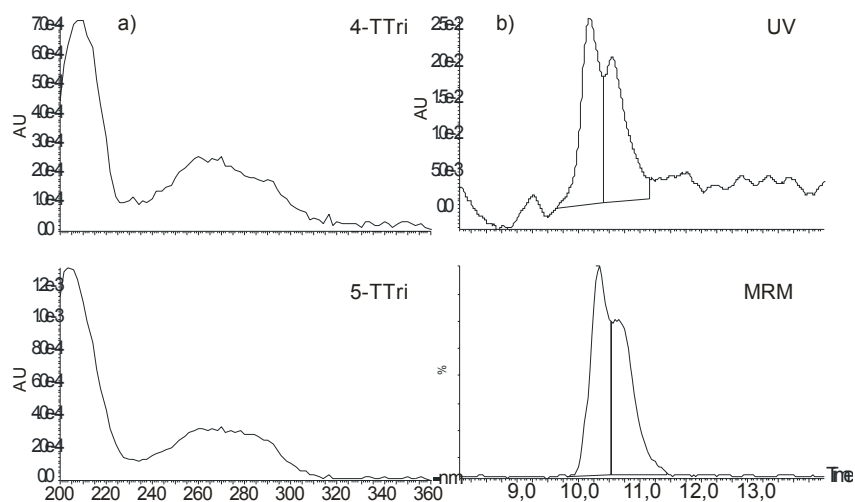


Abbildung 14: UV-Spektren von 4 und 5-TTri (a) sowie DAD- und MRM-TIC-Chromatogramme des Isomerengemisches (b)

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die beiden Isomere einen gleichen Response in der UV- und in der MS-Detektion aufweisen. Daher kann die Zusammensetzung des technischen Isomerengemisches aus den relativen Peakflächen der DAD- und der MS-Detektion abgeleitet werden. Das Gemisch besteht somit aus 57% 5-TTri und 43% 4-TTri. Der Responsefaktor des 5-TTri Standards kann also auch für die Quantifizierung von 4-TTri genutzt werden.

Die vorgestellte Methode zur Bestimmung von Benzotriazolen mit Isomerentrennung ermöglichte es nun zu untersuchen, ob sich die beiden Isomere in ihrer biologischen Abbaubarkeit unterscheiden, wie es etwa auch bei den Naphthalinsulfonaten der Fall ist. Erste Hinweise darauf lieferten Chromatogramme von Realproben, die während Methodenentwicklung gewonnen wurden. Abbildung 15 zeigt Chromatogramme der verschiedenen Matrices. Im Kläranlagenzulauf (a) findet sich ein dem technischen Isomerengemisch noch recht ähnliches Isomerenverhältnis von 1,06, im entsprechenden Ablauf (b) und im Oberflächenwasser (c) ist das Verhältnis bereits auf 0,53 bzw. 0,48 abgesunken, im Uferfiltrat (d) ist schließlich fast nur noch 4-TTri zu finden.

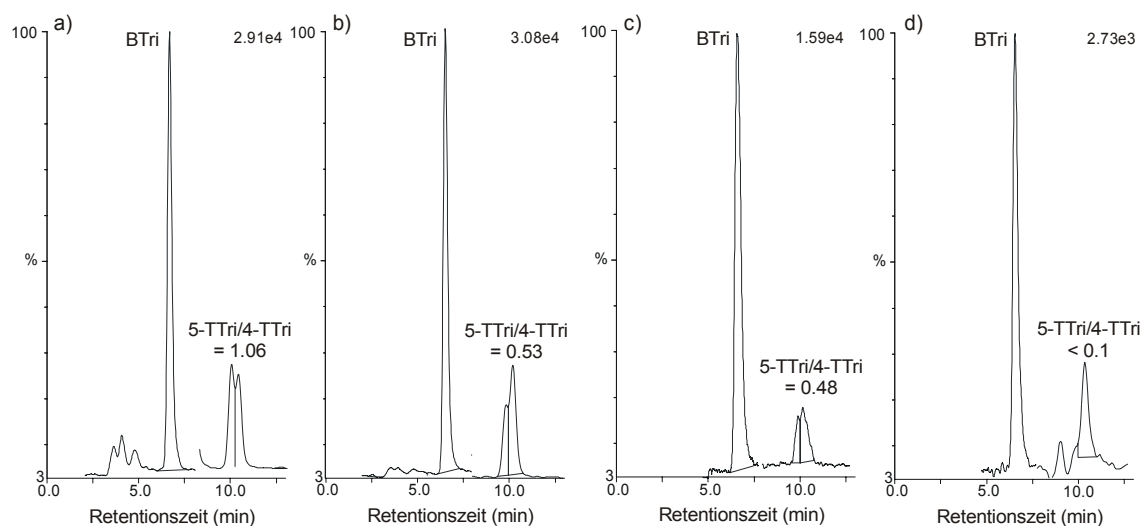


Abbildung 15: Chromatogramme von Benzotriazolen in einem Kläranlagenzulauf (a), -ablauf (b), Oberflächenwasser (c), Extrakt eines Uferfiltrats (d)

Um zu verifizieren, ob es sich bei der Abnahme des Isomerenverhältnisses um biologischen Abbau von 5-TTri handelt, wurde ein Laborabbauversuch durchgeführt, dessen Ergebnisse im Anschluss vorgestellt werden. Darüber hinaus konnte das Vorkommen der Benzotriazole im Wasserkreislauf und ihr Verhalten in der kommunalen Abwasserbehandlung untersucht werden. Auch hierauf lieferten die ersten Realproben erste Einblicke: BTri ist das vorherrschende Benzotriazol in allen 4 Proben, die Konzentrationen von Tolyltriazolen liegen etwa eine Größenordnung darunter. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln 4 und 5 vorgestellt. Neben dem technischen Isomerengemisch wurden auch noch einige kommerziell erhältliche Produkte auf das Vorhandensein von Benzotriazolen untersucht, um mögliche Quellen der Benzotriazolbelastung der Umwelt zu ergründen.

3.2 Produktuntersuchungen

Mit der neu entwickelten Benzotriazol-Methode wurden auch einige technische Produkte untersucht. Wie bereits erwähnt finden Benzotriazole unter anderem. als Korrosionsschutz in Enteisungsmitteln für Flugzeuge (Cancilla et al., 2003) oder Automobile (Gruden et al., 2001), sowie als Silberschutz in Geschirrspülmaschinenmitteln (Ort et al., 2005) Verwendung.

Die Ergebnisse von einigen Untersuchungen von Enteisungsmitteln und einigen Geschirrspülmaschinenmitteln sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Benzotriazol-Gehalte in verschiedenen Produkten (n.n. = nicht nachweisbar)

	BTri	5-TTri	4-TTri	5-TTri/4-TTri
	g/L			
Flugzeugenteisungsmittel	0,11	0,14	0,11	1,31
Kühlerfrostschutz I	n.n.	0,18	0,14	1,22
Kühlerfrostschutz II	n.n.	0,06	0,07	0,89
Enteisungsmittel für Scheiben	n.n.	n.n.	n.n.	-
Frostschutz Scheibenwischer	n.n.	n.n.	n.n.	-
	%			
Spülmaschinenpulver	0,01	n.n.	n.n.	-
Tabs (2 in 1)	n.n.	0,05	0,04	1,26
Tabs (3 in 1) I	n.n.	n.n.	n.n.	-
Tabs (3 in 1) II	n.n.	n.n.	n.n.	-
Klarspüler I	n.n.	n.n.	n.n.	-
Klarspüler II	n.n.	n.n.	n.n.	-

Ein analysiertes Flugzeugenteisungsmittel enthielt 0,14 g/L 5-TTri, 0,11 g/L 4-TTri sowie 0,11 g/L BTri. Diese Gehalte sind um eine Größenordnung niedriger im Vergleich zu vorigen Studien, die von anderen Flugzeugenteisungsmitteln berichteten, die 5-10 g/L TTri enthielten (Gruden et al., 2001; Pillard et al., 2001; Hart et al., 2004). Ähnliche Gehalte an Tolyltriazolen wurden in Kühlerfrostschutzmitteln nachgewiesen.

In Spülmaschinenmitteln wurden Benzotriazole nur in den Produkten nachgewiesen, die mit Silberschutz ausgelobt waren. Gehalte bewegten sich zwischen 0,01 und 0,1%. Bislang wurde nur BTri als Benzotriazol in Spülmaschinenmitteln untersucht (Ort et al., 2005), Angaben über Gehalte sind dort nicht zu finden.

3.3 Biologische Abbaubarkeit

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, deutete sich bereits während der Methodenentwicklung an, dass bei den Tolyltriazolisomeren ähnliche Unterschiede in der biologischen Abbaubarkeit vorherrschen wie bei den Naphthalinsulfonaten. Um das unterschiedliche Verhalten der Benzotriazole weiter zu ergründen, wurden im Labor Batch-Abbauversuche durchgeführt. Diese sollten Aufschluss darüber geben, ob es sich tatsächlich um biologischen Abbau handelt, ob und welche Metabolite entstehen. Des Weiteren sind diese Ergebnisse auch wichtig für die Interpretation der Ergebnisse über das Vorkommen der Benzotriazole im Wasserkreislauf und ihr Verhalten in der biologischen Abwasserbehandlung.

Für den Abbauversuch wurden 6 verschiedene Ansätze mit der gleichen Menge an frischem Schlamm aus dem in der Kläranlage betriebenen MBR versetzt:

- 5-TTri Reinsubstanz
- Isomerengemisch 4-TTri/5-TTri
- BTri
- Vergifteter Ansatz: 5-TTri + HgCl_2
- Kontrollansatz: 5-TTri + Anillin
- Anillin

3.3.1 Abbauverhalten

Die Ergebnisse des Ansatzes mit 5-TTri als Substrat sind in Abbildung 16 grafisch dargestellt.

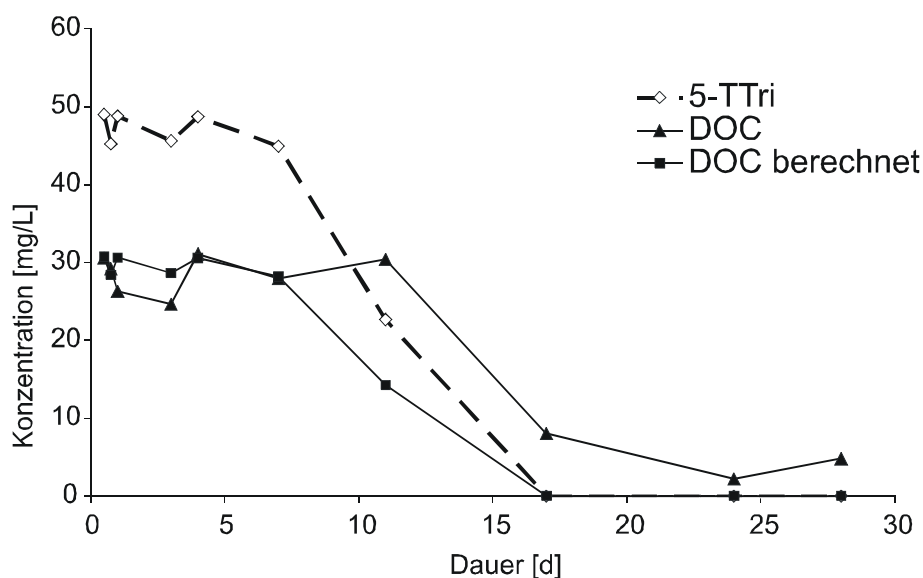


Abbildung 16: Verhalten von 5-TTri im Abbauversuch

Die Grafik zeigt die im MRM-Modus des Massenspektrometers gemessene Konzentration der Ausgangssubstanz 5-TTri, die daraus berechnete DOC-Konzentration, sowie die gemessene DOC-Konzentration. Der Abbau begann vor Tag 10, nach 17 Tagen war 5-TTri komplett entfernt. Die DOC-Daten bestätigen die vollständige Mineralisation mit einem Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem DOC von 2-3 mg/L. Solche Restkonzentrationen wurden auch im Kontrollansatz mit Anilin gefunden und lassen daher auf bakterielle Herkunft schließen. Zwischen Tag 10 und 17 wurde eine größere Differenz zwischen gemessenem und berechnetem DOC festgestellt, was auf die Bildung von Zwischenprodukten hindeutet (siehe Kapitel 3.3.2), die aber schließlich auch mineralisiert wurden.

Im technischen Gemisch von 5- und 4-TTri wurde für 5-TTri dieselbe Verhaltensweise beobachtet, wie in Abbildung 17 zu erkennen ist. Bei 4-TTri wurde eine leichte Konzentrationsabnahme während des rapiden Abbaus von 5-TTri beobachtet. Nach 28 Tagen waren circa 25% 4-TTri entfernt, danach fand aber kein weiterer Abbau mehr statt. Dies konnte auch durch eine weitere Probenahme nach 42 Tagen (hier nicht gezeigt) bestätigt werden. Die DOC-Bilanz stimmt vollkommen mit den LC-MS-Ergebnissen überein. Nach 17 Tagen bleibt ein Unterschied von etwa 2 mg/L zum gemessenen DOC bestehen, der wiederum auf mikrobielle Herkunft zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse legen nahe, dass 4-TTri unter geeigneten Bedingungen auch langsam biologisch abgebaut werden kann. Diese Bedingungen scheinen während des schnellen Abbaus von 5-TTri erfüllt zu sein.

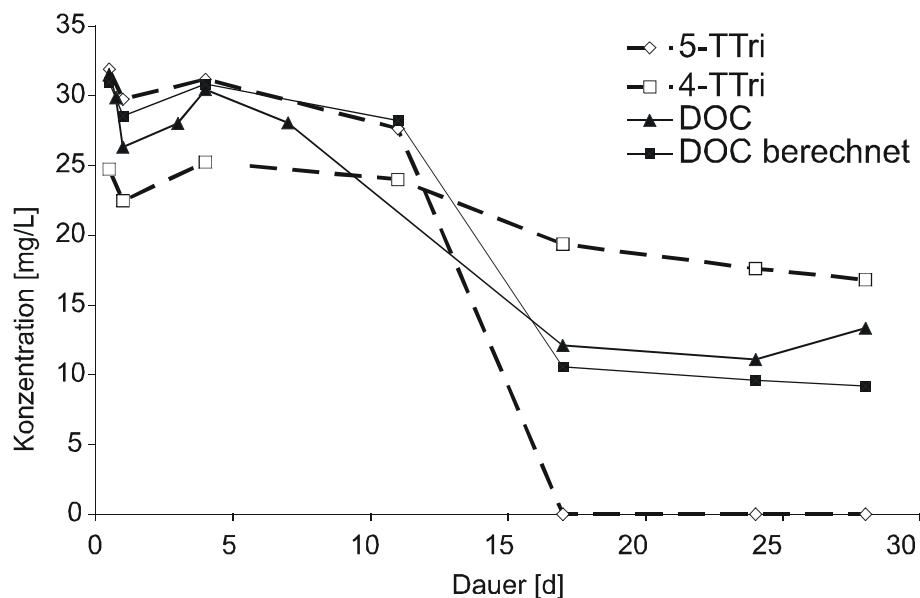


Abbildung 17: Verhalten des technischen Isomergemisches im Abbaueversuch

Im vergifteten Ansatz wurde keine Transformation von Substrat oder DOC beobachtet. Die beobachteten Effekte sind also auf mikrobielle Aktivität zurückzuführen.

In Bezug auf die Tolyltriazole bestätigten die Batch-Abbaueversuche die Beobachtungen aus der Methodenentwicklung, wonach 5-TTri das leichter entfernbare Isomer ist, und dass diese Entfernbarekeit auf biologischen Abbau zurückzuführen ist. Es entstehen auch keine persistenten

Metabolite. BTri wird im Batch-Abbauversuch überhaupt nicht entfernt, es ist jedoch nicht auszuschließen, dass der Abbau von BTri eventuell kometabolisch erfolgen könnte, wozu die Anwesenheit einer weiteren Kohlenstoffquelle im Abbauversuch erforderlich gewesen wäre. Um dies zu verifizieren, müsste ein weiterer Abbaustest durchgeführt werden, wozu im Rahmen des Projektes leider keine Zeit mehr zur Verfügung stand.

3.3.2 Identifikation von Metaboliten

Mittels des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers war es möglich, auch einige Hinweise auf die Zwischenprodukte des 5-TTri-Abbaus zu bekommen. Die Proben der beiden Ansätze, in welchen 5-TTri abgebaut wurde, wurden zunächst im Scan-Modus des Massenspektrometers gemessen.

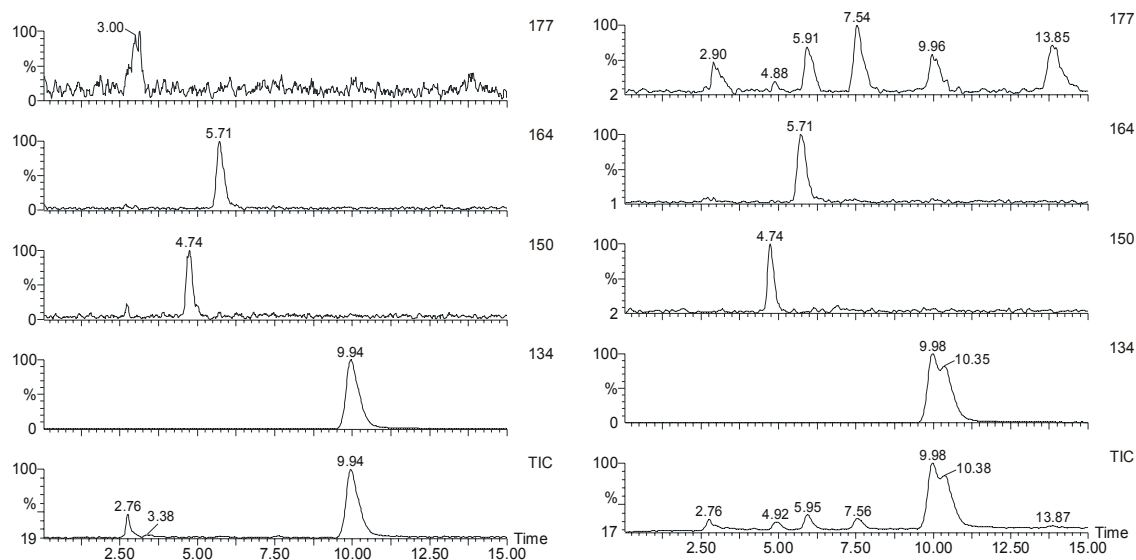


Abbildung 18: TIC- und SIC-Chromatogramme von Tag 10 des Ansatzes a) 5-TTri, b) technisches Isomerengemisch

In den TIC-Chromatogrammen der beiden Ansätze ist hauptsächlich das Ion mit m/z 134 zu sehen, welches von TTri stammt. Beim Ansatz mit dem Isomerengemisch (Abbildung 18b) treten im TIC-Chromatogramm zusätzlich noch einige Peaks auf, die m/z 177 zuzuordnen sind. Da beim Ansatz mit 5-TTri nur ein sehr schwaches Signal bei m/z 177 zu sehen ist, werden diese Signale nicht weiter betrachtet. Durchsucht man das Scan-Spektrum weiter, so tauchen in beiden Ansätzen aber noch deutliche Peaks bei m/z 150 sowie m/z 164 auf. Auf diese beiden Peaks soll im Folgenden noch näher eingegangen werden. Keiner dieser Peaks taucht in vorigen oder nachfolgenden Proben des Abbauversuches auf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich um keine so genannten dead-end-Metaboliten handelt, sondern vielmehr um Intermediate auf dem Weg zur vollständigen Mineralisierung des 5-Tolyltriazols.

Um weitere Informationen über die Struktur dieser Intermediate zu erhalten, wurden Tochterionenspektren aufgenommen. Hierbei werden die identifizierten Ionen mit dem ersten Massenspektrometer herausgefiltert und in der Kollisionszelle einer Fragmentation zugeführt. Die erhaltenen Fragmente werden im zweiten Massenspektrometer detektiert und erlauben Rückschlüsse auf die Struktur der Mutterionen.

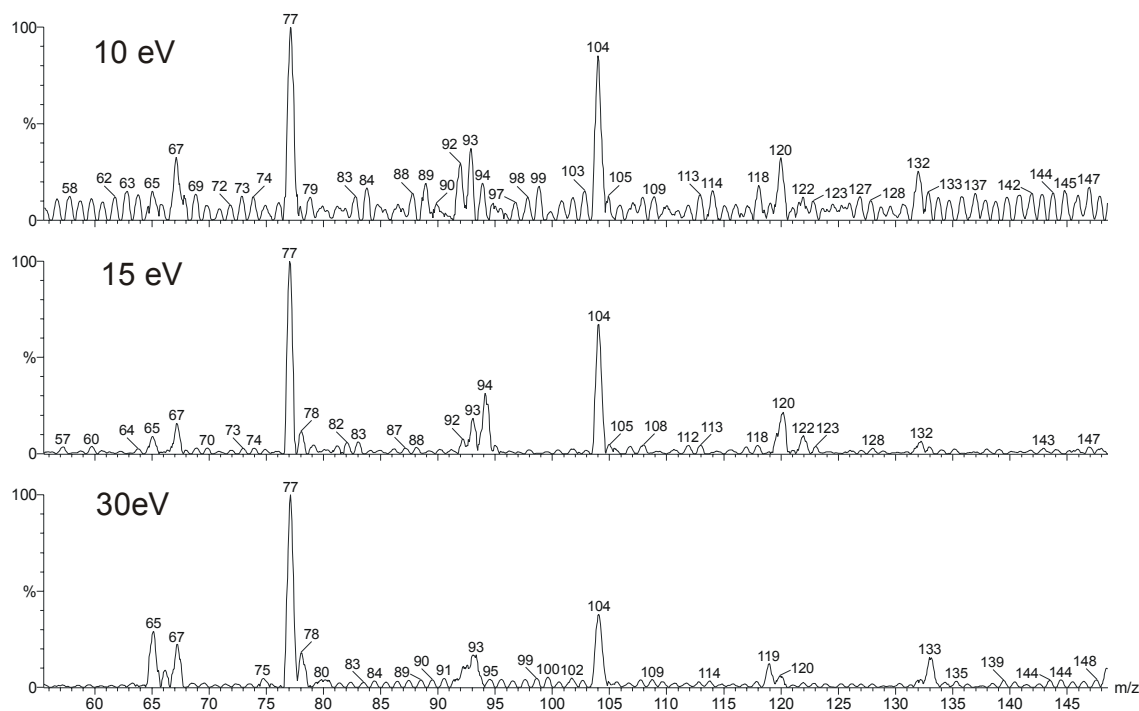


Abbildung 19: Tochterionenspektren des Ions mit m/z 150 bei verschiedenen Kollisionsenergien

Abbildung 19 zeigt die Tochterionenspektren von m/z 150 bei drei verschiedenen Kollisionsenergien. Das m/z -Verhältnis des Molekülions von 150 legt nahe, dass das Molekülion einen Sauerstoff mehr enthält als TTri (m/z 134). Die dominierenden Fragmente im Spektrum sind m/z 104 und m/z 77, letzteres ist bereits aus der Fragmentation von TTri bekannt (siehe Kapitel 3.1.2). Der Übergang m/z 104 auf m/z 77 deutet auf die Abspaltung von Blausäure (HCN , m/z 27) hin, welcher ebenfalls aus der Fragmentation von Benzotriazolen bekannt ist (siehe Kapitel 3.1.2). Allerdings ist der Übergang im Vergleich zu TTri um zwei Masseneinheiten nach unten verschoben. Das deutet darauf hin, dass der zusätzliche Sauerstoff an einen der Stickstoffe gebunden ist, und der Abspaltung von HCN noch eine Abspaltung von Wasser vorangeht. Daraus ergibt sich die in Abbildung 20 dargestellte vorgeschlagene Struktur des Abbauproduktes mit m/z 150 (1-Hydroxy-Tolyltriazol) sowie dessen Fragmentationsweg im Massenspektrometer, der vermutlich über das nur schwach im mittleren Spektrum erkennbaren Ion mit m/z 122 läuft.

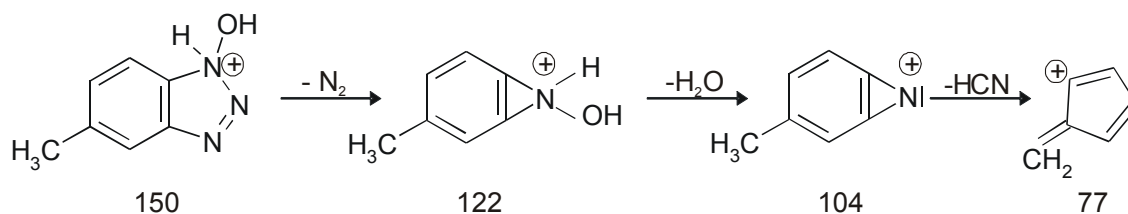


Abbildung 20: vorgeschlagene Struktur und Fragmentationsweg von m/z 150

Weiterhin treten im Spektrum die Ionen mit m/z 120, 92 und 65 auf, die aus der Fragmentation von BTri bekannt sind (siehe Kapitel 3.1.2). Auf einem Nebenweg scheint aus dem 1-Hydroxy-Tolyltriazol auch 1H-Benzotriazol gebildet zu werden. Abbildung 21 zeigt die Tochterionenspektren des zweiten im Abbauersuch auftretenden Zwischenproduktions mit m/z 164.

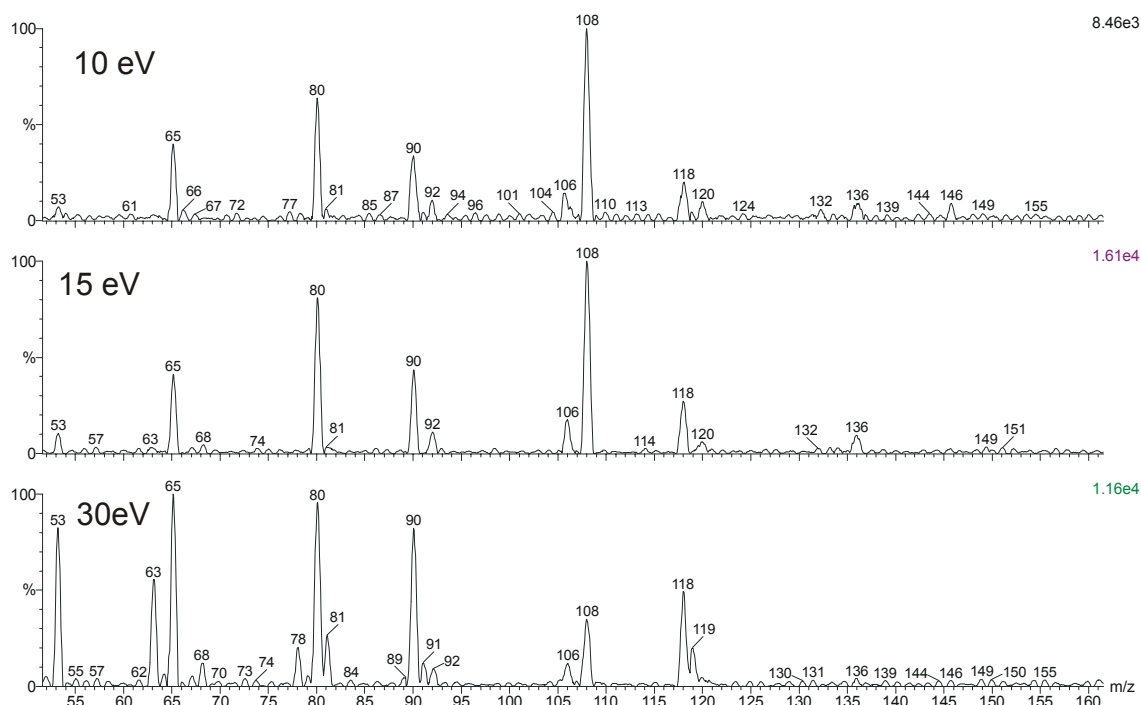


Abbildung 21: Tochterionenspektren des Ions mit m/z 164 bei verschiedenen Kollisionsenergien

Die Molekülmasse des Mutterions gibt einen Hinweis darauf, dass ein Sauerstoff mehr im Vergleich zu m/z 150 enthalten ist, gleichzeitig aber auch zwei Wasserstoffe weniger enthalten sind. Die dominierenden Fragmente im Spektrum sind m/z 118, 108, 90, 80, 65, und bei hoher Kollisionsenergie auch m/z 63. Im Spektrum ist zweimal der Verlust von 28 Masseneinheiten zu beobachten (164 zu 136 und 136 zu 108). Neben der üblichen Abspaltung von molekularem Stickstoff scheint hier noch ein weiteres Molekül dieser Masse abgespalten zu werden. Da kein molekularer Stickstoff mehr vorhanden ist, kommt für diesen Übergang nur noch Kohlenmonoxid in Frage. Um die oben erwähnten Bedingungen zu erfüllen, kommen prinzipiell zwei mögliche Strukturen in Betracht, die in Abbildung 22 dargestellt sind.

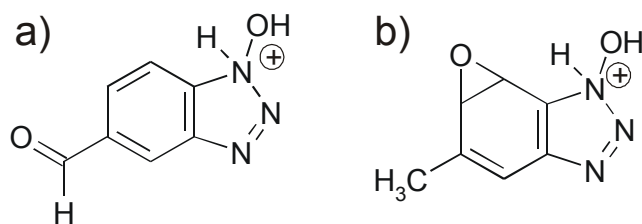


Abbildung 22: Mögliche Strukturen für das Mutterion mit m/z 164

Bei Möglichkeit a) wäre der Sauerstoff als Aldehydfunktion an die Methylgruppe des TTri gebunden, bei Möglichkeit b) wäre eine Epoxid-Struktur am aromatischen Ring denkbar. Mit beiden Strukturen ließen sich dieselben im Spektrum auftretenden Tochterionen erklären. Abbildung 23 zeigt den möglichen Fragmentationsweg für Möglichkeit a). Die im Spektrum auftretenden Ionen mit m/z 63 und m/z 80 können mit diesem Fragmentationsweg aber nicht erklärt werden.

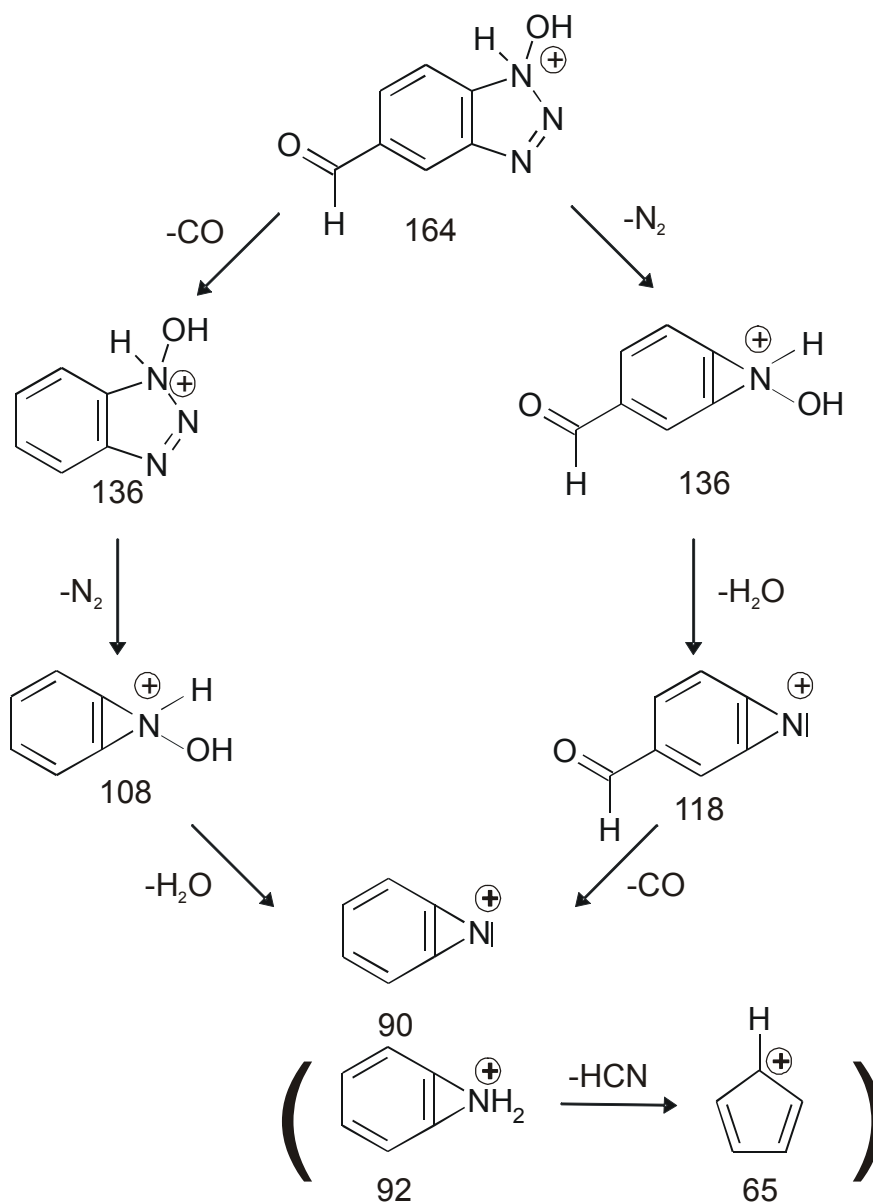


Abbildung 23: vorgeschlagener Fragmentationsweg für Möglichkeit a)

Ebenso wäre ein analoger Fragmentationsweg für Möglichkeit b) denkbar, wie in zu erkennen ist.

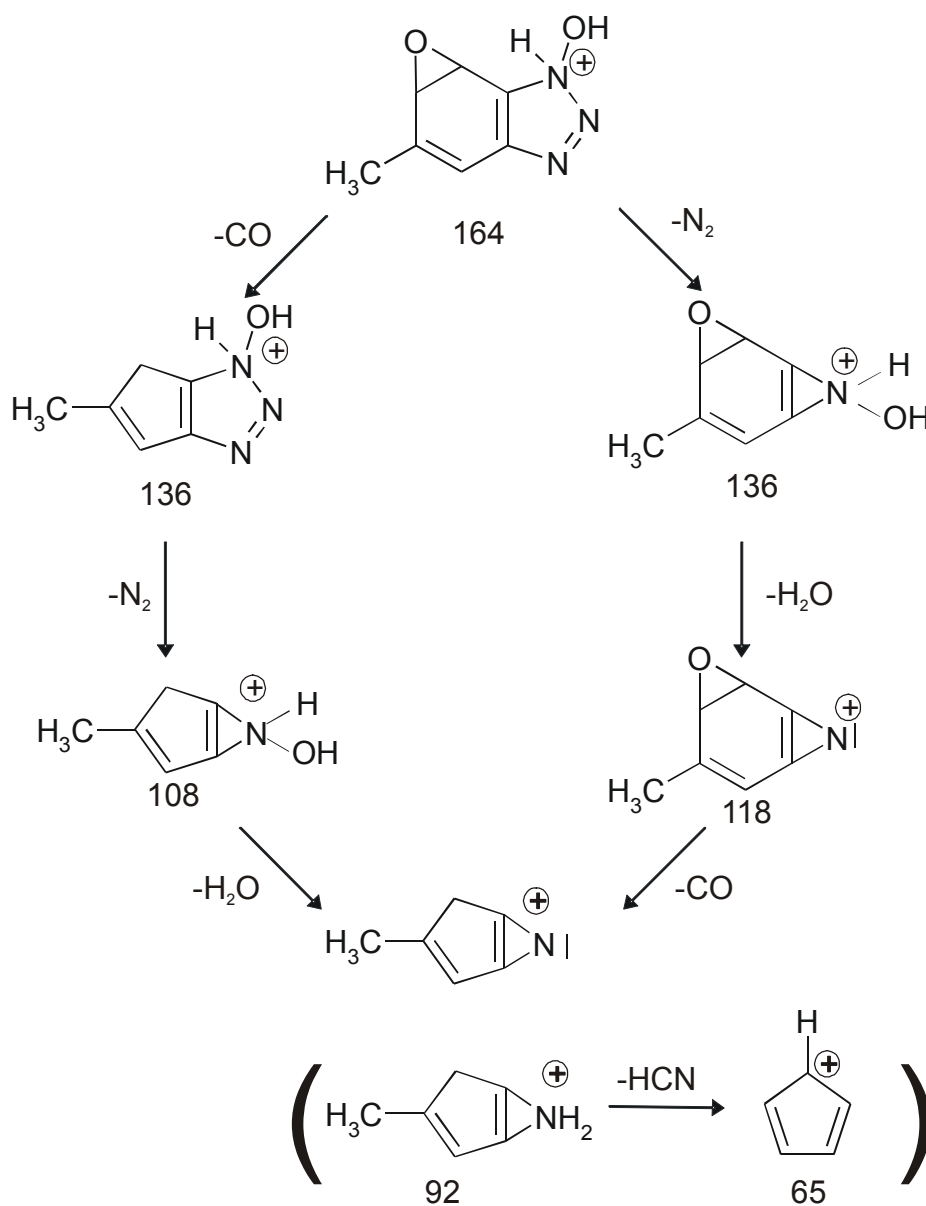


Abbildung 24: vorgeschlagener Fragmentationsweg für Möglichkeit b)

Die massenspektrometrischen Daten lassen zwar einige Rückschlüsse über die Struktur der gefundenen Ionen zu, eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen ist mittels dieser Daten jedoch nicht möglich. Eine Absicherung der Ergebnisse könnte nur durch Kernresonanzspektroskopie (NMR) erreicht werden. Dies war im Rahmen dieses Projektes nicht möglich. Die vorgeschlagenen Strukturen bleiben somit unsicher.

Nun stellt sich die Frage, was die Strukturvorschläge für den Abbauweg des TTri bedeuten. Der enzymatische Abbau von Aromaten wird oft durch Mono- oder Dioxygenasen verursacht, wobei diese in einem Sauerstoffmolekül einen Dipol induzieren, und der somit elektrophile Sauerstoff in Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem des Aromaten treten kann (Schwarzenbach et al., 2003). Bei Monooxygenasen wird ein Sauerstoff durch Aufbrechen einer Doppelbindung des Aromaten unter Bildung einer epoxidischen Struktur übertragen, bei Dioxygenasen werden zwei Sauerstoffatome unter Bildung eines peroxidischen Intermediats gebildet (Schwarzenbach et al., 2003). Im vorliegenden Fall des TTri-Abbaus wurden Intermediate beobachtet, die auf einen Abbau durch Monooxygenasen hindeuten. Dies würde bedeuten, dass TTri zunächst zum 1-Hydroxy-Tolyltriazol oxidiert wird. Einfach hydroxylierte Zwischenprodukte sind bereits aus dem biologischen Abbau von Ibuprofen bekannt (Quintana et al., 2005). Von den zwei Möglichkeiten, die für das zweite Intermediat aufgrund der massenspektrometrischen Daten in Betracht gezogen wurden, erscheint somit das 6,7-Epoxid des 1-Hydroxy-Tolyltriazol (Möglichkeit b) in Abbildung 22) das wahrscheinlichere Zwischenprodukt (Schwarzenbach et al., 2003). Obwohl keine konkrete Aussage über die zeitliche Abfolge des TTri-Abbaus getroffen werden kann, da beide Intermediate in nur je einer Probe der beiden Ansätze detektiert wurden, erscheint es doch wahrscheinlich, dass das Epoxid die zweite Stufe des TTri-Abbaus darstellt.

Der weitere Abbau von TTri könnte über das entsprechende trans-Dihydrodiol laufen, das durch Hydrolyse aus dem Epoxid entstehen kann (Bosma et al., 2001). Der weitere Verlauf entspricht dem Abbau durch Dioxygenasen. Nach Rearomatisierung zum entsprechenden Catechol durch Dehydrogenasen erfolgt die Spaltung des aktivierten Ringsystems (Kloepfer, 2005).

4 Vorkommen von P3 in der aquatischen Umwelt

4.1 Monitoring

Zu Beginn des Projektes P-THREE wurden im Februar und Mai 2003 zwei Monitoringkampagnen durchgeführt, um eine Liste polarer Spurenstoffe zu erstellen, die in der aquatischen Umwelt in relevanten Konzentrationen vorkommen. Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffe werden hier vorgestellt und mit den Ergebnissen der anderen analytischen Gruppen des Projektes verglichen.

4.1.1 Naphthalinsulfonate

Die Ergebnisse der Summe der beiden Naphthalinmonosulfonate (NSA) im Monitoring sind in Abbildung 25 dargestellt- die Reihenfolge der Säulen der Kläranlagenabläufe entspricht der der Kläranlagenzuläufe. Die verschiedenen Kläranlagen weisen sehr unterschiedliche Belastungen von 0,4 – 26 µg/L auf, die Belastung zu beiden Probenahmezeitpunkten ist jedoch in allen Fällen vergleichbar. Die Ablaufkonzentrationen sind in allen Fällen etwa zwei Größenordnungen niedriger als die Zulaufkonzentrationen. Dies lässt auf gute biologische Abbaubarkeit schließen, und entspricht den Angaben in der Literatur (Stüber, 2005).

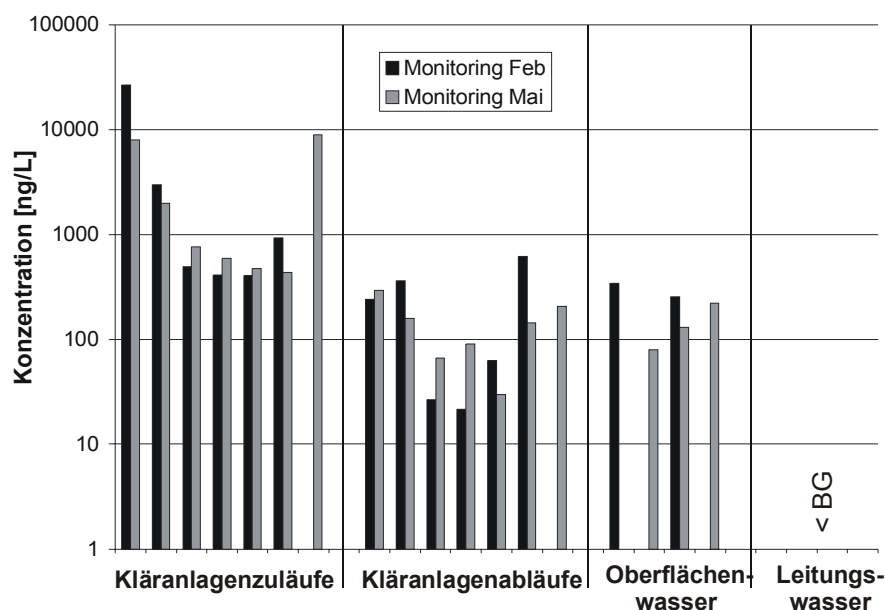


Abbildung 25: Summe der Konzentrationen von Naphthalin-Monosulfonaten (2 Isomere) im Monitoring im Jahr 2003

Die Oberflächenwasser weisen ähnliche Belastung auf wie die Abläufe, wobei darauf hingewiesen sei, dass die meisten der hier beprobten Oberflächengewässer in keiner direkten Verbindung zu den beprobten Kläranlagen stehen. Naphthalin-2-sulfonat wurde in der Donau und ihren Zuflüssen in mittleren ng/L- und unteren µg/L-Konzentrationen nachgewiesen (Literathy und Lazlo, 1999). Der Tegeler See in Berlin (zweite Säule von links bei Oberflächenwasser in Abbildung 25), der durch das Klärwerk Schönerlinde (die zweiten beiden Säulen bei Abwässern in Abbildung 25) beeinflusst ist, zeigt eine um etwa Faktor 3 niedrigere Konzentration als die Abläufe. Verdünnung ist hier der einzig relevante Prozess. In allen Leitungswässern sind keine NSA oberhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/L nachweisbar. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Naphthalinmonosulfonate zwar sowohl in Kläranlagen als auch im Untergrund sehr gut biologisch abbaubar sind, dennoch im Wasserkreislauf sehr mobil sind.

Die hier nachgewiesenen Konzentrationen von NSA im Kommunalabwasser sind im gleichen Bereich wie in einer Studie, die auch Kommunalabwasser des Klärwerks Ruhleben im Jahr 2003 über einen Zeitraum von drei Monaten untersuchte. In dieser Studie wurde eine mittlere Konzentration von 10,4 µg/L NSA in den Zuläufen und 0,2 µg/L in den Abläufen ermittelt (Stüber, 2005). Die mittlere Konzentration derselben Kläranlage im Monitoring (jeweils die ersten beiden Säulen in Abbildung 25) betrug 17,2 µg/L im Zulauf und 0,3 µg/L im Ablauf. Die Konzentrationen der anderen im Monitoring beprobten Kläranlagen lagen darunter (0,4 – 8,9 µg/L in den Zuläufen, 0,05 – 0,4 µg/L in den Abläufen), aber in einem ähnlichen Bereich.

Im Gegensatz zu NSA weisen die sechs Isomere der Naphthalindisulfonate (NDSA) erhebliche Unterschiede in ihrer biologischen Abbaubarkeit auf (Stüber, 2005). Auf das Verhalten der einzelnen Isomere wird in den Kapiteln 5.1.1 sowie 5.3.1 näher eingegangen, die Einzelstoff-Ergebnisse aus dem Monitoring sind jedoch im Anhang Tabelle 27 und 28 aufgeführt. In Abbildung 26 ist erkennbar, dass die Summe der Zulaufkonzentrationen der sechs NDSA-Isomere sich in derselben Größenordnung wie die Summe der beiden Monosulfonat-Isomere bewegt. Die Korrelation der beiden Summen ist hoch ($R^2 = 0,9727$), was auf den Einsatz des bekannten technischen Isomerengemisches als Quelle dieser Spurenstoffe schließen lässt (Stüber, 2005).

4.1.2 Benzothiazole

Die Konzentrationen der Benzothiazole in den Monitoring-Proben sind in Abbildung 27 dargestellt, die einzelnen Konzentrationsdaten sind in Anhang Kapitel II.4.2 aufgeführt. Die Gesamtkonzentration der analysierten Benzothiazole in den Kläranlagenzuläufen schwankte zwischen 1,5 und 7,3 µg/L. Benzothiazol-2-sulfonat (BTSA) ist mit Konzentrationen von 0,4 bis 5 µg/L in den Zuläufen die am stärksten vertretene Einzelsubstanz sowohl innerhalb der Gruppe der Benzothiazole als auch der Sulfonate. Die Gesamtbenzothiazolgehalte sowie Konzentrationen der einzelnen Komponenten sind vergleichbar mit früheren Untersuchungen kommunalen Abwassers (Kloepfer et al., 2004; Kloepfer et al., 2005).

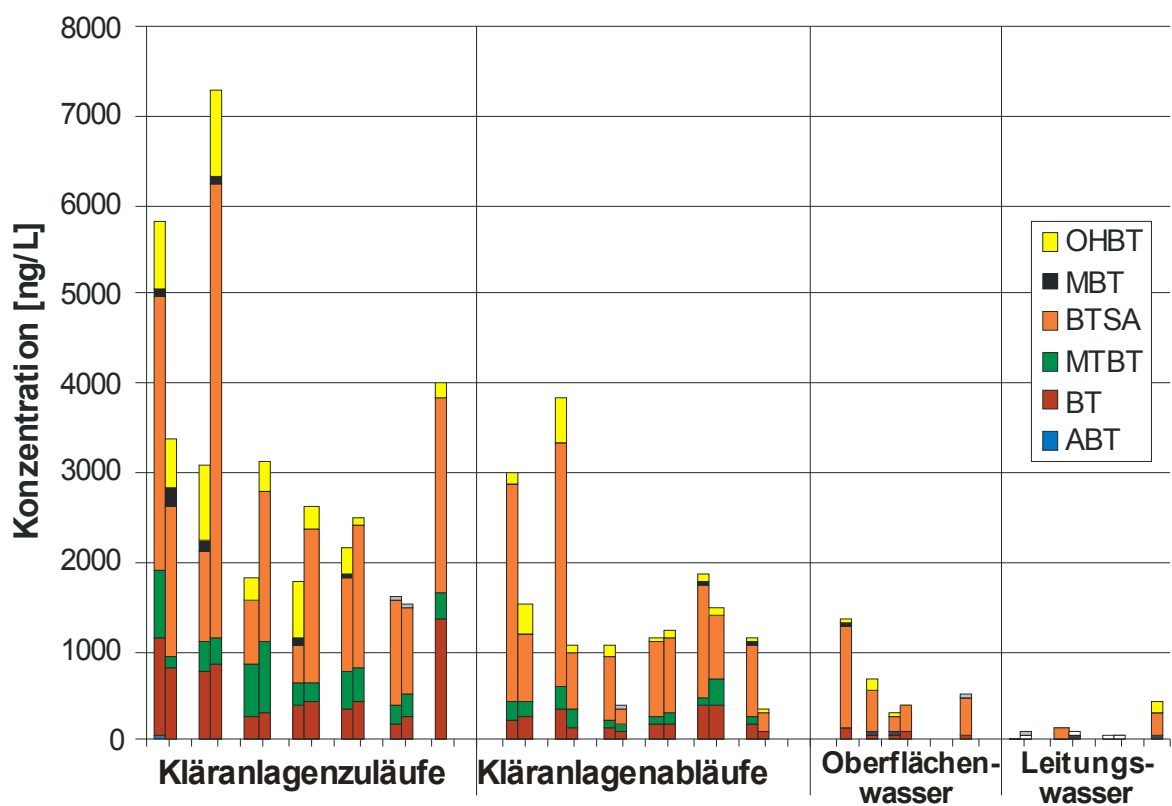


Abbildung 27: Konzentration von Benzothiazolen im Monitoring

In den Kläranlagenabläufen wurden Gesamtbenzothiazolkonzentrationen zwischen 0,4 und 3,8 µg/L ermittelt. Auch hier ist BTSA die dominierende Einzelsubstanz. Auch diese Daten lassen sich in der Literatur bestätigen (Kloepfer et al., 2004; Kloepfer et al., 2005).

Innerhalb der Gruppe der Benzothiazole ist BTSA die polarste und am weitesten verbreitete Komponente. Ähnlich wie bei den NDSA lassen sich die Spuren dieser Substanz über die Oberflächengewässer (0,2 – 1,1 µg/L) bis hin zum Leitungswasser (0,03 – 0,26 µg/L) verfolgen. BTSA ist daher eine typische P3-Komponente.

4.1.3 Benzotriazole

Abbildung 28 zeigt die Summe der vier im Monitoring analysierten Benzotriazole, die einzelnen Konzentrationsdaten sind in Anhang Kapitel 0 aufgeführt. Gesamtbenzotriazol-Konzentrationen zwischen 1,5 und 21 $\mu\text{g/L}$ in Kläranlagenzuläufen wurden nachgewiesen. BTri ist in allen Kläranlagenzuläufen die dominierende Einzelsubstanz, mit einer Ausnahme (Kläranlage 5, 55 %) ist ihr Anteil an der Gesamtkonzentration aller gemessenen Benzotriazole stets über 80%. Die beiden TTri-Isomere (hier noch als Summe analysiert) machen fast den gesamten Rest der Gesamtkonzentration aus, XTri spielt hingegen nur eine untergeordnete Rolle.

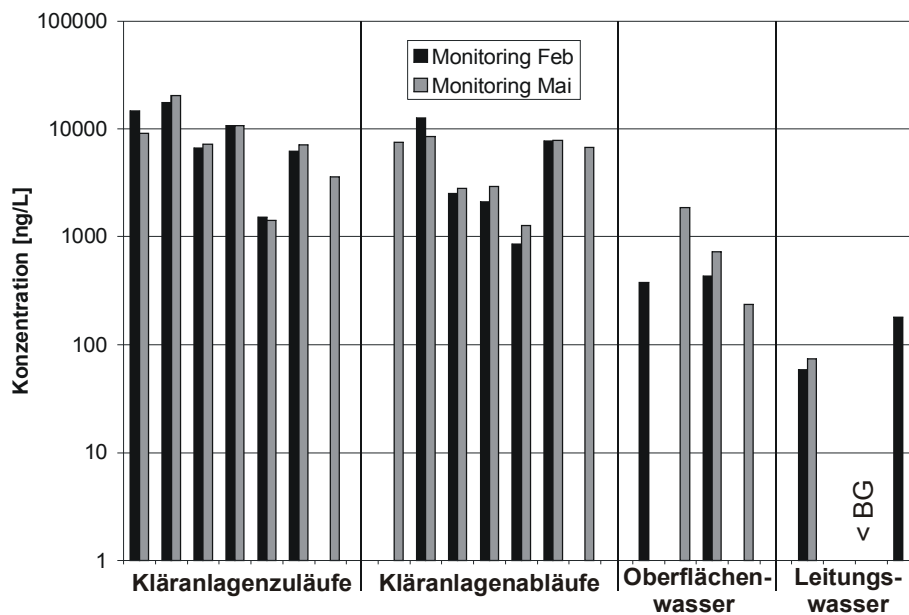


Abbildung 28: Summe der Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring

In den Kläranlagenabläufen sind Gesamtbenzotriazolkonzentrationen von 0,8 bis 13 $\mu\text{g/L}$ enthalten. In Oberflächengewässern konnten Gesamtbenzotriazolkonzentrationen von 0,2 bis 1,9 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden. Drei der sieben untersuchten Leitungswässer enthielten Benzotriazole in Konzentrationen um 0,1 $\mu\text{g/L}$. Benzotriazole sind daher ebenfalls als P3 zu bezeichnen.

Es gibt bislang nur wenige Daten über das Auftreten von Benzotriazolen im Kommunalabwasser oder Oberflächengewässern. In zwei US-amerikanischen Monitoring-Studien über Kläranlagenabläufe und Oberflächengewässer wurde lediglich 5-TTri untersucht (Kolpin et al., 2002; Glassmeyer et al., 2005). Da zum Zeitpunkt des Monitorings die Analytik zur Isomerentrennung noch nicht bestand und TTri hier nur als Summe erfasst wurde, werden isomerenspezifische Daten im Kapitel 5.3.3 diskutiert.

4.1.4 Vergleich mit anderen P3

Im Rahmen des P-THREE-Monitorings wurden insgesamt 36 Einzelstoffe von den verschiedenen analytischen Partnern untersucht, die zu 9 Substanzklassen zusammengefasst wurden. Ein Vergleich der Konzentrationen dieser Substanzklassen ist in Abbildung 29 dargestellt.

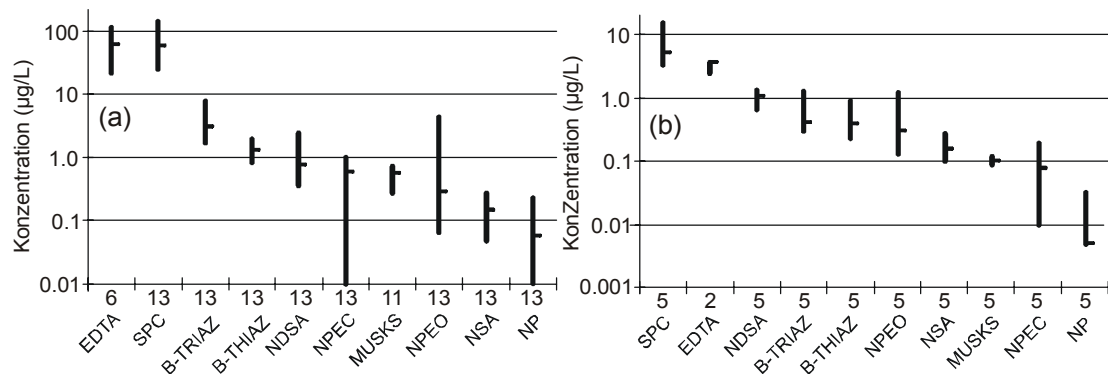


Abbildung 29: Median, 25 und 75 Perzentilkonzentrationen von polaren Substanzklassen im Monitoring in Kläranlagenabläufen (a) und Oberflächengewässern (b); Abbildung aus (Reemtsma et al., 2006)

In den 13 Kläranlagenabläufen waren der Komplexbildner EDTA (Mediankonzentration 60 µg/L) und die Sulfophenylcarboxylate (SPC, 57 µg/L), eine Gruppe von biologischen Abbauprodukten der anionischen Tenside LAS, die am stärksten vertretenen Substanzen. Darauf folgen die oben erwähnten Substanzklassen Benzotriazole (BTRIAZ, 2,9 µg/L), Benzothiazole (BTHIAZ, 1,3 µg/L) und NDSA (0,9 µg/L). Mit Medianablaufkonzentrationen unter 1 µg/L folgen Moschuskomponenten (MUSK), Nonylphenoethoxylate (NPEO) und deren Abbauprodukte (NPEC, NP), sowie die oben besprochenen NSA.

In den fünf untersuchten Oberflächengewässern ist hingegen SPC die vorherrschende Substanzklasse (5 µg/L) gefolgt von der Einzelsubstanz EDTA (3,7 µg/L), NDSA, BTRIAZ und BTHIAZ. Mit 0,08 µg/L waren NP die am niedrigsten vertretene Substanzklasse.

Obwohl in diesem Monitoring eine große Anzahl an polaren Schadstoffen abgedeckt wurde, ist die Liste sicherlich nicht komplett. Zum Beispiel sind viele Pharmazeutika wie Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, Naproxen, Bezafibrat, Carbamazepin, Clofibrinsäure oder Sulfmethoxazol in Kläranlagenabläufen in Mediankonzentrationen von 0,1 – 1 µg/L enthalten (Ternes, 1998; Metcalfe et al., 2003; Paxeus, 2004; Joss et al., 2005; Tauxe-Wuersch et al., 2005). Dasselbe trifft auf diagnostische Röntgenkontrastmittel zu (Ternes und Hirsch, 2000).

Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen Naphthalinsulfonate, Benzothiazole und Benzotriazole gehören zu den in den höchsten Konzentrationen in der aquatischen Umwelt vorkommenden Klassen.

Auf Basis der später vorgestellten Langzeituntersuchungen von Kläranlagen haben wir den Parameter Water Cycle Spreading Index (WCSI) erarbeitet, der Ablaufkonzentrationen und biologische Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen berücksichtigt, und so das Potential zur Verbreitung im Wasserkreislauf widerspiegelt. Die Ergebnisse des WCSI werden in Kapitel 5.6 vorgestellt.

4.2 Benzotriazole in der Region Berlin

Die im Monitoring beobachteten vergleichsweise hohen Konzentrationen von Benzotriazolen in europäischen Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern initiierten weitere Untersuchungen in der Region Berlin, die aufgrund ihres teilweise geschlossenen Wasserkreislaufs und dem hohen Anteil an Trinkwasserproduktion aus Uferfiltraten ein gutes Modell für die Verbreitung von P3 darstellt.

Um zu verifizieren, ob die im Oberflächengewässer gefundenen Benzotriazole tatsächlich von Klärwerksemissionen stammen, wurden sieben Stichproben von Oberflächengewässern in der Region Berlin genommen. Die Beprobungen fanden an verschiedenen Standorten flussauf- und abwärts der Stadt und ihrer Kläranlagenemissionen statt (Abbildung 30).

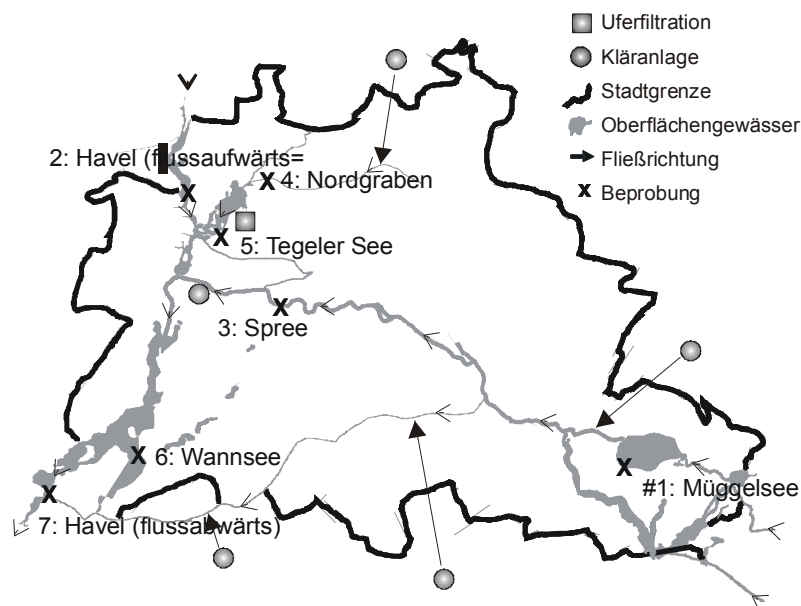


Abbildung 30: Beprobung von Oberflächengewässern in der Region Berlin.

In den beiden Proben flussaufwärts der Stadt (Müggelsee, #1 und Havel, #2) konnten keine Benzotriazole oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,1 \mu\text{g/L}$ (für direkt injizierte Proben) nachgewiesen werden. Etwas weiter flussabwärts der Spree (#3) steigen die Konzentrationen auf $0,4 \mu\text{g/L}$ BTri und $0,1 \mu\text{g/L}$ 4-TTri. Im Nordgraben (#4), der den Ablauf des Klärwerks Schönerlinde in den Tegeler See leitet, wurden die höchsten Konzentrationen mit $5,9 \mu\text{g/L}$ BTri, $0,3 \mu\text{g/L}$ 5-TTri, und $0,2 \mu\text{g/L}$ 4-TTri nachgewiesen. Das entspricht etwa der Hälfte der

Konzentrationen, die mit dem Ablauf des Klärwerks Schönerlinde in den Vorfluter entlassen werden (siehe Kapitel 4.1.3). Dieser Effekt ist auf Verdünnung zurückzuführen. Die mittleren Konzentrationen aus drei Proben des Tegeler Sees (#5) betrugen 3,0 µg/L BTri, 0,1 µg/L 5-TTri und 0,3 µg/L 4-TTri. Weiter flussabwärts im Wannsee (#6) und der Havel (#7) sinken die BTri-Konzentrationen, bleiben aber im Vergleich zu den Proben, die flussaufwärts genommen wurden, erhöht (1 µg/L). In Übereinstimmung mit den bereits behandelten Abbauprobungen (siehe Kapitel 3.3) steigen die 4-TTri-Konzentrationen aufgrund der schlechten biologischen Abbaubarkeit stetig bis auf 1,3 µg/L, wohingegen die Konzentrationen des biologisch leichter abbaubaren 5-Isomers, das im technischen Gemisch einen Anteil von etwa 56 % ausmacht, vergleichsweise niedrig bei 0,1 µg/L bleiben (Weiss et al., 2006).

Tabelle 8: Konzentrationen von Benzotriazolen in Oberflächengewässern der Region Berlin

Probenahmeort	Probe #	Konzentrationen [µg/L]		
		BTri	5-TTri	4-TTri
Müggelsee	1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Havel (flussaufwärts)	2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Spree	3	0,4	< 0,1	0,1
Nordgraben	4	5,9	0,3	0,2
Tegeler See (n=3)	5	3,0	0,1	0,3
Wannsee	6	2,7	0,2	1,2
Havel (flussabwärts)	7	1,0	0,1	1,3

Die in Berliner Oberflächengewässern gefundenen Konzentrationen sind gut vergleichbar zum Monitoring (siehe Kapitel 4.1.3), in dem in europäischen Flüssen durchschnittliche Konzentrationen von 0,6 µg/L BTri und 0,2 µg/L TTri (Summe der beiden Isomere) gefunden wurden. In einer US-amerikanischen Monitoringstudie wurde 5-TTri in 31% der untersuchten Oberflächenwasserproben in Mediankonzentrationen von 0,4 µg/L gefunden, ohne allerdings Aussagen über andere Triazole zu treffen (Kolpin et al., 2002). Jüngst wurde eine Schweizer Studie veröffentlicht, die von steigenden Konzentrationen an BTri (0,6 – 3,7 µg/L) und TTri (Summe, 0,1 – 0,6 µg/L) entlang des Flusses Glatt berichtete (Voutsas et al., 2006). In einer nachfolgenden Studie derselben Gruppe wurden in allen 350 Proben aus 12 Schweizer Flüssen BTri in Mediankonzentration von 1,0 µg/L (0,12 – 5,44 µg/L) und TTri in Mediankonzentrationen von 0,2 µg/L (0,01 – 0,91 µg/L) nachgewiesen (Giger et al., 2006).

Auch wenn es sich nur um Stichproben ohne Berücksichtigung von Fließgeschwindigkeiten handelt, spiegeln diese Daten doch den Eintrag von Benzotriazolen aus städtischen Quellen wider; sicherlich aus Kläranlagenabläufen, aber möglicherweise auch aus anderen Quellen wie direkter Emission aus Oberflächenabläufen. Die längere Halbwertszeit von 4-TTri in der Umwelt wird hier bestätigt. Aufgrund dieses weit verbreiteten Auftretens in Oberflächengewässern und der schlechten biologischen Abbaubarkeit lag die Vermutung nahe, dass Benzotriazole auch

andere Barrieren eines teilweise geschlossenen Wasserkreislaufs passieren können, und so bis hin zu Rohwässern zur Trinkwasserproduktion gelangen könnten.

Der Tegeler See, in den biologisch behandelter Kläranlagenablauf über den Nordgraben eingeleitet werden (siehe Abbildung 30), wird zur Trinkwasserproduktion via Uferfiltration genutzt. Nach einer Verweilzeit von etwa 4,5 Monaten erreicht das Uferfiltrat den Produktionsbrunnen, wo es sich mit 20-30 % Hintergrund-Grundwasser vermischt (Grünheid et al., 2005).

Überwachungsbrunnen entlang einer Transekte am Uferfiltrationsstandort wurden einmalig auf das Vorkommen von Benzotriazolen untersucht (Abbildung 31).

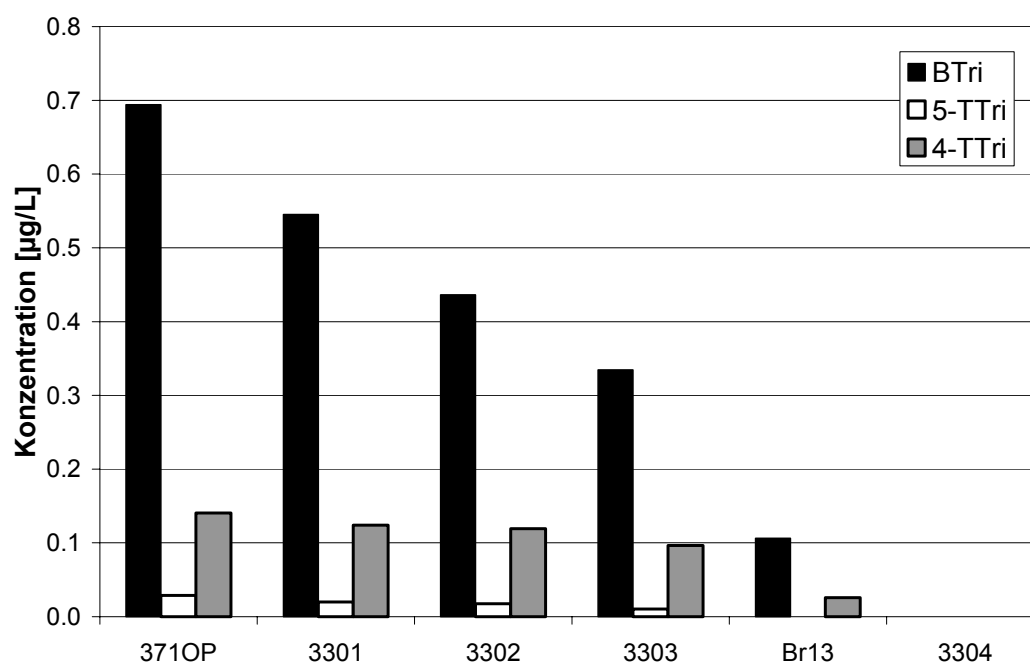


Abbildung 31: Benzotriazol-Konzentrationen in der Uferfiltration

Die Konzentrationen aller drei Stoffe sanken merklich während der Untergrundpassage. Aber selbst bei einer Verweilzeit von 4,5 Monaten sind BTri und 4-TTri noch in messbaren Konzentrationen von 0,11 µg/L (BTri) und 0,03 µg/L (4-TTri) enthalten (Br13 in Abbildung 31). Die 5-TTri-Konzentration war unter der Quantifizierungsgrenze von 0,01 µg/L (Weiss et al., 2006). Diese Daten sind vergleichbar mit einer früheren Untersuchung desselben Brunnens, die im Rahmen der Methodenentwicklung durchgeführt wurde (0,2 µg/L BTri; 0,05 µg/L 4-TTri). Das Hintergrund-Grundwasser (3304 in Abbildung 4) war hingegen frei von Benzotriazolen. Im Vergleich zum Wasser des Tegeler Sees (siehe Tabelle 8) werden die Konzentrationen um eine Größenordnung (4-TTri) oder mehr (BTri, 5-TTri) vermindert, dennoch bleiben Spuren von BTri und 4-TTri im Rohwasser, das für die Trinkwasserproduktion

verwendet wird, nachweisbar. Das Verhalten der Benzotriazole ist gut vergleichbar mit dem des Antibiotikums Sulfmethoxazol (Grünheid et al., 2005).

Eine bevorzugte Entfernung des 5-TTri im Vergleich zu 4-TTri kann auch aus zwei früheren Veröffentlichungen über lokale Grundwasserkontaminationen unter zwei US-amerikanischen Flughäfen abgeleitet werden (Cancilla et al., 1998; Cancilla et al., 2003). In beiden Studien wurde 4-TTri in den belasteten Brunnen nachgewiesen, wohingegen 5-TTri nicht immer anwesend war. Die Ergebnisse aus der Uferfiltration sind ebenfalls in Einklang mit den Ergebnissen des Labor-Abbautests (Kapitel 3.3).

Es konnte bislang gezeigt werden, dass viele P3 in der aquatischen Umwelt sehr mobil sind und das Potential besitzen, natürliche sowie anthropogen erschaffene Barrieren zu überqueren, und schließlich zur Trinkwasserproduktion genutztes Wasser erreichen können. Die in dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen Naphthalinsulfonate, Benzothiazole und Benzotriazole gehören zu den in der aquatischen Umwelt am weitesten verbreiteten Stoffgruppen. Um die Belastung der Oberflächengewässer mit P3 durch Einleitung von Abwässern zu reduzieren, stellt sich nun die Frage, inwieweit eine Intensivierung der biologischen Abwasserbehandlung in Form des Einsatzes von Membranbioreaktoren zum Erreichen dieses Zieles beitragen kann.

5 Membranbioreaktoren

Zur Untersuchung des Potentials von MBR zur Entfernung von P3 wurden im Rahmen des Projektes P-THREE vier baugleiche Anlagen an unterschiedlichen Standorten installiert. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst die Ergebnisse meiner Analysen des beim Kooperationspartner VITO im Labor betriebenen MBR vorgestellt werden, der mit Realabwasser - aufdotiert mit Naphthalinsulfonaten und BTSA – betrieben wurde. Der überwiegende Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem in der kommunalen Kläranlage Ruhleben parallel zu CAS mit Realabwasser betriebenen MBR. Weiterhin werden noch einige an der TU Berlin analysierte Proben von den MBR-Anlagen in Wiesbaden und Barcelona vorgestellt.

5.1 Labor-Versuche

Der im Labor von VITO betriebene MBR wurde mit Realabwasser betrieben, dem das technische Naphthalinsulfonat-Gemisch (500 µg/L) sowie BTSA (2,5 µg/L) zugesetzt wurden. Aufgrund eines relativ geringen Substratangebotes in einem wenig belasteten Abwasser (CSB 206 ± 130 mg/L) fand im Labor-MBR nur geringes Biomassewachstum statt (Schlammkonzentration 13 ± 5 g/L). Der MBR konnte deshalb ohne Überschussschlammmentnahme betrieben werden, was eine rechnerisch unendlich hohe SRT zur Folge hat, die in der Praxis jedoch der Betriebsdauer entspricht. Parallel zum MBR wurde auch eine CAS-Anlage im Labormaßstab betrieben, die sich lediglich durch die Schlammkonzentration vom MBR unterschied (5 ± 2 g/L), aber die gleiche SRT aufwies. Speziell für CAS-Anlagen sind diese SRT äußerst untypisch.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in diesem Kapitel nur die Daten für den Betriebszeitraum 0-300d in den Abbildungen gezeigt, da im weiteren Verlauf die Ablaufqualität konstant blieb. Die Daten sind jedoch in Anhang Kap. III.2.1 aufgeführt.

5.1.1 Naphthalinsulfonate

Der Abbau von NSA (hier nicht gezeigt, Daten in Anhang Kap. III.2.1) begann in beiden Reaktoren sofort. Im Gegensatz dazu wurden für die NDSA unterschiedlich lange Adaptionszeiten festgestellt. Einige davon werden exemplarisch dargestellt und diskutiert. Abbildung 32 zeigt beispielhaft den Konzentrations-Verlauf von 1,6-NDSA in MBR und CAS. Als Vergleichswert soll im Folgenden die Zeit dienen, die benötigt wird, um eine 90%-ige Entfernung des Stoffes zu erreichen. Wie zu erkennen ist, wird im MBR etwa ab Tag 39 90%-ige Entfernung von 1,6-NDSA erreicht, wohingegen in der CAS erst ab Tag 49 dieser Eliminationsgrad erreicht wird.

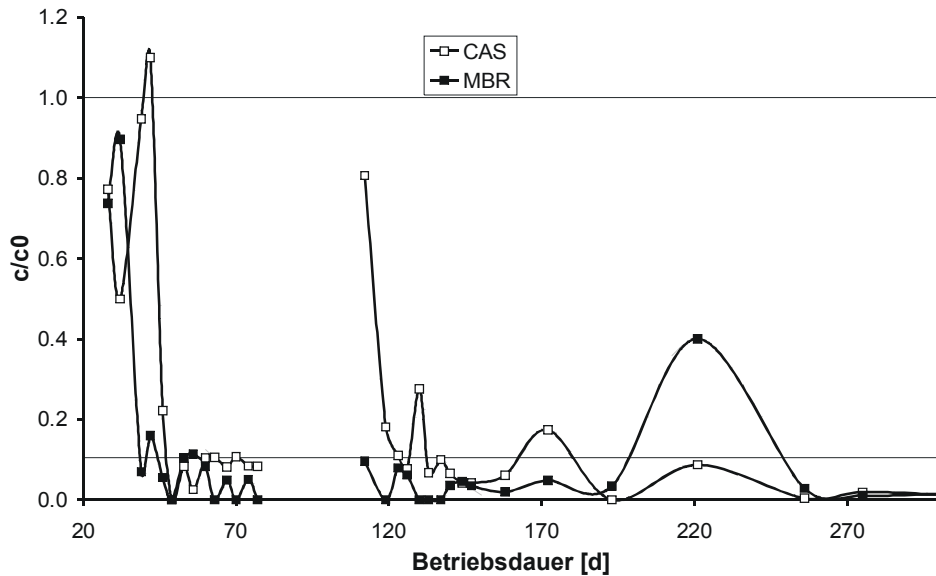


Abbildung 32: Ausschnitt des c/c_0 -Verlaufs von 1,6-NDSA

Zwischen Tag 78 und Tag 110 wurden dem Zulauf keine Sulfonate zugesetzt. Nach Wiederaufnahme der Dotierung zeigte sich ein deutlicher „Memory“-Effekt im MBR, die Entfernung der 1,6-NDSA startete wieder auf dem gleichen Niveau wie vor der Nichtdotierungsphase. Im Gegensatz dazu benötigte die CAS-Anlage längere Zeit (16 d), um wieder auf dieses Entfernungsniveau zurückzukommen. Weiterhin lässt sich auch erkennen, dass der MBR in den meisten Fällen niedrigere Ablaufkonzentrationen liefert.

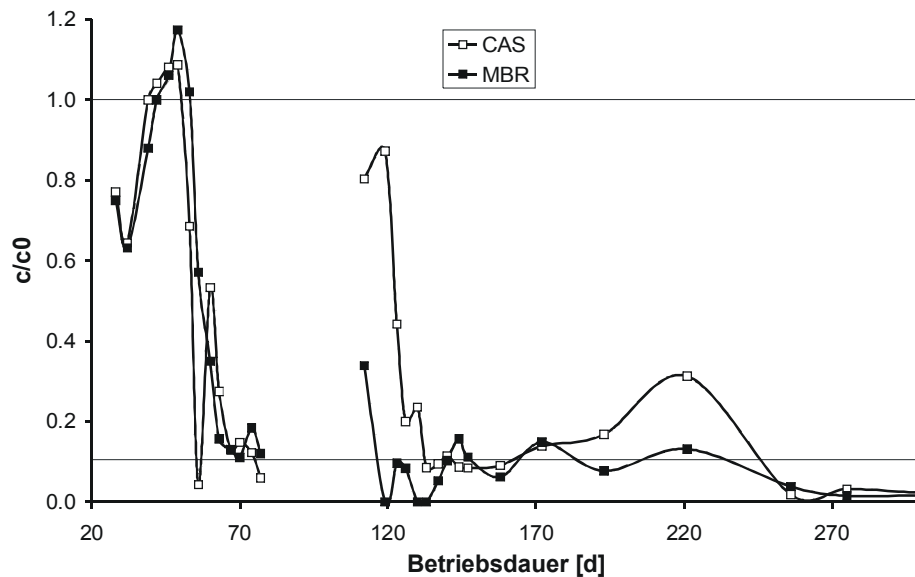


Abbildung 33: Ausschnitt aus c/c_0 -Verlauf von 1,7-NDSA

Für die 1,7-NDSA ist die anfängliche Adaptionzeit in MBR und CAS länger als für 1,6-NDSA, MBR und CAS unterscheiden sich hier jedoch nicht. Nach dem Aussetzen der Dotierung zeigt sich allerdings wieder der „Memory“-Effekt im MBR. Im darauf folgenden Betrieb ist die Entfernung in den meisten Fällen im MBR besser als im CAS-Reaktor. Das 2,7-Isomer zeigte ein hierzu sehr ähnliches Verhalten (Daten siehe Anhang Kap. III.2.1).

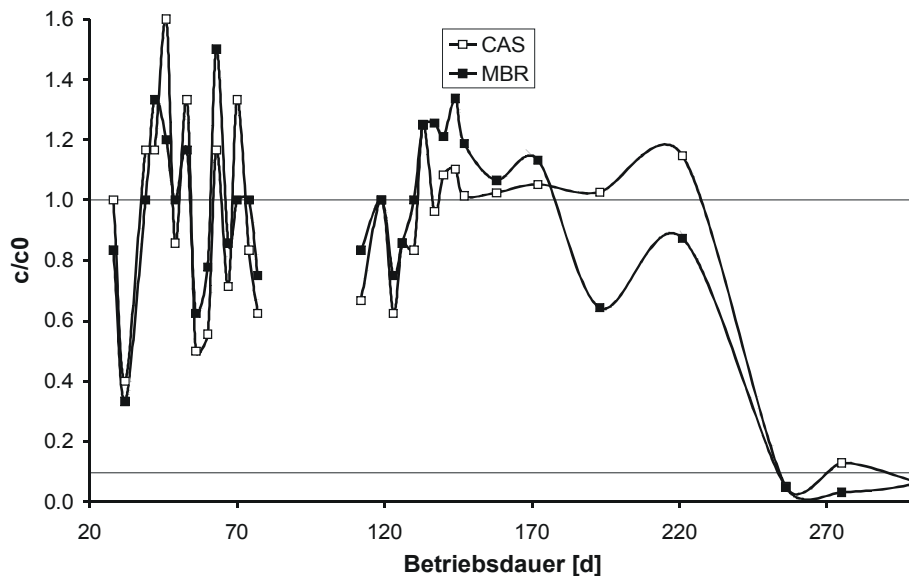


Abbildung 34: Ausschnitt des c/c_0 -Verlaufs von 1,3-NDSA

Abbildung 34 zeigt den Konzentrations-Verlauf der 1,3-NDSA. Mit Ausnahme der 1,5-NDSA, die während des gesamten Versuchszeitraums nie abgebaut wurde, war für dieses Isomer die längste Adaptionszeit vonnöten. Erst nach etwa 250 Betriebstagen setzte der Abbau in beiden Systemen ein. Das Einsetzen des Abbaus fiel mit der Verdopplung der Zulaufdotierung (im Falle der 1,3-NDSA von 3 auf 6 $\mu\text{g/L}$) zusammen. Da dieser Effekt auch bei Versuchen mit synthetischem Abwasser (De Wever et al., 2007) beobachtet wurde, ist zu vermuten, dass für diesen Stoff ein Schwellengrenzwert existiert, oberhalb dessen Mikroorganismen diesen Stoff verwerten können. Dieser Schwellenwert scheint nach Erhöhung der Zulaufkonzentrationen überschritten worden zu sein. Da das 2,6-Isomer in vergleichbaren Konzentrationen in das Abwasser dotiert wurde, gleichwohl der Abbau viel früher einsetzte, dürfte dieser Schwellenwert substanzspezifisch sein.

Tabelle 9 fasst die durchschnittlichen Naphthalinsulfonatkonzentrationen sowie -entfernung der gesamten Betriebsdauer zusammen. Die Naphthalinsulfonate sind hierbei absteigend nach Zulaufkonzentrationen geordnet.

In diesen Untersuchungen wurden für NSA und NDSA im MBR Eliminationsraten erreicht, die höher als in der Literatur sind: In einem MBR, der Gerbereiabwasser mit Naphthalinsulfonat-Konzentrationen im mg/L -Bereich behandelte, waren die Eliminationsraten für 1,7-NDSA und 2,7-NDSA schlechter (Reemtsma et al., 2002). Diese Unterschiede sind vermutlich auf die hohen SRT, auf die Kommunalabwassermatrix und die durch die Dotierung stabileren Zulaufkonzentrationen zurückzuführen. Bei einigen der mittelmäßig abbaubaren Substanzen (1,6-NDSA, 1,7-NDSA, 2,6-NDSA) waren die Unterschiede zwischen MBR und CAS hinsichtlich der Entfernungsleistung statistisch signifikant. Die Persistenz von 1,5-NDSA stimmt mit Literatur überein (Reemtsma et al., 2002).

Tabelle 9: Mittlere Konzentrationen und Eliminationen von Naphthalinsulfonaten in Labor-Versuchen (n = 55); Sternchen zeigen statistisch signifikante Unterschiede in den Ergebnissen an (gepaarter T-Test, p < 0,05)

	Konzentration [$\mu\text{g/L}$]			% Entfernung	
	Zulauf	MBR	CAS	MBR	CAS
2-NSA	275 $\pm$ 179	3 $\pm$ 3	8 $\pm$ 36	98,9	97,1
1-NSA	47 $\pm$ 53	1 $\pm$ 2	3 $\pm$ 7	97,9	93,6
1,6-NDSA *	19 $\pm$ 10	1,1 $\pm$ 2,8	2,2 $\pm$ 4,0	94,2	88,4
1,7-NDSA	16 $\pm$ 8	2,9 $\pm$ 4,9	3,5 $\pm$ 4,9	81,9	78,1
2,7-NDSA *	9 $\pm$ 5	1,5 $\pm$ 2,6	2,0 $\pm$ 3,0	83,3	77,8
1,5-NDSA	6,6 $\pm$ 4,0	6,8 $\pm$ 3,8	6,7 $\pm$ 3,8	0	0
2,6-NDSA *	3,7 $\pm$ 2,4	0,3 $\pm$ 0,8	0,7 $\pm$ 1,1	91,9	81,1
1,3-NDSA	3,1 $\pm$ 1,6	1,5 $\pm$ 1,4	1,5 $\pm$ 1,4	51,6	51,6

Unter optimalen Bedingungen für Mikroorganismen sind also alle Naphthalinsulfonate außer 1,5-NDSA biologisch abbaubar. Die verschiedenen NDSA-Isomere weisen aber unterschiedliche Adaptionszeiten auf. Die hierfür nötige hohe SRT ist in der realen Belebtschlammbehandlung schwer umzusetzen, generell sind aber im MBR höhere SRT realisierbar als in der konventionellen Belebtschlammbehandlung. Das bedeutet, dass ein MBR unter Ausnutzung der ihm eigenen Vorteile bessere Ablaufqualität hinsichtlich polarer Spurenstoffe liefern kann. Ein weiterer Vorteil der MBR-Behandlung scheint ein „Memory“-Effekt zu sein, die Mikroorganismen scheinen ihr Potential P3 abzubauen auch nach länger währendem Nichtauftreten dieser Substanzen nicht zu verlieren. Der „Memory“-Effekt des MBR lässt sich durch den Rückhalt von langsam wachsenden spezialisierten Bakterien erklären, die in der CAS-Anlage ausgewaschen werden. Einige der Daten deuten auf die Existenz von substanzspezifischen Schwellenkonzentrationen hin, nach deren Überschreiten biologischer Abbau einsetzt. Allerdings sind die hier dotierten Naphthalinsulfonat-Konzentrationen um ein bis zwei Größenordnungen höher als in realem Kommunalabwasser (siehe auch Kap. 4.1.1), so dass dort ein Abbau von z.B. 1,3-NDSA unwahrscheinlich erscheint.

5.1.2 BTSA

BTSA wurde im Monitoring als das im Kommunalabwasser am stärksten vertretene Benzothiazol identifiziert. Im Realabwasser, das für die Labor-Versuche benutzt wurde, ist BTSA auch in niedrigen $\mu\text{g/L}$ -Konzentrationen enthalten, 2,5 bzw. später 5 $\mu\text{g/L}$ wurden aber noch zugesetzt, so dass insgesamt Konzentrationen von 3-8 $\mu\text{g/L}$ enthalten waren. Der Konzentrationsverlauf von BTSA in Zulauf, CAS- und MBR-Ablauf ist in Abbildung 35 grafisch dargestellt.

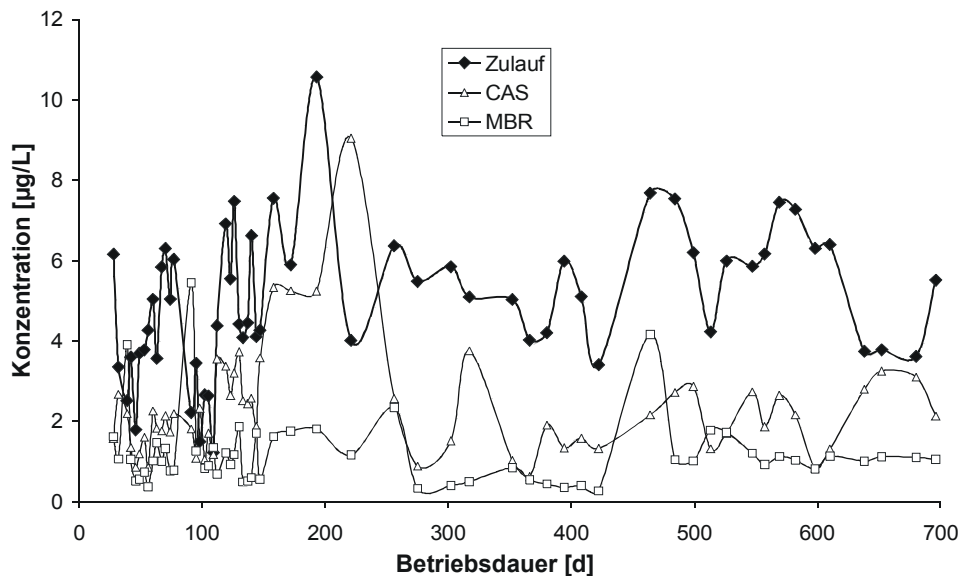


Abbildung 35: Konzentrationsverlauf von BTSA in Zulauf, CAS- und MBR-Ablauf

Eine Elimination von BTSA zeigte sich ab der ersten Probenahme. Das ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der in diesen Versuchen benutzte Schlamm bereits an ähnliche BTSA-Konzentrationen adaptiert war. In fast allen Fällen ist die MBR-Ablaufkonzentration niedriger als die CAS-Ablaufkonzentration. Mit einer durchschnittlichen Elimination von 50% zeigte die CAS-Anlage eine bessere Leistung als eine in einer vorigen Studie untersuchte reale CAS-Anlage (Kloepfer et al., 2005). Ursächlich hierfür dürfte die für CAS-Anlagen untypisch hohe SRT sein. Obwohl sich die Betriebsweisen der beiden Anlagen lediglich in der Schlammkonzentration unterscheiden, wird BTSA im MBR mit einer durchschnittlichen Elimination von 71% deutlich besser abgebaut. Die Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen der beiden Systeme erwiesen sich als statistisch signifikant.

Die BTSA-Daten verdeutlichen, dass MBR tatsächlich in der Lage ist, eine bessere Ablaufqualität in Bezug auf P3 zu gewährleisten. Die Versuchskonstellation legt die Vermutung nahe, dass die höhere Schlammkonzentration im MBR einen entscheidenden Einfluss auf die bessere Ablaufqualität ausübt.

Nun stellt sich die Frage, ob die untersuchte MBR-Anlage auch im Klärwerk dieselben Vorteile aufweist. Da in realem Abwasser größere Schwankungen in den Zulaufkonzentrationen auftreten können und die Umgebungsbedingungen wie z.B. Temperatur variabler sind als im Laborversuch, kann es zu Abweichungen kommen.

5.2 Kläranlagen-Versuche

5.2.1 Reaktorbetrieb

Die MBR-Anlage in Ruhleben lief über einen Zeitraum von insgesamt 680 Tagen. Als problematisch erwies sich der hohe und auch sehr variable Feststoffgehalt des Zulaufs. Im ersten Frühling und Frühsommer belasteten die für diese Jahreszeit nicht untypischen Probleme bei der Sedimentation in den Vorklärbecken die engen Zulaufkanäle der Anlage, die oft verstopften. Die Zulaufpumpe (P1) war oftmals nicht in der Lage, frisches Abwasser nachzupumpen. Durch den Austausch des nach P1 geschalteten Ventils im September 2004 konnten die Anlagenausfälle aus diesem Grund reduziert werden. Anlagenausfälle überschritten nie eine Dauer von 48h. Währenddessen wurde kein frischer Zulauf gefördert, die Sauerstoffversorgung des Schlammes blieb aber bestehen. Zweimal im Februar 2004 führten jedoch Stromausfälle in der Kläranlage zu einem Ausfall der Sauerstoffversorgung.

Während der gesamten Betriebsdauer wurden die Membranen fünfmal mittels Oxalsäure und Natriumhypochloritlösung gereinigt, da kein stabiler Anlagenbetrieb mehr gewährleistet war. Dies war an Schwankungen in Fluss und Flux sowie an steigendem Transmembrandruck zu erkennen. Zur Reinigung mussten die Membranen aus dem Reaktor entnommen werden, jeweils 1 Stunde in die Reinigungslösung getaucht werden, und mechanisch gereinigt werden. Nach den Reinigungen war der Transmembrandruck stets niedriger, Permeatfluss und Membranflux zeigten wieder stabile Werte.

Der Verlauf der Schlammkonzentration über die gesamte Betriebsdauer ist in Abbildung 36 dargestellt.

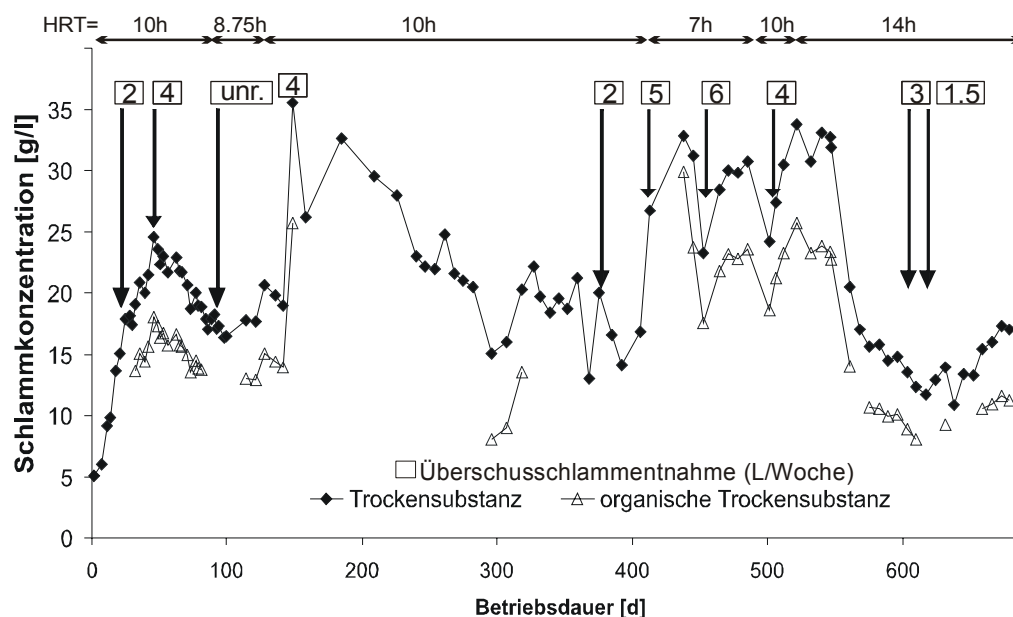


Abbildung 36: Schlammkonzentration während der Betriebsdauer des MBR

Deutlich zeigt sich in Abbildung 36 der Anstieg der Schlammkonzentration ab dem 150. Betriebstag aufgrund der oben erwähnten unvollständigen Sedimentation in den Vorklärbecken, die den ganzen Sommer über andauerte. Ab einer Konzentration von ca. 25 g/L traten zunehmend Probleme mit dem Betrieb der Anlage auf, da der Schlamm eine hohe Viskosität aufwies und Blasen warf. Trotz einer Überschussschlammmentnahme von 4L/Woche dauerte es einige Monate, bis die Schlammkonzentration langsam, aber stetig wieder in den erwünschten Bereich zwischen 15 und 25 g/L sank. Der zweite deutliche Anstieg korreliert mit dem Umstellen der HRT auf 7h (~ Tag 400). Mit dieser Betriebsweise konnte kein stabiler Betrieb gewährleistet werden, weshalb kurzfristig wieder auf höhere HRT umgestellt wurde. Es wurde jedoch darauf geachtet, genügend Proben zur Spurenstoffanalyse und zur statistischen Auswertung der Ergebnisse zu haben. Aufgrund der regelmäßigen Schlammmentnahme kam es im Reaktor nicht zu einer Anreicherung von anorganischem Material, wie anhand des konstanten Verhältnisses von organischer Trockensubstanz zu Gesamttrockensubstanz erkennbar ist. Anteile an organischer Trockensubstanz um 70% sind üblich für die kommunale Abwasserbehandlung und wurden auch bei einem 535 Tage betriebenen MBR beobachtet (Rosenberger et al., 2002).

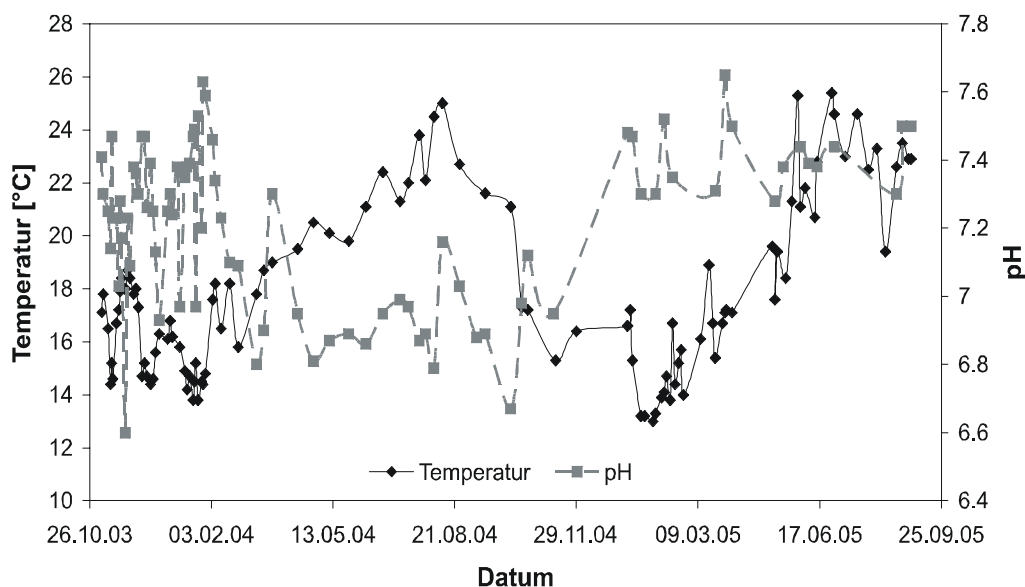


Abbildung 37: Temperatur und pH-Wert im MBR während der gesamten Betriebsdauer

Die Temperatur im MBR schwankte zwischen 13°C in den Wintermonaten und bis zu 25°C in den Sommermonaten (Abbildung 37). Der optimale Temperaturbereich für im Belebungsverfahren relevanten mesophilen Mikroorganismen (20-42°C) wird dadurch nicht immer erreicht, aber die Minimalanforderungen für z.B. nitrifizierende Organismen von 12°C sind auch in den Wintermonaten gegeben (ATV, 1997). Der biologische Stoffumsatz ist abhängig von der vorherrschenden Temperatur. Im Belebungsbecken der konventionellen Kläranlage war die Temperatur während des MBR-Betriebs durchschnittlich 1°C niedriger als im MBR, maximal 4°C niedriger. Die Temperaturbedingungen in den beiden Anlagen waren

also gut vergleichbar. Der pH-Wert bewegte sich zumeist in einem Bereich zwischen 6,8 und 7,6, welcher für die meisten Mikroorganismen optimal ist (ATV, 1997). Der niedrige pH-Wert von 6,5 am 27. Betriebstag steht im Zusammenhang mit einem direkt vorher stattgefundenen Betriebsausfall. Vor dem zweiten auffällig niedrigen pH-Wert am 06.10.04 steht kein unmittelbarer Ausfall der Anlage, der letzte lag etwa eine Woche zurück.

Die MBR-Anlage zeigte im Allgemeinen eine gute Betriebsstabilität. Die meisten Ausfälle hätten durch eine höhere Überwachungsfrequenz verkürzt werden können. Eine Fernüberwachung, wie ursprünglich vorgesehen, war leider nicht realisierbar.

5.2.2 Summenparameter

Der DOC ist ein wichtiger Summenparameter, der den Gesamtgehalt an gelösten organischen Inhaltsstoffen widerspiegelt. Durch die DOC-Differenz zwischen Zulauf und Ablauf lässt sich die Abbauleistung der Abwasserbehandlung beschreiben. Abbildung 38 zeigt die DOC-Konzentrationen in Zulauf, sowie in MBR- und CAS-Ablauf während der Betriebsdauer des MBR. Die einzelnen Daten sind im Anhang Kap. III.2.2 aufgeführt.

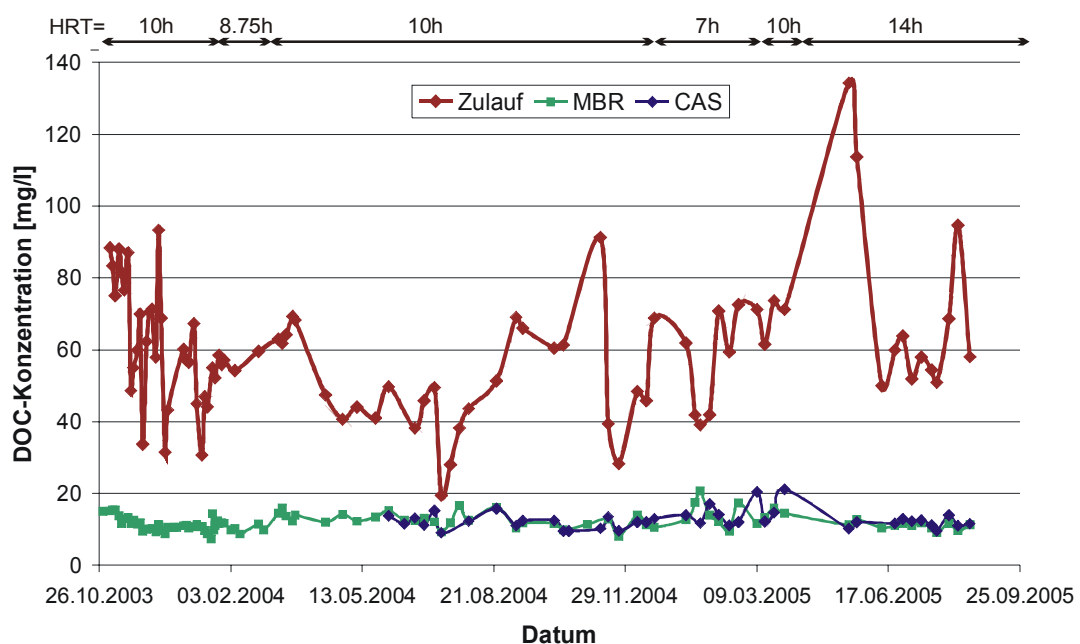


Abbildung 38: DOC-Konzentrationen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die DOC-Zulaufkonzentrationen schwankten sehr stark zwischen 20 und 130 mg/L. Der durchschnittliche DOC-Gehalt im Zulauf betrug $59 (\pm 18)$ mg/L. Die DOC-Konzentration im MBR-Permeat lagen zu Beginn des Betriebs zwischen 12 und 15 mg/L, ab dem 29. Betriebstag stellte sich eine stabile Ablaufkonzentration von 10-11 mg/L ein. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass wir mit Schlamm aus einem anderen MBR-Projekt in Ruhleben den Reaktor eingefahren haben. Dieser Schlamm benötigte also keine längere Adaptionsphase an das Ruhlebener Abwasser und an den MBR-Betrieb. Die erhöhte Schlammentnahme ab dem 45. Betriebstag wirkte sich nicht negativ auf die DOC-

Konzentration aus. Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Phasen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Nach der ersten Reduzierung der HRT auf 8,75h zeigte sich kurzzeitig wieder eine erhöhte DOC-Konzentration im Permeat, die zwar schnell wieder sank, jedoch selten dasselbe niedrige Niveau erreichte wie vorher. Dies resultierte in einem höherem Durchschnittswert und höherer Variabilität, wie Tabelle 10 zu entnehmen ist. Einhergehend mit den oben geschilderten Problemen mit dem Anlagenzulauf im Frühling 2004 erreichte das MBR-Permeat trotz der wieder erhöhten HRT nicht mehr die stabilen und niedrigen Ablaufkonzentrationen wie in Phase I. Auch nach Wiederinbetriebnahme des MBR mit neuem Zulaufventil wurden diese Werte nicht mehr erreicht. Die Reduzierung der HRT auf 7h ab Betriebstag 413, welche mit einer erhöhten Schlammmentnahme einherging, führte zu wiederum erhöhten Ablaufwerten und höherer Variabilität. Die Erhöhung der HRT auf zunächst 10h (493. Tag) und später 14h (521. Tag) führte wieder zu niedrigeren und stabileren Ablaufwerten von schließlich 10,7 mg/L.

Tabelle 10: DOC-Ablaufkonzentrationen und -Eliminationen in verschiedenen MBR-Betriebsphasen

Phase	Betriebstag	HRT [h]	Betriebstag	SRT [d]	n	DOC	
						Konz.[mg/L]	%Elim.
Ia	29-83	10	29-45	72	7	10,3 ± 0,9	83,2
Ib			45-83	37	21	10,1 ± 1,1	80,2
II	83-128	8,75	83-128	37	12	11,0 ± 1,5	79,0
III	128-413	10	128-413	37	27	12,7 ± 2,0	73,5
IVa	413-493	7	417-452	26	4	13,0 ± 3,1	79,9
IVb			452-487	26	5	14,7 ± 4,4	71,4
V	493-521	10	493-521	37	4	13,8 ± 1,8	80,0
VIa	521-679	14	535-605	102	3	11,5 ± 1,1	86,5
VIb			605-680	102	11	10,7 ± 0,9	81,2
Gesamtbetrachtung des parallelen Beprobungszeitraums							
	MBR	7-14		26-102		12,3 ± 2,5	
	CAS	18		15		12,5 ± 2,5	

Vergleicht man die Durchschnittsdaten des MBR und der CAS während des parallelen Untersuchungszeitraumes, zeigt der MBR trotz niedrigerer hydraulischer Aufenthaltszeit geringfügig bessere Ablaufwerte. In einer anderen Studie, in der ebenfalls MBR-Anlagen parallel zu dieser CAS-Anlage betrieben wurden, fielen die Unterschiede deutlicher aus: Einer durchschnittlichen Ablauf-Konzentration von 14,0 mg/L in der CAS-Anlage stehen dort 11,9 mg/L bzw. 11,8 mg/L in zwei unterschiedlich konfigurierten MBR-Systemen gegenüber (Kloepfer et al., 2004). Die kleineren Unterschiede in dieser Arbeit sind also größtenteils auf eine besser arbeitende CAS-Anlage zurückzuführen, die MBR-Ablaufwerte sind gut vergleichbar.

CSB-Bestimmungen wurden nicht über den gesamten Betriebszeitraum durchgeführt, sondern zunächst in der Anfangsperiode zwischen Oktober 2003 und März 2004, dann ab Januar 2005 bis Endes des Betriebs. Im Mittel lagen die Zulaufkonzentrationen bei 650 ($\pm$ 730) mg/L. Die durchschnittlichen Ablaufkonzentrationen und Eliminationen während der verschiedenen Betriebsphasen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: CSB-Ablaufkonzentrationen und -Eliminationen in den verschiedenen MBR-Betriebsphasen

Phase	Betriebstag	HRT [h]	Betriebstag	SRT [d]	n	CSB	
						Konz.[mg/L]	%Elim.
Ia	29-83	10	29-45	72	5	32 ± 5	93,4 ± 1,8
Ib			45-83	37	8	34 ± 5	93,5 ± 2,2
II	83-128	8,75	83-128	37	4	38 ± 13	91,6 ± 3,8
IVb	452-487	7	452-487	26	4	37 ± 7	92,7 ± 1,4
V	493-521	10	493-521	37	4	30 ± 5	94,4 ± 0,7
VIa	521-679	14	535-605	102	9	35 ± 5	93,5 ± 1,9
VIb			605-680	102	9	29 ± 5	92,8 ± 1,6
Gesamtbetrachtung des parallelen Beprobungszeitraums							
	MBR	7-14			29	33 ± 6	93,5 ± 1,9
	CAS	18		15	26	36 ± 7	93,0 ± 2,0

Das Verhältnis von CSB zu DOC lag durchschnittlich bei 9,0 ($\pm$ 4,0). Der Verlauf der CSB-Ablaufkonzentrationen zeigte ein ähnliches Bild wie die DOC-Messungen. In der Anfangsphase des Betriebs lagen die Ablaufkonzentrationen unter 35 mg/L. Durch Reduzierung der HRT verschlechterte sich die Ablaufqualität. Die nächsten Messungen wurden erst zu Beginn des Jahres 2005 bei einer HRT von 7h durchgeführt. Hier lagen die Mittelwerte bei 37 mg/L. Durch Erhöhung der HRT und gleichzeitige Erhöhung des Schlammalters wurden wieder Durchschnittswerte von unter 35 mg/L erreicht. Im Durchschnitt wurde der CSB im MBR zu 93,5% eliminiert, was im Bereich liegt, der von einem MBR zu erwarten ist. Im Vergleich zur CAS-Anlage, in der durchschnittlich 93,0 % eliminiert wurden und in einer Ablaufkonzentration von 36 mg/L resultierten, sind auch hier die Ablaufwerte sowie Elimination geringfügig besser.

5.3 Vergleich der Entfernung von P3 in MBR und CAS

Nachdem MBR-Technologie sich im Laborversuch bereits als vorteilhaft gegenüber der konventionellen Belebtschlammbehandlung bezüglich der Entfernung von einigen P3 erwies (siehe Kap. 5.1), soll in diesem Kapitel geklärt werden, ob die MBR-Anlage im Betrieb mit Realabwasser dieselben Vorteile aufweist. Zur besseren Übersichtlichkeit der Ergebnisse wird in diesem Kapitel auf die Entfernung der Spurenstoffe in MBR und CAS zunächst ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Betriebsphasen eingegangen. Der Einfluss der Betriebsparameter auf die Entfernungsleistung des MBR wird im nächsten Kapitel diskutiert. In diesem Kapitel werden zunächst anhand von einigen Einzelstoffbeispielen einer jeden Stoffgruppe die zeitlich aufgelösten Ergebnisse dargestellt und am Ende jeder Stoffgruppe die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Die Ergebnisse aller untersuchten Stoffe sind in Anhang Kap. III.2.2 aufgeführt.

5.3.1 Naphthalinsulfonate

Wie in Kapitel 4.1.1 bereits gezeigt wurde, handelt es sich bei den Naphthalinmonosulfonaten (NSA) um biologisch sehr gut abbaubare Substanzen, anhand derer auch gut die Funktionsweise von Belebungsverfahren überwacht werden kann. Beispielhaft für die NSA sind in Abbildung 39 die Konzentrationen der 2-NSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf grafisch dargestellt.

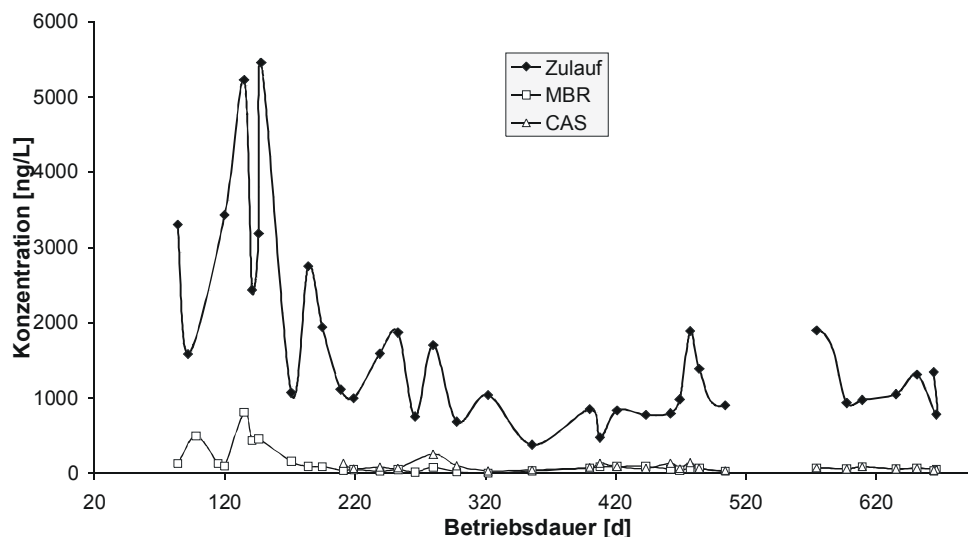


Abbildung 39: Konzentrationsverlauf von 2-NSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die Konzentration der 2-NSA im Zulauf der kommunalen Kläranlage scheint über den Untersuchungszeitraum tendenziell zu sinken. Zu Beginn des MBR-Betriebs wurden noch Konzentrationen von bis zu 5,5 µg/L detektiert, im Laufe der Betriebsdauer verringerten sie sich auf 1-2 µg/L. Vor Inbetriebnahme dieses MBR wurden im Jahr 2003 im kommunalem Abwasser derselben Kläranlage mittlere Konzentrationen von 6 µg/L gefunden (Stüber, 2005). Auch in den beiden Zuläufen dieser Kläranlage im Monitoring, das in der ersten Hälfte des

Jahres 2003 stattfand (siehe Abbildung 25; 1. Säulenpaar), wurden noch höhere NSA-Konzentrationen (2-NSA: 18 bzw. 7 µg/L) nachgewiesen. Dieser Rückgang an Zulaufkonzentrationen zeigt sich bei allen Naphthalinsulfonaten, wie an den nachfolgenden Beispielen zu erkennen ist. Offenbar scheint hier eine rückläufige Verwendung dieser Stoffe die Ursache zu sein. Bei anderen Stoffen wie Benzothiazolen oder Benzotriazolen ist solch ein Trend nicht zu beobachten.

Die ersten analysierten MBR-Abläufe weisen teilweise noch Konzentrationen von bis zu 0,8 µg/L an 2-NSA auf. Ursächlich hierfür dürften die oben beschriebenen Betriebsprobleme während des Frühlings 2004 sein. In späteren Proben wurden 0,1 µg/L nie überschritten. Die CAS-Anlage lieferte während des parallelen Beprobungszeitraumes vergleichbar gute Ablaufqualität. Die zweite NSA (1-NSA) lieferte ähnliche Ergebnisse, wie die statistische Auswertung zeigt (siehe unten).

NDSA-Isomere sind für ihre unterschiedliche biologische Abbaubarkeit bekannt (siehe Kapitel 5.1.1). In Abbildung 40 ist der Konzentrationsverlauf des 1,6-Isomer dargestellt, das als ein mäßig entfernbare NDSA-Isomer gilt (Stüber, 2005).

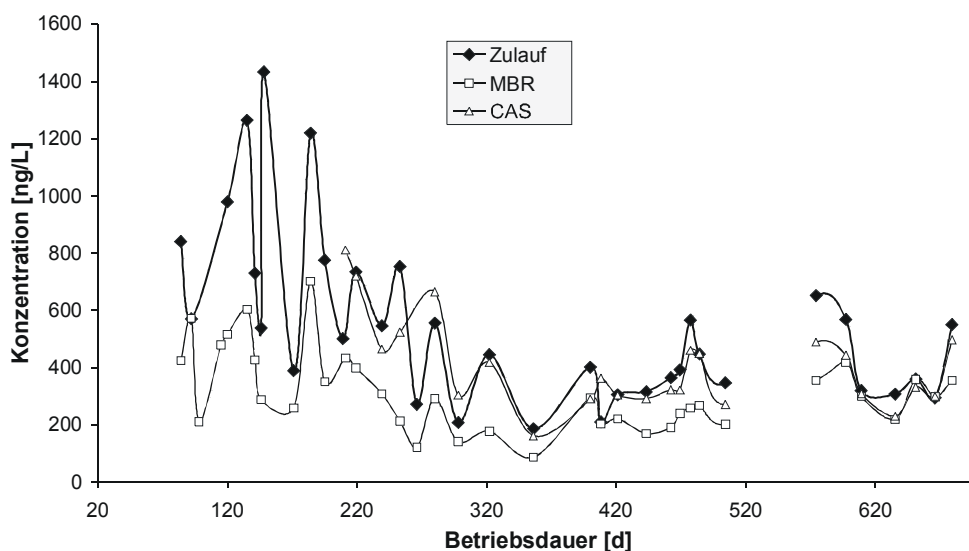


Abbildung 40: Konzentrationsverlauf von 1,6-NDSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die tendenzielle Abnahme der Zulaufkonzentrationen während der Betriebsdauer des MBR ist auch hier zu erkennen. Dass die einzelnen Sulfonate im Kommunalabwasser aus dem technischen Isomerengemisch stammen, wird dadurch abermals bestätigt. Die Abnahme spiegelt sich auch in den Ablaufkonzentrationen wider. Die MBR-Ablaufkonzentrationen folgen den Schwankungen der Zulaufkonzentrationen deutlich. Hier scheint sich eine konstante Eliminationsleistung etabliert zu haben. Die MBR-Ablaufkonzentrationen sind durchwegs niedriger als die CAS-Ablaufkonzentrationen. Die Entfernbarekeit der 1,6-NDSA in der CAS scheint deutlich schlechter zu sein als in vorigen Studien, wo eine durchschnittliche Elimination von ca. 70% berichtet wurde. Dies ließe sich mit den sinkenden Zulaufwerten und einer damit in

Verbindung stehenden Unterschreitung der Schwellenkonzentration erklären. Auch in den im Labor durchgeführten Versuchen (Kapitel 5.1.1) zeigte sich eine bessere Entfernbarekeit der 1,6-NDSA (93 %) bei höheren Zulaufkonzentrationen (15 – 35 µg/L).

Das 1,3-Isomer ist als verhältnismäßig schlecht abbaubares Naphthalindisulfonat bekannt. Das Verhalten dieses Isomers ist in Abbildung 41 dargestellt.

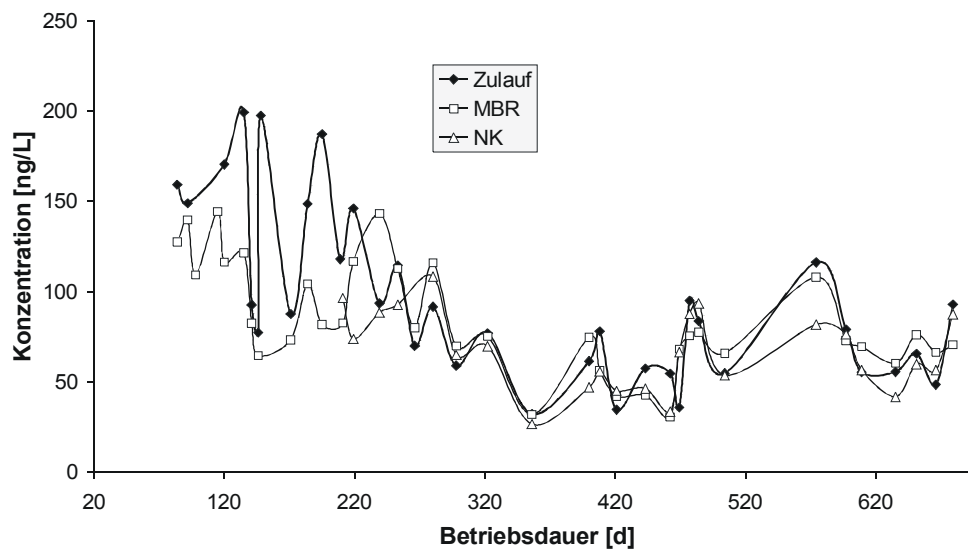


Abbildung 41: Konzentrationsverlauf von 1,3-NDSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Wiederum zu erkennen ist der gleiche Verlauf der Zulaufkonzentrationen wie bei den anderen Isomeren, das 1,3-Isomer ist aber nur in sehr geringem Anteil im technischen Gemisch vorhanden. Dies spiegelt sich in den vergleichsweise niedrigen Konzentrationen wider. Im MBR-Ablauf scheint in einigen der ersten Proben eine geringfügige Entfernung stattzufinden, im weiteren Verlauf ist dies jedoch immer seltener zu beobachten. Der Trend der besseren Eliminierbarkeit bei höheren Konzentrationen bestätigt sich hier. Während der Labor-Versuche mit dem MBR wurde beobachtet, dass nach einer sehr langen Adaptionphase der Abbau von 1,3-NDSA plötzlich begann, als die dotierten Konzentrationen verdoppelt wurden. Die hierzu notwendigen Konzentrationen lagen um eine Größenordnung höher (3-6 µg/L) als sie im realen Zulauf vorkommen.

Die statistische Auswertung aller Naphthalinsulfonatergebnisse während des parallelen Beprobungszeitraums ist in Tabelle 12 aufgelistet und in Abbildung 42 grafisch dargestellt.

Die Tendenz der abnehmenden Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage Ruhleben zeigt sich bei allen Naphthalinsulfonaten. Die durchschnittlichen Ablaufkonzentrationen in MBR sind mit Ausnahme der 2,6-NDSA niedriger als in der CAS. Die Entfernbarekeit ist bei allen Naphthalinsulfonaten schlechter als in früheren Untersuchungen von Belebungsverfahren, die kommunales Abwasser behandeln.

Tabelle 12: Durchschnittskonzentrationen und -eliminationen sowie statistische Signifikanz (gepaarter T-Test, $p < 0,05$) der Unterschiede in MBR- und CAS-Behandlung (N=23)

	Konzentration (Mittelwert $\pm$ Stabw) [ng/L]			% Entfernung		Signifikanz
	Zulauf	MBR	CAS	MBR	CAS	
2-NSA	1092 $\pm$ 437	52 $\pm$ 25	83 $\pm$ 48	94 $\pm$ 4	92 $\pm$ 6	0,004
1-NSA	302 $\pm$ 110	21 $\pm$ 10	25 $\pm$ 11	92 $\pm$ 4	92 $\pm$ 4	0,055
1,6-NDSA	421 $\pm$ 162	260 $\pm$ 92	405 $\pm$ 152	36 $\pm$ 19	13 $\pm$ 10	0,000
1,7-NDSA	386 $\pm$ 128	291 $\pm$ 93	370 $\pm$ 112	26 $\pm$ 14	11 $\pm$ 9	0,000
1,5-NDSA	245 $\pm$ 106	261 $\pm$ 107	248 $\pm$ 107	-11 $\pm$ 30	-5 $\pm$ 30	0,262
2,7-NDSA	243 $\pm$ 91	204 $\pm$ 94	227 $\pm$ 114	21 $\pm$ 22	16 $\pm$ 27	0,062
2,6-NDSA	133 $\pm$ 93	94 $\pm$ 38	84 $\pm$ 38	22 $\pm$ 34	35 $\pm$ 25	0,112
1,3-NDSA	73 $\pm$ 28	75 $\pm$ 27	67 $\pm$ 22	-7 $\pm$ 29	5 $\pm$ 27	0,036

Als Grund für die schlechtere Eliminationsleistung können die niedrigeren Zulaufkonzentrationen angeführt werden, die zu einem geringeren F/M ratio für auf den Abbau von Naphthalinsulfonaten spezialisierte Mikroorganismen führt. Spezialisierte Mikroorganismen sind aufgrund des xenobiotischen Charakters der Naphthalinsulfonate für deren biologischen Abbau notwendig, und sind auch isoliert worden (Brilon et al., 1981a). Diese hohe Spezialisierung ist aber ein Selektionsnachteil, ein begrenztes Substratangebot führt zum teilweisen Absterben dieser Organismen, was eine schlechtere Abbauleistung zur Folge hat. Solch ein Verlust der Abbauleistung ist sowohl in Zellkulturen (Brilon et al., 1981b) als auch in einer Kläranlage mit schwankendem Industrieabwasseranteil bereits beobachtet worden (Stüber, 2005). Auch wenn dadurch die Leistung der beiden Belebungsverfahren schlechter zu sein scheint, sind die Ablaufkonzentrationen sowohl im MBR als auch in CAS dennoch niedriger als in den bisherigen Studien. Es werden somit weniger Naphthalinsulfonate in die aquatische Umwelt freigesetzt.

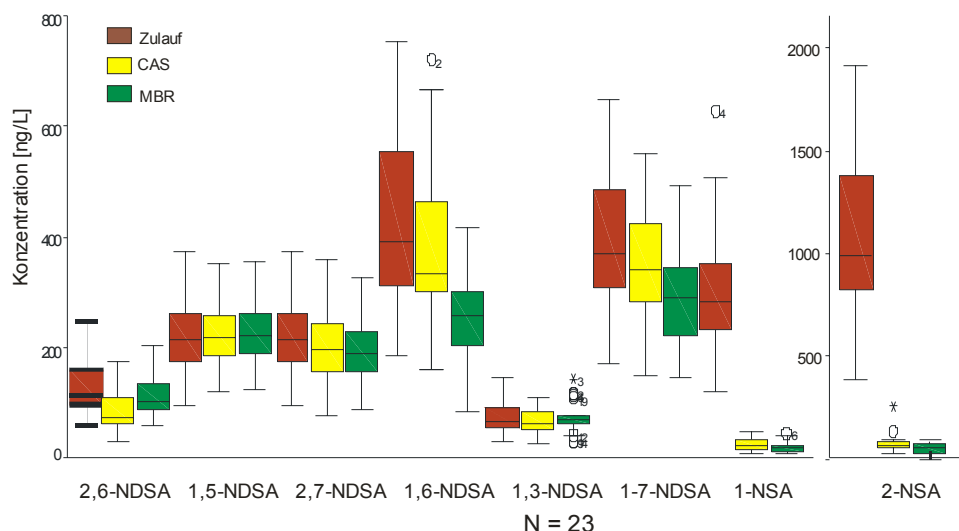


Abbildung 42: Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf; die Boxen repräsentieren die 25-75%-Perzentile, die „Schnurrhaare“ die Extremwerte

Wie in Abbildung 42 zu erkennen ist, sind lediglich bei 2-NSA, 1,6-NDSA und 1,7-NDSA signifikant niedrigere Ablaufkonzentrationen im MBR im Vergleich zur CAS festgestellt worden. Entfernungsraten wie in den Labor-Versuchen konnten hier nicht erreicht werden. Ursächlich hierfür sind höchstwahrscheinlich die um mehr als eine Größenordnung niedrigeren Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage Ruhleben, der nicht aufdotiert wurde, sowie die ungewöhnlich hohe SRT, mit der die Anlagen bei den Labor-Versuchen betrieben wurden. Auch die Eliminationsraten bei früheren Untersuchungen derselben Kläranlage werden nicht mehr erreicht: Hier wurden beispielsweise 46% Elimination für 2,7-NDSA, 68% für 1,6-NDSA oder 28% für 1,3-NDSA in der CAS-Anlage festgestellt (Stüber, 2005). Dies scheint offenbar an den abnehmenden Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten im kommunalen Abwasser Berlins zu liegen.

5.3.2 Benzothiazole

Der umfassendste Datensatz der MBR-Analysen ist für das Benzotiazol-2-sulfonat (BTSA) vorhanden. Der Konzentrationsverlauf von BTSA ist in Abbildung 43 grafisch dargestellt.

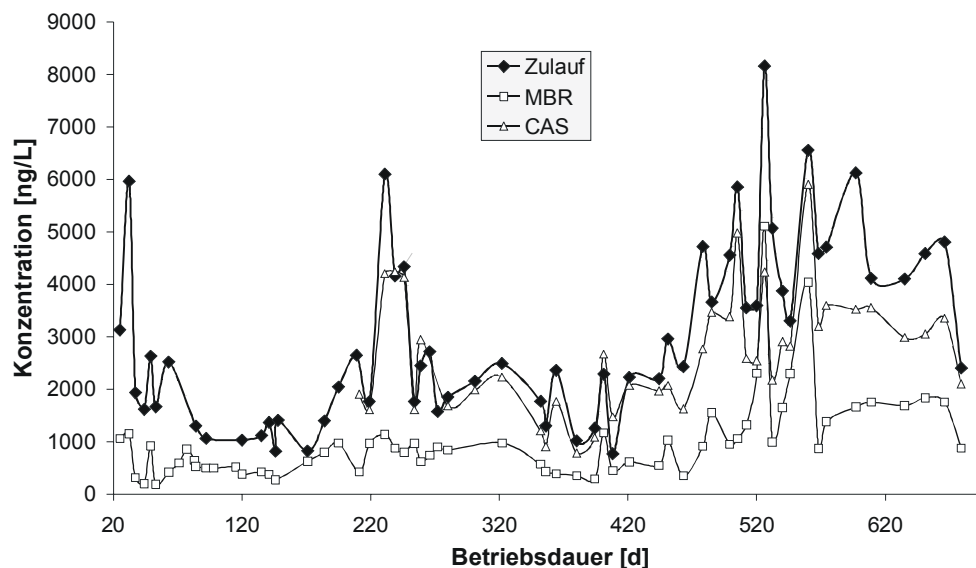


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der BTSA-Konzentrationen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die Zulaufkonzentrationen von BTSA schwanken stark zwischen 0,8 und 8 $\mu\text{g/L}$, im Gegensatz zu den Naphthalinsulfonaten steigt die Zulaufkonzentration während des Untersuchungszeitraums tendenziell an. Etwa ab dem 450. Betriebstag erhöht sich das durchschnittliche Level von 1-3 $\mu\text{g/L}$ auf 4-6 $\mu\text{g/L}$. Die Werte sind mit einer früheren Studie, in der die Zulaufkonzentrationen zwischen 0,6 und 4 $\mu\text{g/L}$ schwankten und eine mittlere Konzentration von 1,7 $\mu\text{g/L}$ aufwies (Kloepfer et al., 2005), vergleichbar, wenn auch die Maximalkonzentrationen am Ende des Beprobungszeitraums die dort gemessenen Maximalkonzentrationen überschreiten. Die in den verschiedenen Zuläufen europäischer

kommunaler Kläranlagen gefundenen Konzentrationen (0,4 – 5 µg/L) im Monitoring (siehe Kapitel 4.1.2) sind mit diesen Werten gut vergleichbar.

Während die CAS-Ablaufkonzentration der Zulaufkonzentration sehr deutlich folgt, liefert der MBR bis zum 450. Betriebstag eine sehr stabile Ablaufkonzentration von weniger als 1 µg/L. Der oben beschriebene Anstieg des Konzentrationslevels scheint jedoch zu Schwankungen in der Entfernungsleistung und einem ebenfalls erhöhten Level in der Ablaufkonzentration zu führen. Trotzdem liefert der MBR in allen Fällen eine deutlich bessere Ablaufqualität als die CAS-Anlage.

Bei den Laborversuchen mit den gleichen MBR-Systemen (siehe Kap. 5.1.2) wurden ähnliche Konzentrationen von BTSA (5 µg/L) aufdotiert. Auch dort wurden signifikant niedrigere Ablaufkonzentrationen im MBR gegenüber CAS festgestellt. Allerdings fand aufgrund der für CAS untypischen SRT auch in der CAS eine bessere Entfernung verglichen mit der Kläranlage Ruhleben statt. Dies deutet auf einen Einfluss der SRT auf die Entfernung von BTSA hin.

BTSA ist das im kommunalen Abwasser in den höchsten Konzentrationen auftretende Benzothiazol, aber auch in der Gruppe der aromatischen Sulfonate die vorherrschende Einzelsubstanz. Im MBR-Langzeitversuch in Ruhleben wurde in Bezug auf BTSA eine signifikant bessere Entfernungsleistung des MBR (65%) im Vergleich mit CAS (20%) festgestellt. Die Ergebnisse in vorigen Untersuchungen von BTSA-Konzentrationen zeigten keine eindeutigen Ergebnisse: In der CAS-Anlage wurde in einer Probenserie eine statistisch signifikante mittlere Zunahme der BTSA-Konzentration von 23% beobachtet (Kloepfer et al., 2004), in einer zweiten Probenserie eine nicht signifikante 21%-ige Abnahme der Konzentration (Kloepfer, 2005). Zwei unterschiedlich konfigurierte MBR-Anlagen lieferten in der ersten Probenserie eine Entfernung von 11 bzw. 22% (Kloepfer et al., 2004), in der zweiten Probenserie lediglich 10 bzw. 4%; hier also schlechter als in der CAS-Anlage (Kloepfer, 2005).

Die restlichen 5 Benzothiazole wurden (aufgrund analytischer Schwierigkeiten) weniger häufig analysiert. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf einen eingeschränkten Zeitraum von Dezember 2004 bis Februar 2005. Beispielhaft ist in Abbildung 44 der Konzentrationsverlauf von 2-Hydroxybenzothiazol (**OHBT**) zu sehen.

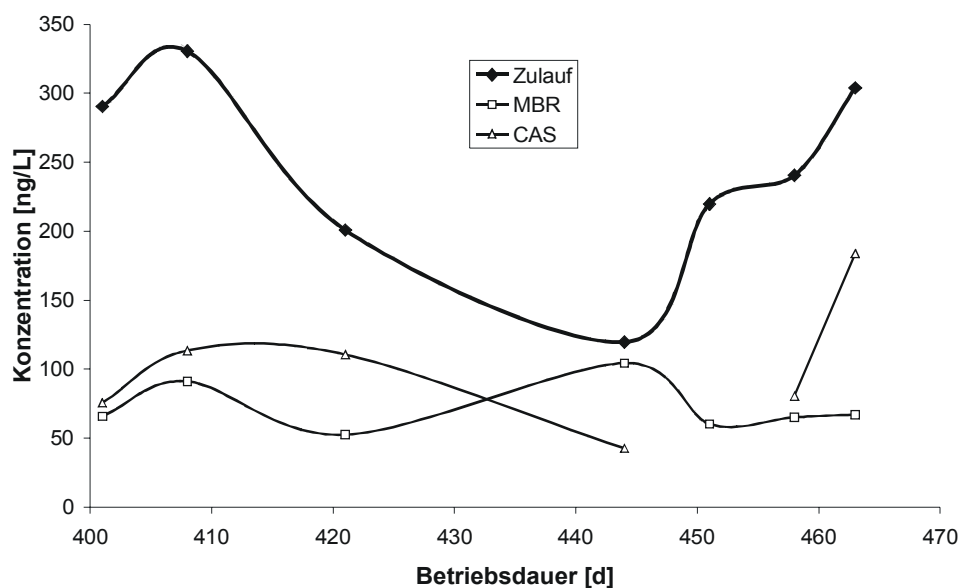


Abbildung 44: Konzentrationsverlauf von OHBT in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die Zulaufkonzentrationen von OHBT schwanken zwischen 100 und 330 ng/L. In einer vorigen Studie wurden in zwei Probenserien desselben Klärwerks in den Zuläufen mittlere Konzentrationen von 500 bzw. 200 ng/L gefunden (Kloepfer et al., 2005). Während des Monitoring wurden in derselben Kläranlage etwas höhere Konzentrationen (781 bzw. 581 ng/L) gemessen. Die Ablaufkonzentrationen im MBR sind mit einer Ausnahme niedriger als in der CAS. Mit einer mittleren Entfernung von 59% liegt die CAS-Anlage im bisher beobachteten Bereich (Kloepfer et al., 2005). Mit einer Ausnahme werden im MBR über 72% entfernt. Die mittleren Konzentrationen und Entfernungsraten aller gemessenen Benzothiazole sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Mittlere Konzentrationen und Entfernungsraten in MBR- und CAS-Behandlung

	Konzentration [ng/L]			Entfernung [%]	
	Zulauf	MBR	CAS	MBR	CAS
BTSA (n=42*)	3422 ± 1696	1207 ± 937	2683 ± 1142	65 ± 16	20 ± 16
BT (n=6)	959 ± 204	212 ± 57	165 ± 58	77 ± 11	83 ± 4
OHBT (n=6)	244 ± 72	72 ± 18	87 ± 58	66 ± 23	59 ± 14
MTBT (n=6)	75 ± 37	88 ± 54	99 ± 46	-28 ± 77	-20 ± 92
MBT (n=6)	<BG	<BG	<BG		
ABT (n=6)	<BG	<BG	<BG		

Die am zweitstärksten vertretene Substanz ist Benzothiazol (**BT**) mit durchschnittlichen Zulaufkonzentrationen von 1 µg/L. Die Elimination dieser Substanz in der Belebtschlammbehandlung ist generell gut (75-90%, 1 Ausnahme: 54%), im Durchschnitt war die CAS-Anlage besser (83%) als die MBR Anlage (77%). Allerdings ist zu beachten, dass der MBR bei 4 der 6 Proben mit einer sehr niedrigen HRT von 7h betrieben wurde. Konzentrationen und Eliminationsleistung des Klärwerks Ruhleben im Monitoring wiesen vergleichbare Werte auf, ebenso Daten aus diesem Klärwerk aus zwei verschiedenen Probenserien (Kloepfer et al.,

2005). In einer Arbeit wurde zwei unterschiedlich konfigurierten MBR eine signifikant bessere Entfernungsleistung zugesprochen (Kloepfer et al., 2004), in einer zweiten Probenreihe desselben Projektes wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede festgestellt (Kloepfer, 2005).

Eine Zunahme der **MTBT**-Konzentration in den Abläufen wurde schon in vorigen Untersuchungen festgestellt (Kloepfer et al., 2005). MTBT wird aus **MBT** durch Methylierung der Thiolgruppe mittels des Enzyms S-Methyltransferase gebildet (Kloepfer, 2005). Eine Korrelation zwischen Abnahme der MBT-Konzentration und Zunahme der MTBT-Konzentration wurde nachgewiesen (Kloepfer et al., 2005). Da MBT in allen analysierten Proben unter der BG lagen, konnte dies hier nicht bestätigt werden.

ABT konnte in den analysierten Proben nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass BTSA als die dominierende Komponente in der Gruppe der Benzothiazole im MBR signifikant besser abgebaut wird. Für die seltener auftretenden Benzothiazole konnte keine statistische Auswertung durchgeführt werden, die Konzentrationen und Entfernungsgrade voriger Untersuchungen konnten aber weitestgehend bestätigt werden.

5.3.3 Benzotriazole

Die Ergebnisse des Monitoring zeigten deutlich, dass die bislang wenig beachtete Stoffgruppe der Benzotriazole in für die Verbreitung im Wasserkreislauf relevanten Konzentrationen in der aquatischen Umwelt vorkommt, weswegen sie in die MBR-Langzeituntersuchungen aufgenommen wurden. Die Ergebnisse für BTri sind in Abbildung 45 dargestellt.

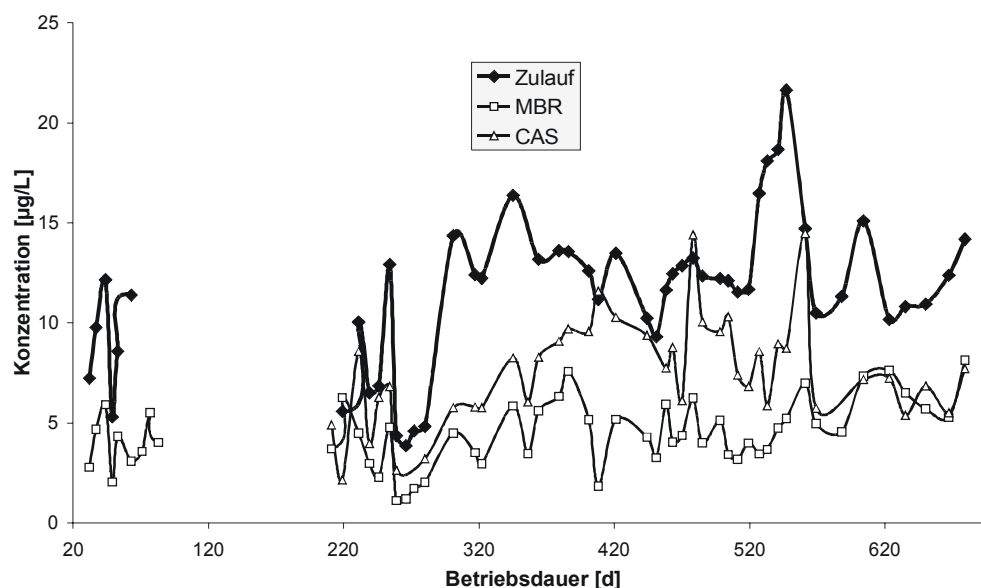


Abbildung 45: Konzentrationsverlauf von BTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

BTri zeigt mit Konzentrationen von 4 bis 22 µg/L und einer mittleren Konzentration von 12 µg/L sehr hohe Einzelstoffwerte. Konzentrationen im selben Bereich wurden auch in den beiden Ruhleben-Zuläufen des Monitoring (12 µg/L im Februar und 5 µg/L im Mai) gemessen, andere Kläranlagen wiesen bis zu einer Größenordnung niedrigere oder ähnliche Gehalte auf (1,4 -17 µg/L). In einer jüngst veröffentlichten Studie wurden in 10 verschiedenen Schweizer Kläranlagen BTri- Gehalte von 13 – 75 µg/L mit einer Mediankonzentration von 18 µg/L nachgewiesen (Voutsas et al., 2006).

BTri-Konzentrationen im Ablauf der CAS-Anlage schwanken zwischen 2 und 14 µg/L mit einem Durchschnittswert von 7,7 µg/L. In den Schweizer Kläranlagen betrugen die Ablaufkonzentrationen zwischen 11 und 100 µg/L (Voutsas et al., 2006). Obwohl der Vorteil des MBR bezüglich der Ablaufkonzentration von BTri während der gesamten Untersuchungsperiode sichtbar ist, zeigt sich dieser deutlicher während der Winterperiode. Für diese saisonalen Unterschiede gibt es die folgenden Gründe: Erstens ist der MBR in der Lage, auf erhöhte BTri-Konzentrationen während der Winterzeit (siehe unten) ohne Erhöhung der Ablaufkonzentrationen zu reagieren (Tabelle 14). Die CAS-Anlage zeigt hingegen einen Trend zu höheren Ablaufkonzentrationen während der Winterzeit im Vergleich mit der Sommerzeit. Ursächlich hierfür ist wahrscheinlich die Temperatur in der biologischen Behandlung, die im Sommer etwa 22°C und im Winter 13-16°C beträgt. Die Temperatur im MBR war im Durchschnitt lediglich um ein Grad höher als im Belebungsbecken. Es ist anzunehmen, dass der mikrobielle Abbau von BTri in der CAS-Anlage empfindlicher auf diese Änderungen reagiert als der stabilere MBR-Prozess (Weiss et al., 2006).

Tabelle 14: Vergleich der BTri-Ablaufkonzentrationen während des gesamten parallelen Beprobungszeitraums, sowie während Sommer (14.06.04-08.09.04; 12.06.05-06.09.05)- und Winterperiode (13.09.04-18.05.05)

	Mittlere Konzentration ± Standardabweichung [µg/L]		Mittlere Differenz (MBR-CAS)		Signifikanz der Differenz
	CAS	MBR	µg/L	% of CAS	
Gesamt	7,7 ± 2,7	4,8 ± 1,7	- 2,9 ± 2,7	- 38	0,00
Sommer	5,7 ± 1,9	4,8 ± 2,1	- 0,8 ± 2,0	- 15	0,13
Winter	9,0 ± 2,3	4,8 ± 1,4	- 4,2 ± 2,2	- 47	0,00

Die Analytik zur Trennung der Tolyltriazolisomere stand zu Beginn des MBR-Betriebs noch nicht zur Verfügung. Bis zum 380. Betriebstag wurde daher die Gesamtkonzentration der beiden Isomere bestimmt. Hierbei wurden durchschnittliche Konzentrationen von 2,2 (± 1,0) µg/L im Zulauf, 1,8 (± 1,3) µg/L im MBR-Ablauf, sowie 2,0 (± 0,7) µg/L im CAS-Ablauf gefunden. Im Folgenden werden die beiden Isomere getrennt betrachtet: Abbildung 46 zeigt den Konzentrationsverlauf von 4-TTri.

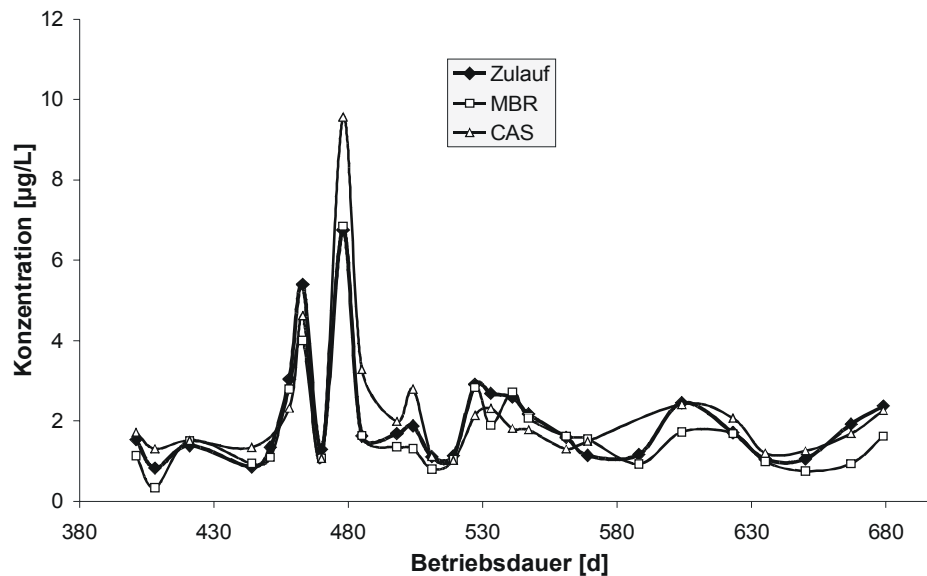


Abbildung 46: Konzentrationsverlauf von 4-TTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Die Zulaufkonzentration von 4-TTri bewegte sich in den meisten Proben zwischen 1 und 3 µg/L, allerdings sind während der Betriebsdauer Konzentrationsspitzen mit bis zu 7 µg/L aufgetreten. Diese Konzentrationsspitzen fallen mit den niedrigsten Temperaturen im Februar 2005 in Berlin zusammen. Da Tolyltriazole in Enteisungsflüssigkeiten zum Korrosionsschutz eingesetzt werden, zudem ein Berliner Flughafen in das Klärwerk Ruhleben einleitet, lässt sich hier ein Zusammenhang vermuten. Auf die Flugzeugenteisungsmittel als mögliche Quelle von Tolyltriazolen wird später näher eingegangen (siehe Kapitel 5.3.4).

Die Konzentrationsverläufe von 4-TTri sowohl in der CAS-Anlage als auch im MBR folgen den Zulaufkonzentrationen, allerdings sind in den meisten Fällen die MBR-Konzentrationen wiederum niedriger als CAS-Konzentrationen. Mit einer durchschnittlichen Konzentration von 2,2 µg/L (CAS) bzw. 1,7 µg/L ist 4-TTri das dominierende TTri-Isomer in den Abläufen.

Der Konzentrationsverlauf von 5-TTri ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Zulaufkonzentration verläuft ähnlich wie beim 4-Isomer, was auf den Einsatz des technischen Isomerengemisches hindeutet, oftmals liegt die Zulaufkonzentration etwas unterhalb der 4-TTri-Konzentration. Das Isomenenverhältnis 5-TTri/4-TTri betrug im Kläranlagenzulauf im Durchschnitt 0,62. Dies ist signifikant geringer als im technischen Gemisch, das ein Verhältnis von 1,3 aufweist. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in untersuchten Produkten gefunden (siehe Kap.3.2). In den Konzentrationsspitzen ist das Isomenenverhältnis aber noch deutlich näher an dem des technischen Gemisches (1,1). Ein Grund für diese Verschiebung im Isomenenverhältnis könnte ein bereits in der Kanalisation oder in der Vorklärung erfolgter Abbau des sehr leicht biologisch abbaubaren 5-Isomers sein (siehe Kap.3.3). In den Zulaufen der bereits erwähnten 10 Schweizer Kläranlagen wurden 0,2 – 5,6 µg/L an TTri-Gesamtkonzentrationen gefunden (Voutsas et al., 2006).

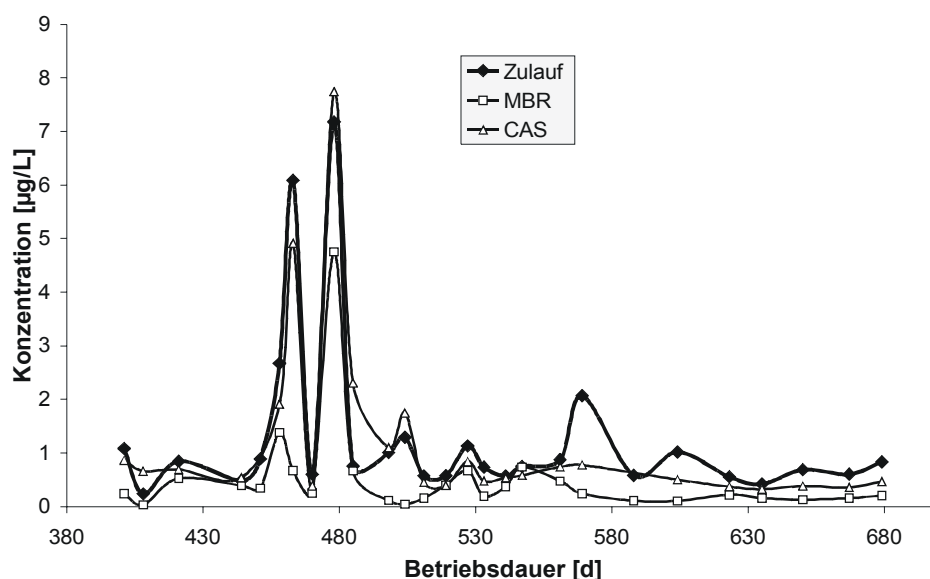


Abbildung 47: Konzentrationsverlauf von 5-TTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Im Ablauf der CAS-Anlage findet sich eine durchschnittliche Konzentration von 1,2 µg/L. Das Isomerenverhältnis ist im Vergleich zum Zulauf nur geringfügig reduziert (0,54). Die Ablaufkonzentrationen sind sehr gut vergleichbar mit den Werten des P-THREE-Monitorings (1,1 µg/L) und der Schweizer Kläranlagen (1,2 µg/L), wobei hier jeweils die Gesamt-Tolyltriazolkonzentrationen bestimmt wurden. In einer US-amerikanischen Studie wurde 5-TTri in 45% der untersuchten Proben in einer Mediankonzentration von 1,7 µg/L nachgewiesen (Glassmeyer et al., 2005). Mit einer durchschnittlichen Ablaufkonzentrationen von 0,5 µg/L zeigt sich im MBR wiederum eine deutlich bessere Ablaufqualität, das Isomerenverhältnis wird hier auf 0,29 reduziert. Ähnlich wie bei den Naphthalinsulfonaten scheinen auch bei den Tolyltriazolisomeren Unterschiede in der biologischen Abbaubarkeit zu existieren.

Die statistische Auswertung der Benzotriazolergebnisse ist Tabelle 15 aufgeführt und in Abbildung 48 grafisch dargestellt.

Tabelle 15: Mittlere Konzentrationen und Entfernungsraten von Benzotriazolen sowie Signifikanz der Unterschiede (gepaarter T-Test, $p < 0,05$) in MBR- und CAS-Behandlung

	Konzentration [µg/L]			% Entfernung		Signifikanz
	Zulauf	MBR	CAS	MBR	CAS	
BTri	12,0 ± 3,7	4,6 ± 1,8	7,7 ± 2,7	61	37	0,000
4-TTri	2,1 ± 1,4	1,7 ± 1,3	2,2 ± 1,7	14	-6	0,015
5-TTri	1,3 ± 1,7	0,5 ± 0,9	1,2 ± 1,7	61	11	0,003

In der CAS-Anlage wurde während des Untersuchungszeitraums eine signifikante Entfernung von 36% für BTri beobachtet. Das Ausmaß der Entfernung variiert aber stark zwischen 5 und 50% und ist nie stabil. Die Schweizer Studie zeigt eine ähnliche Variabilität von

13-60% auf (Voutsas et al., 2006). In der MBR-Behandlung wird BTri zu 61% entfernt. Dies ist signifikant besser als in der CAS-Behandlung. Die Entfernung ist auch stabiler, was in einer weniger variablen Ablaufkonzentration von BTri resultiert (Weiss et al., 2006).

Auch 5-TTri wurde im MBR signifikant besser entfernt (61%) als in der CAS-Behandlung (11%). 4-TTri wird in der CAS-Anlage überhaupt nicht entfernt. Im MBR deutet die Datenzusammenfassung für 4-TTri eine geringe Entfernung an, die jedoch nicht statistisch signifikant ist (Weiss et al., 2006). In den 10 Schweizer Kläranlagen wurden TTri zwischen 23 und 74% entfernt (Voutsas et al., 2006). Da aber keine Unterscheidung zwischen den Isomeren gemacht wurde, können die Daten nicht weitergehend interpretiert werden.

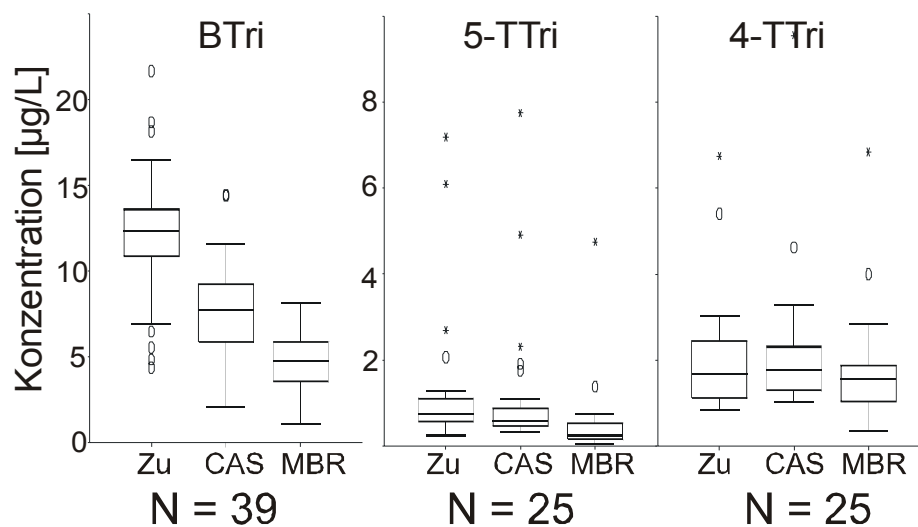


Abbildung 48: Konzentrationen von Benzotriazolen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf

Der Unterschied in der Entfernbarekeit von 5-TTri und 4-TTri ist bemerkenswert, und höchstwahrscheinlich auf einen starken Einfluss der Position der Methylgruppe am aromatischen Ring auf den oxidativen Bioabbau zurückzuführen.

Dieser Unterschied kann zwar noch nicht mechanistisch erklärt werden. Ähnliche isomerenspezifische aerobe Bioabbaubarkeit wurde aber auch bei anderen kondensierten aromatischen Zweiringsystemen beobachtet. Im Fall der Sulfophthalimide (SPI) wurde das ortho-substituierte 3-SPI von Bakterien nicht abgebaut, wohingegen das meta-substituierte 4-SPI mineralisiert wurde (Reemtsma und Jakobs, 2001). Ein ähnliches Phänomen kann bei den NDSA beobachtet werden: von den verschiedenen Isomeren, die im technischen Gemisch enthalten sind, ist 1,5-NDSA das am schlechtesten biologisch abbaubare Isomer, während 1,6-NDSA unter aeroben Bedingungen schnell mineralisiert werden kann. Abbildung 49 zeigt die Strukturen dieser Isomeren. Es bleibt anzumerken, dass Naphthalinsulfonate bekanntermaßen durch Dioxygenasen abgebaut werden (Brilon et al., 1981a), wohingegen die experimentellen Daten des TTri-Abbaus auf Monooxygenasen hindeuten (siehe Kap. 3.3.2). Trotzdem scheint es einen gemeinsamen *ortho*-Effekt zu geben, der 4-TTri, 3-SPI und 1,5-NDSA von einem Angriff

der Mono- oder Dioxygenasen schützt. Da die funktionellen Gruppen unterschiedliche Einflüsse auf die Elektronendichte des Rings haben, kann es sich hierbei folglich nur um sterische Effekte handeln.

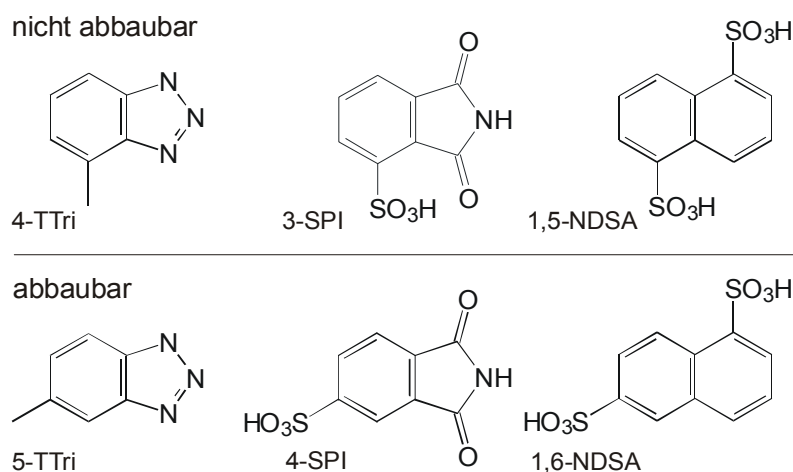


Abbildung 49: Strukturen von TTri, SPI und NDSA mit unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit

Dass es sich bei der bevorzugten Entfernung des 5-Isomers tatsächlich um biologischen Abbau handelt, wurde durch einen Labor-Abbauversuch bereits bestätigt (siehe Kap. 3.3).

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Benzotriazole im MBR besser entfernt werden als in der CAS. Für zwei der drei im Kommunalabwasser relevanten Komponenten dieser Gruppe war der Unterschied in der Ablaufqualität statistisch signifikant. Trotzdem würden auch bei Einsatz von MBR-Technologie Konzentrationen im unteren µg/L-Bereich in die aquatische Umwelt entlassen. Nun stellt sich die Frage, woher diese hohen Konzentrationen von Benzotriazolen im kommunalen Abwasser kommen könnten.

5.3.4 Mögliche Quellen von Benzotriazolen

Um einen besseren Einblick in die Herkunft der Benzotriazole im Abwasser der Kläranlage Ruhleben zu gewinnen, wurden die Daten der Produktuntersuchungen (siehe Kap.3.2) sowie Flussdaten aus der Kläranlage Ruhleben zur Berechnung der täglichen Benzotriazolfrachten herangezogen. Abbildung 50 zeigt die zulaufenden Frachten sowie die Tiefsttemperaturen in Berlin zu dieser Zeit.

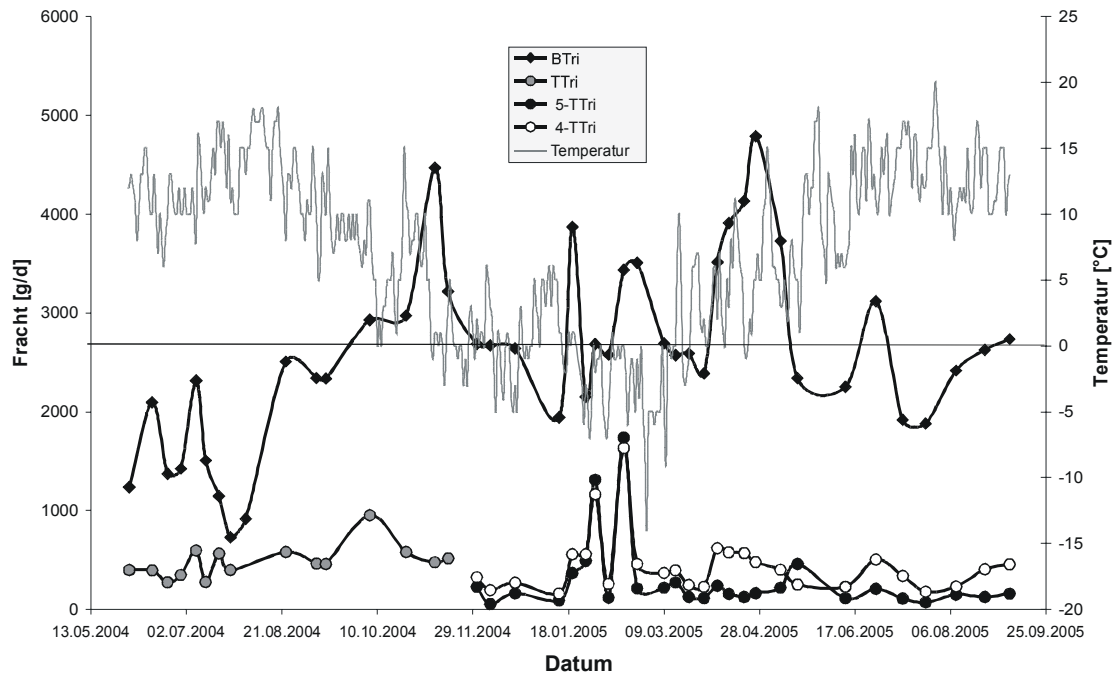


Abbildung 50: Frachten von Benzotriazolen im Zulauf der Kläranlage Ruhleben und Mindesttemperatur während dieser Zeit

Die täglichen Frachten von BTri und TTri während der Frostperiode waren signifikant höher (3000 und 800 g/d) als in der Sommerperiode (1900 und 450 g/d). Wie auch schon bei den Konzentrationen beobachtet, zeigt sich für beide TTri-Isomere eine 5-10-fache Erhöhung der Fracht im Februar 2005, die sich auf eine Gesamtfracht von 3600 g/d addiert (Weiss et al., 2006). Eine weitere Frachtspitze von 3700 g/d wurde im frühen März im Kläranlagenablauf bei den Ozonierungsexperimenten (siehe Kap. 6.1) gefunden.

Erhöhte Immissionen von Benzotriazolen in die Kanalisation während der Winterzeit deuten auf ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Enteisungsflüssigkeiten hin. Ein analysiertes Flugzeugenteisungsmittel, das auf dem betreffenden Flughafen Verwendung findet, enthielt 0,14 g/L 5-TTri, 0,11 g/L 4-TTri sowie 0,11 g/L BTri (siehe Tabelle 7). Ein Teil der Erhöhung der Benzotriazolfrachten während der Winterperiode kann mit der Verwendung von Flugzeugenteisungsmitteln auf einem Flughafen in Verbindung gebracht werden, der sein Abwasser in diese Kanalisation einleitet. Insbesondere die auftretenden Frachtspitzen an Tolyltriazolen können aus dieser Quelle stammen: Der Anstieg um etwa 3000 g/d in der Gesamttolyltriazolfracht lässt sich sehr gut mit dem mittleren Verbrauch an 3000 g/d TTri – abgeschätzt aus monatlichen Enteisungsmittel-Verbrauchsdaten dieses Flughafens und dem TTri-Gehalt des dort benutzten Enteisungsmittels – während dieser Zeit vergleichen. Aufgrund der höheren Durchschnittsbelastung von BTri fällt der Anstieg hier nicht so deutlich auf, ist aber dennoch auch sichtbar (Weiss et al., 2006). Erhöhte Frachten an Benzotriazolen in zwei

Schweizer Flüssen konnten auch mit Enteisungsaktivitäten am Züricher Flughafen in Verbindung gebracht werden (Giger et al, 2006).

Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen sind eine stetige Quelle von Benzotriazolmismissionen. Zwei der untersuchten Produkte mit ausgewiesener Silberschutzeigenschaft enthielten entweder BTri (0,01 %) oder TTri (0,05 und 0,04% des 5- und 4-Isomers). BTri-Konzentrationen von 5-25 µg/L im Abwasser einer Wohngegend wurden jüngst nachgewiesen, wobei gezeigt wurde, dass modellierte und gemessene BTri-Konzentrationen gut übereinstimmten, wenn angenommen wird, dass alles BTri aus den Spülmaschinenmitteln stammt (Ort et al., 2005). In größeren Mischkanalisationssystemen wie dem in Berlin, können aber auch andere Quellen wie industrielle Emissionen relevant sein.

5.4 Vergleich mit anderen MBR

Die Ergebnisse aus dem MBR in Ruhleben zeigten, dass viele der untersuchten Stoffe im MBR besser entfernt werden als in der CAS. Jetzt stellt sich die Frage, ob dieser Effekt auch in anderen MBR des Projektes P-THREE und MBR aus anderen Projekten beobachtet wurde.

Im Rahmen des Projektes wurden einmalig je drei Proben der in Wiesbaden und Barcelona betriebenen MBR auf Benzotriazole untersucht. Die Mittelwerte dieser Proben werden in Abbildung 51 mit den mittleren Konzentrationen eines vergleichbaren Zeitraums in Ruhleben verglichen.

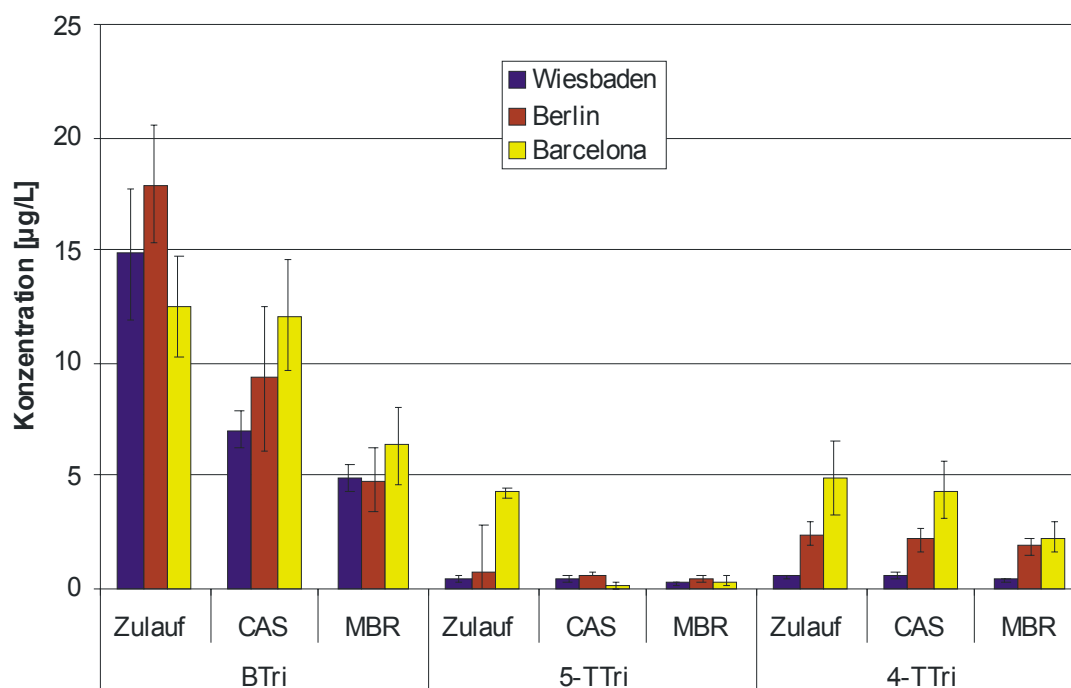


Abbildung 51: Mittlere Benzotriazolkonzentrationen in drei P-THREE-MBR-Anlagen und den entsprechenden CAS-Anlagen

Wie hier ersichtlich wird, sind die durchschnittlichen Zulaufkonzentrationen an BTri gut vergleichbar, die Kläranlage in Barcelona weist jedoch höhere Zulaufkonzentrationen an Tolyltriazolen auf als die anderen beiden Kläranlagen. Bei allen drei Benzotriazolen ist die MBR-Ablaufkonzentration niedriger als die Ablaufkonzentration der entsprechenden konventionellen Kläranlage. Die drei Kläranlagen unterscheiden sich zwar hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung (siehe Tabelle 16), was vermutlich auf lokale Unterschiede in der mikrobiellen Population im Abwasser und Belebtschlamm zurückzuführen ist. Trotzdem sind diese Ergebnisse ein weiterer Beleg dafür, dass MBR eine Verbesserung der Kläranlagenablaufqualität in Hinblick auf P3 bewirken können.

Tabelle 16: Prozentuale Entfernung von Benzotriazolen in drei P-THREE-MBR-Anlagen und den entsprechenden CAS-Anlagen

	% Entfernung BTri		% Entfernung 5-TTri		% Entfernung 4-TTri	
	CAS	MBR	CAS	MBR	CAS	MBR
Wiesbaden	52	66	11	41	-3	27
Berlin	46	72	21	39	6	21
Barcelona	3	50	95	91	9	52

Generell können MBR weder die Entfernung von gut abbaubaren Substanzen, die schon fast komplett in CAS entfernt werden, noch die Entfernung von praktisch nicht abbaubaren Substanzen verbessern. Abbildung 52 fasst die Ergebnisse aus dem P-THREE-Projekt und Daten aus Veröffentlichungen, die sich mit der Entfernung von Spurenstoffen im MBR beschäftigen, zusammen. Die Daten sind in Anhang Tabelle 59 aufgeführt. Die Spurenstoffe lassen sich hier in drei Gruppen einteilen. Eine Verbesserung der Elimination findet man hauptsächlich bei den Stoffen, die in CAS zwischen 10 und 60% entfernt werden. Ober- und unterhalb dieses Bereiches ist praktisch keine signifikante Verbesserung erzielbar.

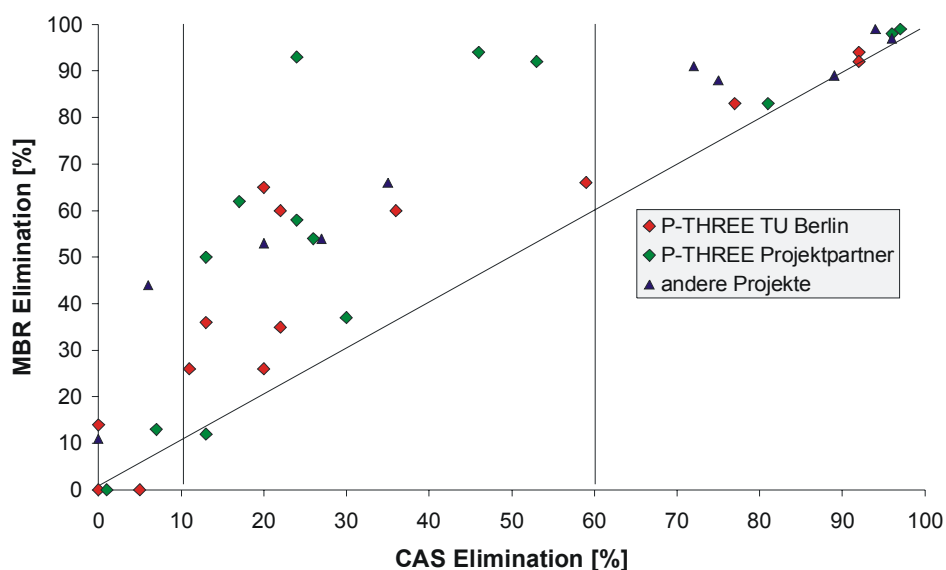


Abbildung 52: Vergleich von CAS- und MBR-Eliminationsdaten aus P-THREE und anderen MBR-Projekten

Behandlung kommunaler Abwässer mit MBR kann also die Freisetzung von P3 in die aquatische Umwelt verringern. Dennoch muss gesagt werden, dass MBR nur eine graduelle Verbesserung bewirken können und viele Stoffe in immer noch Konzentrationen das Klärwerk verlassen, die bedenklich sind, da sie über die Vorfluter schließlich in zur Trinkwasserproduktion genutztes Wasser gelangen können. Es stellt sich jetzt die Frage, welche Verfahrensparameter den besseren Abbau im MBR verursachen, und ob sich durch geeignete Betriebsführung noch eine weitere Verbesserung der Spurenstoffentfernung erzielen ließe.

5.5 Einfluss von Betriebsparametern auf die Entfernung von P3 im MBR

Nachdem im vorigen Kapitel gezeigt wurde, dass MBR-Technologie eine bessere Ablaufqualität in Hinblick auf P3 liefern kann, stellt sich nun die Frage, welche der in Kapitel 5.3 beschriebenen potentiellen Vorteile verantwortlich für die bessere Leistung sind. Die einzelnen Parameter werden anhand von Beispielsubstanzen diskutiert. Da in den Versuchen in der Kläranlage die Zulaufkonzentrationen im Falle der Naphthalinsulfonate während des Betriebszeitraums um etwa zwei Drittel abnahmen, sind diese Daten für einen statistischen Vergleich der unterschiedlichen Betriebsphasen wenig geeignet, und können leider nicht zur Klärung der Frage des Einflusses der Betriebsparameter beitragen. Aus diesen Versuchen werden die Benzotriazol-Daten herangezogen, da diese Stoffe konstantere Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage aufwiesen. Ergänzend hierzu werden NDSA- sowie BTSA-Daten aus den Laborversuchen statistisch ausgewertet.

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben sind in einer MBR-Anlage aufgrund des vollständigen Rückhalts der Biomasse HRT und SRT theoretisch entkoppelbar. Die Kombination von hoher Schlammkonzentration und vollständigem Biomasserückhalt führt zu niedrigen Schlammbelastungen (F/M ratio), wodurch die Überschussschlammproduktion reduziert wird. Im Idealfall lässt sich Nullwachstum erreichen, wenn sich die Mikroorganismen vollständig im Erhaltungsstoffwechsel befinden, und das zufließende Substrat nicht für Biomassewachstum nutzen. In der Praxis sind der Schlammkonzentration aber doch Grenzen gesetzt, da ab etwa 25 g/L Trockensubstanzgehalt des Abwasser-Belebtschlamm-Gemisches ein stabiler Betrieb nicht mehr leicht zu gewährleisten ist. Kürzere HRT führt zu höheren Schlammbelastungen und zu höherer Überschussschlammproduktion. Übersteigt die Schlammkonzentration die operablen Grenzen, muss mehr ÜSS entnommen werden, wodurch die SRT sinkt.

Eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Betriebsparameter (cross impact) lässt sich also auch in MBR-Anlagen nicht ausschließen. Dennoch sollen im Folgenden die einzelnen Betriebsparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Entfernbarkeit der P3 untersucht werden.

5.5.1 Hydraulische Verweilzeit (HRT)

Kläranlagen-Versuche

Die HRT beschreibt die durchschnittliche Kontaktzeit des Abwassers mit dem Belebtschlamm. Abbildung 53 zeigt die c/c_0 -Werte (Ablaufkonzentration bezogen auf Zulaufkonzentration) von Benzotriazolen bei verschiedenen HRT im Ruhleben-MBR. Für die getrennten TTri-Isomere ist nur eine begrenzte Anzahl an Daten vorhanden, weshalb zusätzlich auch die Summe der beiden Isomere ausgewertet wurde.

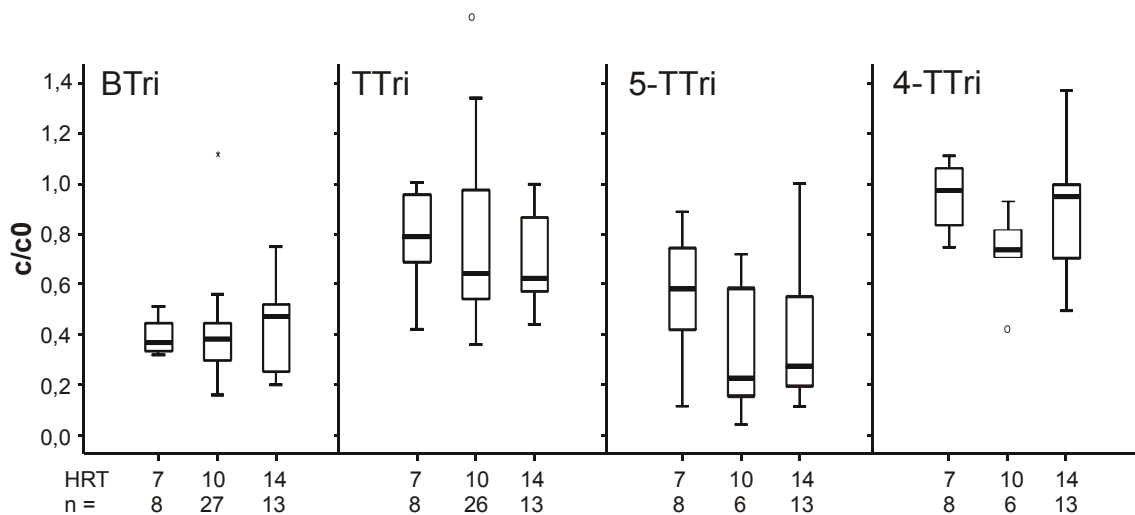


Abbildung 53: Mittlere c/c_0 -Werte von Benzotriazolen bei unterschiedlichen HRT

Wie zu erkennen ist, gibt es zwar leichte Unterschiede bei der Entfernbarkeit der Stoffe, es handelt sich jedoch zumeist nicht um signifikante Unterschiede. Lediglich bei der Auswertung von 4-TTri sind die Mittelwerte bei einer HRT von 7 und 10h signifikant unterschiedlich (siehe Tabelle 17). Betrachtet man jedoch den größeren Datensatz der Summe der beiden Isomere, so zeigt sich hier kein signifikanter Unterschied mehr. Tendenziell steigen die bezogenen Ablaufkonzentrationen von BTri bei steigender HRT an, bei TTri hingegen sinken sie tendenziell.

Eine Entkopplung der HRT und SRT war beim Betrieb in Ruhleben durch die hohen und stark schwankenden Feststoffgehalte im Zulauf begrenzt, denn einer Reduzierung der HRT folgte zeitversetzt eine Erhöhung des Überschussschlammmentnahmevolumens, um die Schlammkonzentration in operablen Grenzen zu halten.

Labor-Versuche

Bei den Labor-Versuchen eignet sich besonders BTSA für die statistische Auswertung, da der eingesetzte Schlamm bereits an die BTSA-Konzentrationen in diesem Abwasser adaptiert war. Für die NDSA wurden die Daten ab Tag 119 statistisch ausgewertet, nachdem der MBR nach dem Aussetzen der Zudotierung wieder auf dem vorigen Eliminationslevel arbeitete (siehe

Kapitel 5.1). Abbildung 54 zeigt die statistische Auswertung für BTSA und der Summe der sechs NDSA-Isomere bei unterschiedlichen HRT.

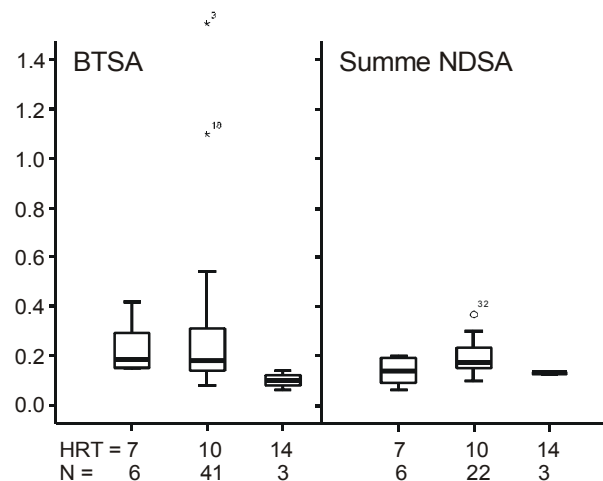


Abbildung 54: Mittlere c/c_0 -Werte von BTSA und der Summe der NDSA (6 Isomere) bei unterschiedlichen HRT

Ähnlich wie beim MBR in Ruhleben zeigen sich auch hier trotz konstanterer Rahmenbedingungen keine signifikanten Unterschiede zwischen 7 und 10h. BTSA und die NDSA-Isomere scheinen bei einer HRT von 14h besser entfernt zu werden als bei 7 und 10h, die Beprobungsanzahl war hier aber auch geringer.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Eine Steigerung der HRT scheint also keine weitere signifikante Steigerung der Entfernungsleistung im MBR zu ermöglichen. Auf der anderen Seite bringt eine Reduzierung der HRT bis auf 7h keine signifikante Verschlechterung der Entfernungsleistung. Somit könnte ein höheres Abwasservolumen behandelt werden, ohne Qualitätsverluste im Ablauf hinnehmen zu müssen. Es sei jedoch erwähnt, dass mit einer HRT von 7h verstärkt Betriebsprobleme auftraten. Dies ist aber nicht notwendigerweise ein allgemeines Problem von MBR, sondern ist wahrscheinlich auf die Reaktordimensionierung in Verbindung mit der hohen Feststoffgehalt des Ruhlebener Abwassers zurückzuführen. Im bei dem Projektpartner VITO betriebenen Reaktor gleicher Bauart ließ sich eine HRT von 7h hingegen problemlos realisieren.

Tabelle 17: 2-seitige Signifikanzen des T-Tests für die Mittelwertgleichheit bei unterschiedlichen HRT (T-Test bei unabhängigen Stichproben, $p < 0,05$)

	Kläranlage				Labor	
	BTri	TTri	5-TTri	4-TTri	BTSA	Summe NSA
10h vs. 7h	0,921	0,773	0,082	0,017	0,687	0,097
10h vs. 14h	0,553	0,671	0,144	0,460	0,271	-
7h vs. 14h	0,524	0,387	0,633	0,146	0,090	0,859

Variation der HRT zwischen 7 und 14 h scheint die Entfernung von P3 also nicht maßgeblich zu beeinflussen. In vorigen Versuchen unserer Projektpartner zeigte sich allerdings bei einer weiteren Reduzierung auf 5 h eine Verschlechterung des P3-Abbaus. Der Effekt war im MBR allerdings weniger stark zu bemerken als in der CAS-Anlage (De Wever et al., 2004). Es scheint also einen Grenzwert für die HRT im MBR zu geben, der für optimalen Abbau benötigt wird, und der etwa 5 Stunden beträgt. Joss et al konstatierten, dass HRT bei drei unterschiedlich konfigurierten Belebungsanlagen (zwei CAS-Anlagen und eine MBR-Anlage) nur einen geringen Einfluss auf den Abbau von Pharmazeutika und Duftstoffen im Bereich zwischen 7 und 17h hat (Joss et al., 2005). Dies ist in Einklang mit den hier vorgestellten Ergebnissen.

5.5.2 Schlammverweilzeit

Kläranlagen-Versuche

Einer der potentiellen Vorteile der MBR-Technologie ist die Entkoppelung der SRT von der HRT. So lässt sich ein MBR theoretisch mit niedriger HRT und gleichzeitig hoher SRT betreiben. Hohe SRT können zur Ansiedlung von langsam wachsenden, spezialisierten Bakterienstämmen führen, wodurch der biologische Abbau intensiviert wird. In der Praxis in Ruhleben war eine vollständig entkoppelte Betriebsführung des MBR aus oben genannten Gründen nicht möglich. Die Schlammkonzentration konnte bei erniedrigter HRT nur durch erhöhte Überschussschlammabnahme in operablen Grenzen gehalten werden, wodurch die Betriebsphasen mit unterschiedlicher HRT und SRT sich größtenteils überschneiden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 55 keine wesentlichen Unterschiede zu Abbildung 53 zu erkennen. Die SRT variierte im MBR im Bereich zwischen 26 und 102 d, und liegt somit deutlich über der in CAS-Anlagen üblichen SRT.

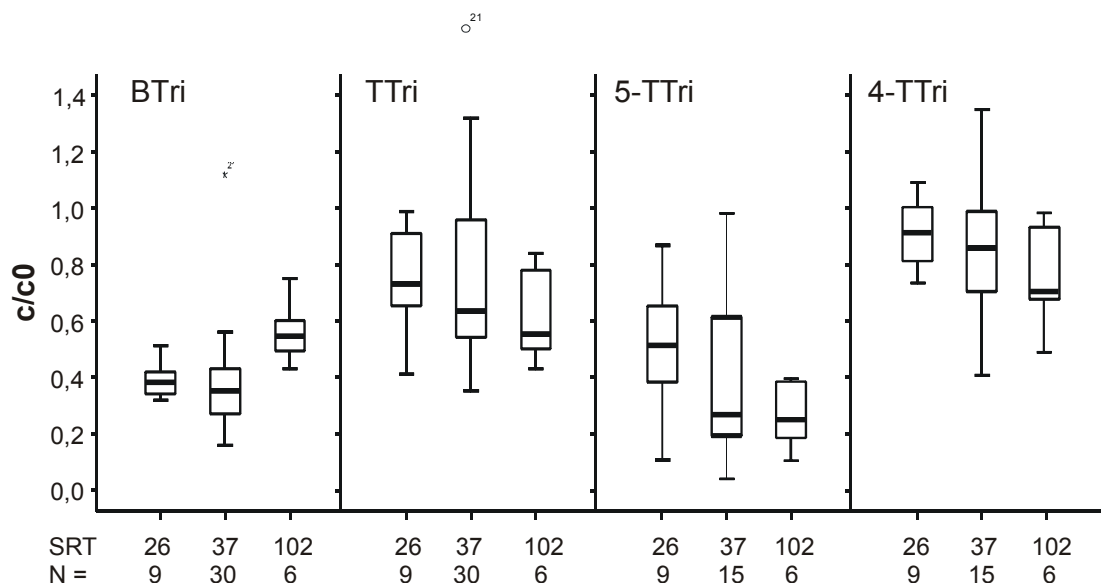


Abbildung 55: c/c_0 -Werte von Benzotriazolen bei unterschiedlicher SRT

Die Ergebnisse von BTri und TTri zeigen wiederum gegenläufige Ergebnisse: Bei der höchsten SRT zeigt BTri eine schlechtere Entfernbarekeit, während die Entfernbarekeit von TTri bei steigender SRT tendenziell besser wird. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der statistischen Auswertung. Die signifikant schlechtere Entfernbarekeit von BTri widerspricht bisherigen Erkenntnissen, sollte aufgrund der begrenzten Probenzahl aber nicht überbewertet werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte sein, dass wie schon in Kapitel 3.3.1 vermutet, der Abbau von BTri im Gegensatz zu 5-TTri kometabolisch ist. Bei höherer SRT und damit niedrigerer Schlammbelastung könnte der kometabolische Abbau erschwert sein, weil es den BTri abbauenden Organismen an Kosubstrat mangelt. Dies würde bedeuten, dass für Stoffe, für deren Abbau spezialisierte Mikroorganismen nötig sind, eine hohe SRT vorteilhaft ist, denn damit steigt die Wahrscheinlichkeit ihrer Ansiedlung. Für Stoffe, die kometabolisch abgebaut werden, ist dann vielmehr die Anwesenheit von Kosubstraten entscheidend, eine höhere Schlammbelastung sollte dies begünstigen. Bei 5-TTri ist die mittlere Entfernbarekeit bei einer SRT von 37d besser als bei 26d, die Varianz aber größer, wodurch kein signifikanter Unterschied resultiert (siehe Tabelle 18). Bei einer SRT von 102d ist die Entfernbarekeit besser als bei 26d, aber ebenfalls nicht signifikant. Dies unterstreicht auch die oben genannte Vermutung, dass für den nicht kometabolischen Abbau von 5-TTri hohe SRT vorteilhaft sind. Auch 4-TTri wird bei einer SRT von 102d besser abgebaut als bei 26d, aber ebenfalls nicht signifikant. Dies bestätigt die Ergebnisse aus dem Laborabbauversuch, in dem zum Zeitpunkt des besten 5-TTri-Abbaus auch 4-TTri abgebaut wurde.

Tabelle 18: 2-seitige Signifikanzen des T-Tests für die Mittelwertgleichheit bei unterschiedlichen SRT (T-Test bei unabhängigen Stichproben, $p < 0,05$)

	BTri	TTri	5-TTri	4-TTri
26d vs. 37d	0,725	0,940	0,434	0,480
26d vs. 102d	0,003	0,171	0,066	0,052
37d vs. 102d	0,016	0,290	0,234	0,339

Clara et al kamen jüngst zu dem Fazit, dass für die meisten der in ihrer Studie untersuchten Substanzen (Pharmazeutika und Estradiole) ein kritischer SRT-Wert von 10d existiert (Clara et al., 2005). Im Bereich zwischen 10 und 50d zeigte sich bei einigen Stoffen noch Steigerungspotential, darüber hinaus gab es keine signifikanten Unterschiede mehr. Diese Beobachtungen sind im Wesentlichen in Einklang mit den Beobachtungen in den Kläranlagen-Versuchen: Mit einer minimalen SRT von 26d wurde der MBR aber auch schon oberhalb des von Clara et al postulierten kritischen Bereiches betrieben. Eine signifikante Steigerung der Entfernungseffizienz bei Erhöhung der SRT bis zu 102 d wurde auch hier nicht beobachtet. Bei der CAS-Anlage Ruhleben, die mit einer SRT von etwa 15d arbeitet, wurden dagegen für viele Stoffe signifikant schlechtere Abbauleistungen als im MBR festgestellt. Hier wäre also

zwischen 15 und 26d Tagen noch Steigerungspotential gegeben, wenn man die beiden Systeme unabhängig von anderen Parametern betrachtet.

Labor-Versuche

Da in den Vito-Versuchen nie Überschussschlamm entnommen wurde, entspricht die SRT praktisch der Betriebsdauer. Eine statistische Auswertung hinsichtlich unterschiedlicher SRT-Werte ist somit nicht möglich. Über den Betriebszeitraum ließen sich jedoch zwei Beobachtungen machen: Einerseits zeigten die Ergebnisse der NDSA, dass mit zunehmendem Schlammalter immer mehr Isomere abgebaut werden. Ließe sich also das Schlammalter beliebig weiter steigern, was unter realistischen Bedingungen in Kläranlagen unwahrscheinlich ist, könnten für schlecht abbaubare Substanzen noch bessere Entfernbarkeiten erreicht werden. Andererseits zeigte sich bei BTSA, an das der Schlamm bereits adaptiert war, mit steigender Betriebsdauer und steigender SRT keine weitere Verbesserung der Entfernbarkeit. Es scheint insbesondere bei MBR eine Grenze in der Ablaufkonzentration zu geben, die auch mit Steigerung der SRT nicht unterschritten werden kann.

5.5.3 Schlammkonzentration

Die Schlammkonzentration ist in der CAS ein limitierender Faktor, in der Praxis sind Trockensubstanzgehalte von 5 g/L das Maximum. In MBR sind größere Belebtschlammkonzentrationen möglich, wodurch ein höherer Stoffumsatz gewährleistet sein sollte. Abbildung 56 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf des Stoffumsatzes von BTSA im Vergleich zur Entwicklung der Schlammkonzentration, weil für diese Substanz der umfangreichste Datensatz vorhanden ist.

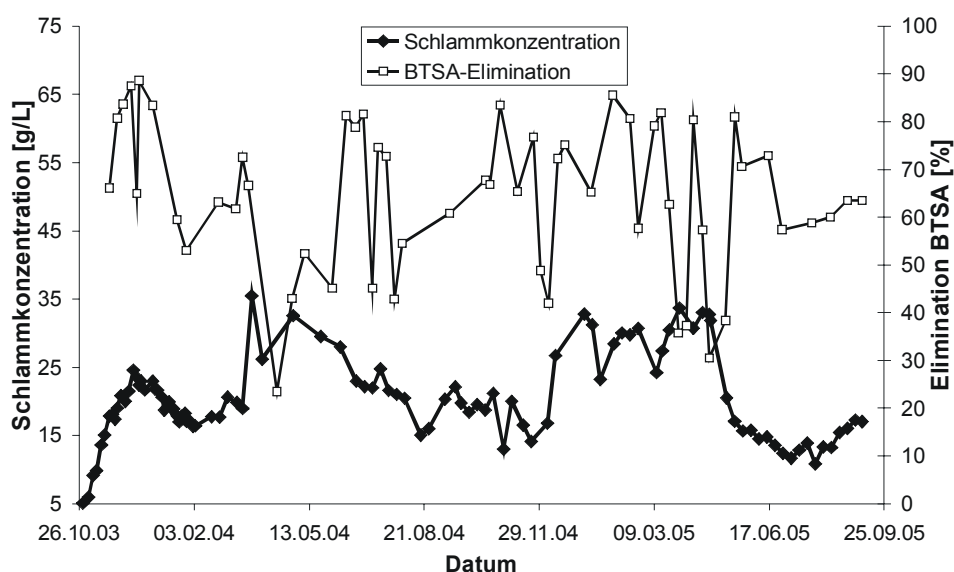


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf von Schlammkonzentration und BTSA Elimination

Während der Anfangsphase, in der die Schlammkonzentration von 5 auf 25 g/L stieg, verbesserte sich auch die BTSA-Elimination von 65 auf 80-90%. Während der problematischen Betriebsphase im Frühling 2004, in der die Schlammkonzentration auf über 25 g/L stieg, verschlechterte sich die Elimination auf etwa 40-60%. Der störungsbehaftete Betrieb scheint sich in diesem Fall also auf die Entfernbarekeit negativ auszuwirken. Aus den nachfolgenden Betriebsphasen, in denen die Schlammkonzentration zumeist zwischen 15 und 25 g/L lag, lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schlammkonzentration und Entfernung von BTSA ableiten.

Die im Vergleich zu CAS höhere Schlammkonzentration im MBR trägt sicherlich zur besseren Entfernung der Spurenstoffe bei, ein Trockensubstanzgehalt zwischen 15 und 25 g/L scheint für den Betrieb als auch die Entfernung der P3 optimal zu sehen. Bei höheren Konzentrationen konnte kein stabiler Betrieb mehr gewährleistet werden, was sich auch negativ auf die Entfernungsleistung auswirkte.

5.5.4 Schlammbelastung

Die Schlammbelastung, welche im Englischen als F/M (food/microorganism) ratio bezeichnet wird, beschreibt die Menge an organischen Stoffen, die den Mikroorganismen zur Verwertung zur Verfügung stehen. Abbildung 57 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schlammbelastung im Vergleich zur Elimination von BTSA.

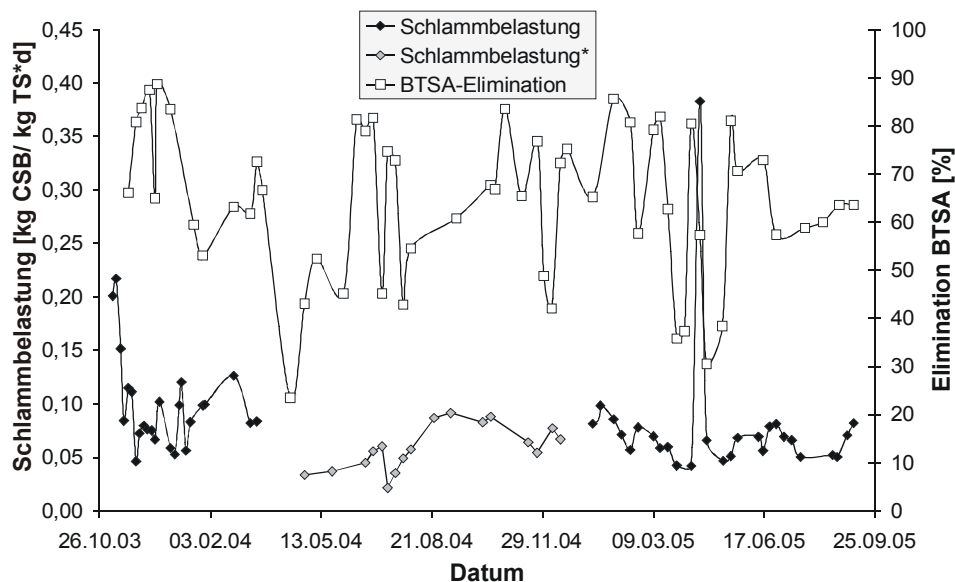


Abbildung 57: Schlammbelastung und BTSA-Elimination während des MBR-Betriebs,*CSB für die Berechnung der Schlammbelastung aus dem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis berechnet

Aufgrund der Startschlammkonzentration von 5 g/L ist die Schlammbelastung zu Beginn des Betriebs noch im Bereich von 0,2 kg CSB/ kg TS • d, sinkt aber bald auf Werte zwischen 0,05 und 0,1 ab. Während des Frühlings 2005 sanken die Werte sogar teilweise unter 0,05, hier

verschlechtere sich auch die Elimination. Ab August 2004 pendelte sich die Schlammbelastung wieder zwischen 0,05 und 0,1 kg CSB/ kg TS • d ein, und bewegte sich mit wenigen Ausnahmen in diesem Rahmen. Werte in diesem Rahmen sind typisch für Membranbioreaktoren (Stephenson et al., 2000), CAS-Anlagen werden aufgrund der niedrigeren Schlammkonzentrationen mit höheren Schlammbelastungen gefahren. In Abhängigkeit der schwankenden Wassermengen wird beispielsweise das Klärwerk Ruhleben mit Schlammbelastungen zwischen 0,12 und 0,18 kg CSB/ kg TS • d betrieben. Für die Elimination von BTSA scheint eine Schlammbelastung zwischen 0,05 und 0,1 kg CSB/ kg TS • d optimal zu sein, in diesem Bereich lassen sich keine eindeutigen Abhängigkeiten erkennen. Bei Werten unter 0,05 kg CSB/ kg TS • d scheint die Elimination schlechter zu sein. Aufgrund des instabilen Betriebs zu dieser Zeit wäre es jedoch falsch, die schlechtere Elimination allein auf die niedrige Schlammbelastung zurückzuführen.

Abbildung 58 zeigt als zweites Beispiel den Verlauf der Schlammbelastung im Vergleich zur BTri-Elimination.

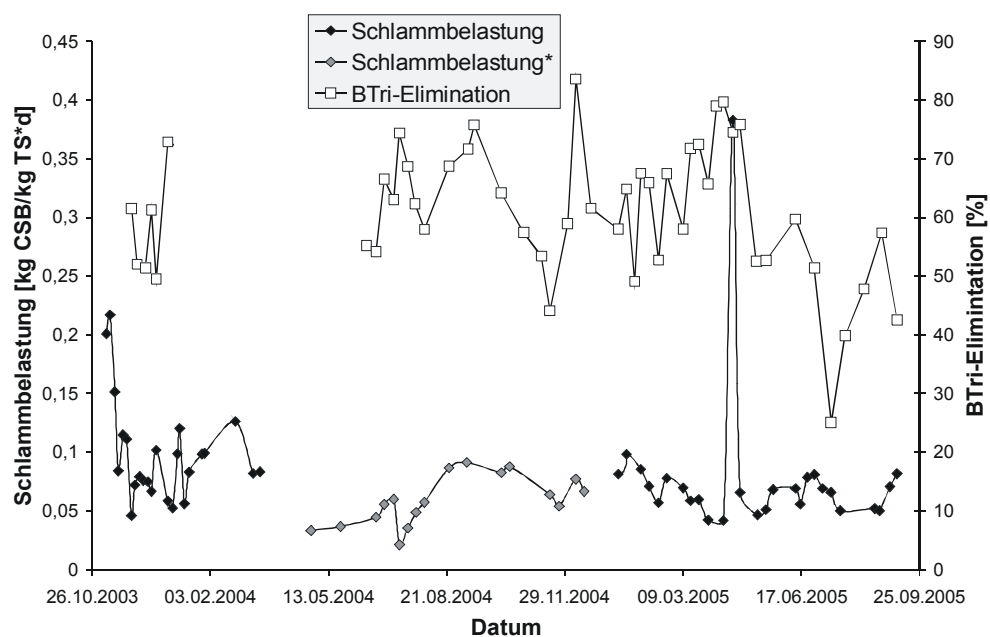


Abbildung 58: BTri-Elimination und Schlammbelastung während des MBR-Betriebs,*CSB für die Berechnung der Schlammbelastung aus dem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis berechnet

Die Vermutung, dass BTri kometabolisch abgebaut wird, und daher die Schlammbelastung eine entscheidende Rolle spielt, kann hier nicht bestätigt werden. Zwar ist die BTri-Elimination in der Anfangsphase mit der höheren Schlammbelastung tendenziell besser als in der Schlussphase mit der niedrigeren Schlammbelastung, während der der instabilen Betriebsphase, in der die Schlammbelastung aber teilweise unter 0,05 kg CSB/ kg TS • d absank, ist keinerlei Trend sichtbar. Auch im Anschluss bewegte sich die Schlammbelastung lange zwischen 0,05 und 0,1 kg CSB/ kg TS • d, ohne dass eine deutliche Verschlechterung wahrnehmbar wäre.

Diese tritt erst ein, als die HRT auf 14h erhöht wurde, und die SRT auf 102d stieg. Da die Schlammkonzentration in dieser Zeit auch sank, hatte dies kein Absinken der Schlammbelastung zur Folge. Ein Absinken der Schlammbelastung ist für den Abbau von BTri also nicht das Problem. Dass nicht die Schlammbelastung alleinig für den Abbau von BTri ausschlaggebend sein kann, zeigt auch das Verhalten dieses Stoffes in der CAS. Nach dieser Theorie müsste die Elimination von BTri dort besser sein als im MBR. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Da die Bestätigung des kometabolischen Abbaus von BTri in Form eines weiteren Abbautests mit Kosubstrat im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr erbracht werden konnte, kann hieraus nicht verallgemeinert werden, ob für kometabolischen Abbau Schlammbelastung entscheidend ist. Bei keinem der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffe konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen Schlammbelastung und Entfernbarekeit gefunden werden.

Bei der Auswertung der unterschiedlichen Betriebsphasen zeigte sich, dass keiner der isoliert betrachteten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Entfernung der P3 hat. Allerdings lässt sich unter den realen Bedingungen eines Klärwerks nur sehr schwer zwischen den einzelnen Faktoren, die den biologischen Abbau von Spurenstoffen beeinflussen, unterscheiden. Zu viele Faktoren beeinflussen sich gegenseitig (cross impact). Trotz alledem kann gesagt werden, dass MBR-Technologie das Potential hat, die Elimination von Spurenstoffen zu verbessern, wenn auch nur graduell. Dabei scheinen unterschiedliche Betriebsweisen kaum Einfluss zu haben. Solange eine optimale Betriebsweise unter Ausnutzung der gegebenen Vorteile eines MBR gefunden wird, ist der MBR in der Lage, bessere und konstantere Ablaufqualität im Vergleich zur konventionellen Belebtschlammbehandlung zu liefern – auch bei niedrigeren hydraulischen Aufenthaltszeiten. Aber auch wenn MBR-Technologie eine Verbesserung der Abwasserqualität in Hinblick auf polare Spurenstoffe bewirkt, so verlassen viele dieser Stoffe die Kläranlage immer noch im $\mu\text{g/L}$ -Bereich und werden dem Wasserkreislauf wieder zugeführt. MBR stellt also auch keine endgültige Lösung dieses Problems dar.

5.6 Der Water Cycle Spreading Index

Das bloße Vorkommen eines polaren Schadstoffs in einem Kläranlagenablauf impliziert nicht zwangsläufig, dass dieser Stoff sich auch in der aquatischen Umwelt verbreitet. Dieses Risiko muss nur in Betracht gezogen werden, wenn der Stoff sich auch als persistent erweist. Eine mittelgroße Ablaufkonzentration einer schlecht abbaubaren Substanz sollte daher als problematischer angesehen werden als eine ähnliche Ablaufkonzentration einer Substanz, die vom Abbau einer weit höheren Zulaufkonzentration übrig geblieben ist. Zur Beurteilung des Verbreitungspotentials eines polaren Abwasserinhaltsstoffes kann daher das Verhältnis der Ablaufkonzentration (C_{out}) und der normalisierten Entfernung des Stoffes in der Abwasserbehandlung ($((C_{in}-C_{out})/C_{in})$) herangezogen werden. Dieser Quotient wird als Water Cycle Spreading Index (WCSI) bezeichnet (Reemtsma et al., 2006):

$$WCSI = \frac{\text{effluent concentration}}{\text{normalized removal in WWTP}} = \frac{C_{in} \cdot C_{out}}{C_{in} - C_{out}}$$

Der Index hat die Dimension einer Konzentration. Ein höherer WCSI bedeutet ein höheres Potential eines polaren Schadstoffes, sich in der aquatischen Umwelt und entlang des Wasserkreislaufs zu verbreiten, und damit höhere Konzentrationen in der Umwelt.

Basierend auf einem Teil der Daten der MBR-Langzeituntersuchungen im Projekt P-THREE wurde der WCSI für alle 29 Einzelsubstanzen berechnet, die während des Monitorings als Abwasserinhaltsstoffe identifiziert wurden. Abbildung 59 zeigt zunächst die Konzentrationen der in drei Kläranlagenabläufen in den höchsten Konzentrationen vorkommenden Einzelsubstanzen.

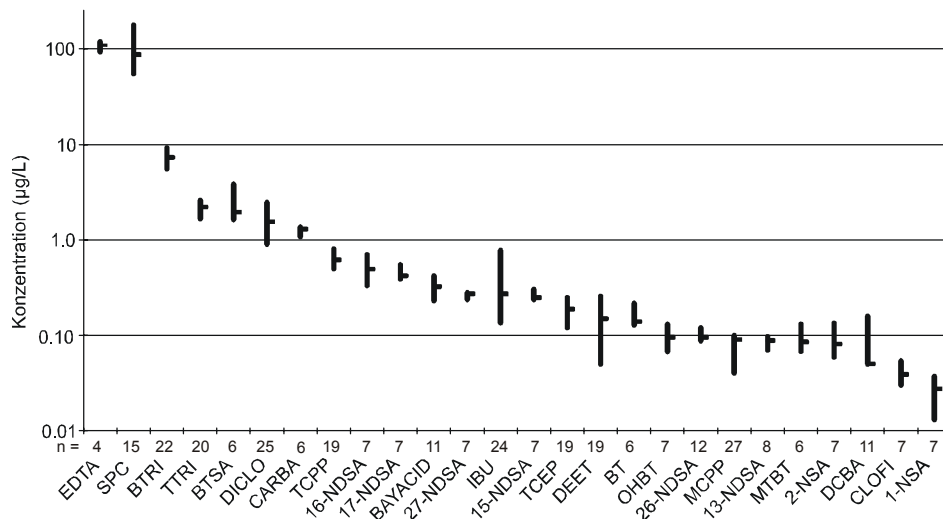


Abbildung 59: Konzentrationen der 26 in höchsten Konzentrationen vorkommenden Einzelsubstanzen im Ablauf von 3 Kläranlagen; gezeigt werden 25, 50 und 75 Perzentil (n = Anzahl der analysierten Proben) (Reemtsma et al., 2006)

Wie schon im Monitoring (siehe Kapitel 4.1) sind EDTA (110 µg/L) und SPC (87 µg/L) die in den höchsten Konzentrationen vorkommenden P3. Vier weitere Stoffe überstiegen die 1 µg/L-Grenze: Die Korrosionsinhibitoren BTri und TTri (hier die Summe der beiden Isomeren), BTSA, sowie die Pharmazeutika Diclofenac (DICLO, 1,5 µg/L) und Carbamazepin (CARBA, 1,2 µg/L). Im Bereich zwischen 0,1 und 1 µg/L folgen weitere 10 Substanzen, darunter einige NDSA-Isomere, einige weitere Pharmazeutika wie Ibuprofen, Körperpflegemittel wie die Insektenabwehrmittel Diethyltoluamid (DEET) und den Metaboliten von Bayreper – BAYACID, sowie die Flammschutzmittel TCPP und TCEP. Im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 µg/L wurden weitere 10 Substanzen gefunden, darunter weitere aromatische Sulfonate, zwei weitere Benzothiazole, sowie Clofibrinsäure (CLOFI) und MCPP.

Die auf den Zu- und Ablaufdaten basierenden Entfernungsraten sind in Abbildung 60 dargestellt.

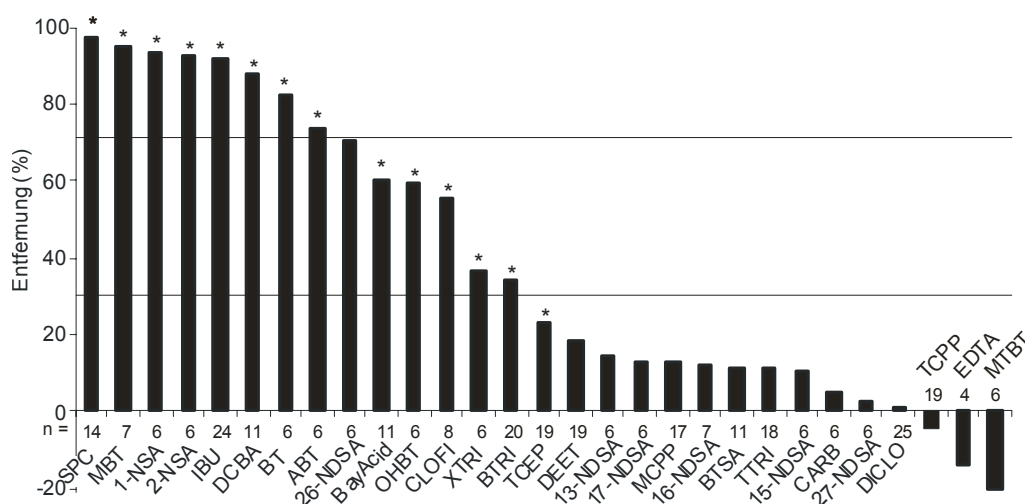


Abbildung 60: Entfernungsraten in Prozent von 29 Einzelsubstanzen in drei Kläranlagen. Statistisch signifikante Entfernungen (paarweiser T-Test, $p < 0,05$) sind mit Sternchen gekennzeichnet; n = Anzahl der Proben; für MBT und BayAcid beziehen sich die Entfernungsraten auf die Summe der Substanz und ihres Vorläufers (Reemtsma et al., 2006)

Die Substanzen können in drei Klassen eingeteilt werden: hohe Entfernung ($> 70\%$), beschränkte Entfernung ($70 - 30\%$), sowie keine signifikante Entfernung oder leichter Anstieg. Die Ablaufkonzentrationen der Substanzen mit hoher Entfernungsraten bewegten sich um oder unter $0,1 \mu\text{g/L}$. Von solchen Substanzen kann erwartet werden, dass sie nach Freisetzung in die Umwelt weiter abgebaut werden. Begrenzte, aber statistisch noch signifikante Entfernung wurde für weitere fünf weitere Stoffe gefunden: BTri, XTri, OHBT, Clofibrinsäure und BayAcid. Für beinahe die Hälfte der Substanzen (14 von 19) wurde keine signifikante Entfernung festgestellt. Diese Stoffe verdienen weitere Aufmerksamkeit.

Der WCSI der 29 Einzelsubstanzen wurden basierend auf den oben vorgestellten Ablaufkonzentrations- und Entfernungsdaten berechnet (Abbildung 61).

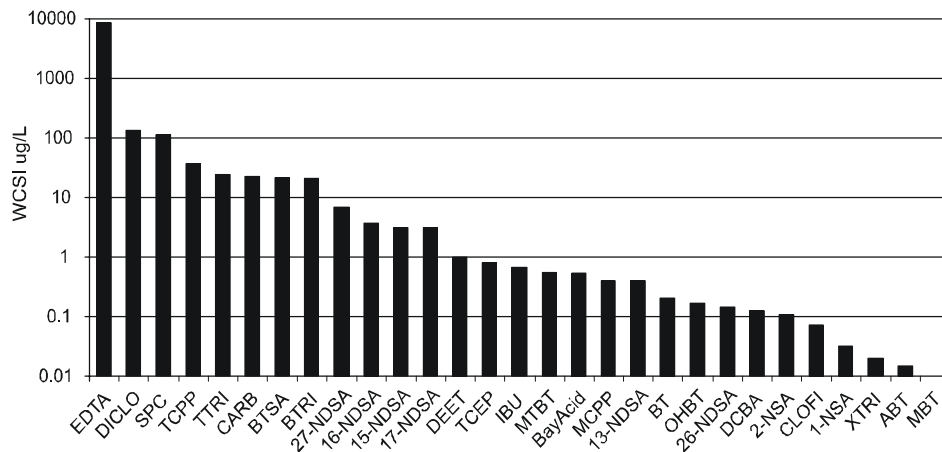


Abbildung 61: WCSI der 29 Einzelsubstanzen (Reemtsma et al., 2006)

Mit einem WCSI von 8800 µg/L sollte EDTA die bei weitem relevanteste Substanz im Wasserkreislauf sein. Der Effekt der WCSI-Berechnung wird im Falle der SPC offensichtlich. Zwar war die Ablaufkonzentration noch ähnlich der des EDTA (Abbildung 59), der WCSI ist aber um fast zwei Größenordnungen geringer (100 µg/L). Die unterschiedliche Entfernung von SPC und EDTA wird so berücksichtigt.

Viele Substanzen bis zu einem WCSI von 1 µg/L wurden in der Kläranlage nicht signifikant entfernt. Sie erscheinen hier in der Reihenfolge ihrer abnehmenden Ablaufkonzentration. Für einige der Substanzen mit hohem WCSI wurde ihr Potential zur Verbreitung im Wasserkreislauf bereits nachgewiesen: EDTA, TCPP, TCEP und 1,5-NDSA wurden in durch Infiltration von Oberflächenwasser gewonnenes Grundwasser nachgewiesen (Reemtsma et al., 2006). Andere Substanzen in diesem Bereich wie BTRI, TTRI und BTSA wurden noch nicht in Monitoringstudien berücksichtigt, weswegen relativ wenig über ihr Verhalten in der Umwelt bekannt ist. Niedrigere Indizes bis 0,1 µg/L wurden mittelmäßig abbaubare Substanzen mit Ablaufkonzentrationen von 100 – 200 ng/L erhalten. Einige gut abbaubare Stoffe wie MBT und Naphthalinmonosulfonate resultierten in Indizes weit unter 0,1 µg/L, und können sicherlich als nicht relevant für die Verbreitung im Wasserkreislauf angesehen werden.

Der WCSI ist zwar Kläranlagen-spezifisch, da er von der Menge der ins Kanalisationssystem eingeleiteten Substanz sowie der Qualität der Abwasserbehandlung abhängig ist. Aber da das partielle Schließen des Wasserkreislaufs oft auf regionaler Ebene stattfindet, sind standortspezifische Daten über Schadstoffe angemessen. Um den WCSI auf breitere Ebene übertragbar zu machen, müssten Konzentrationsdaten einer größeren Anzahl von gut funktionierenden Klärwerken verarbeitet werden. Dann könnte der WCSI einen vom Standort unabhängigen Parameter zur Abschätzung des Verbreitungspotential eines Stoffes werden.

Wenn der WCSI ein geeigneter Parameter zur Abschätzung der Relevanz eines Stoffes ist, dann sollten Stoffe mit hohem WCSI in höheren Konzentrationen in Oberflächengewässern vorkommen als Stoffe mit niedrigem WCSI. Abbildung 62 zeigt durchschnittliche Konzentrationen von 14 in Oberflächenwässern gegen den berechneten WCSI.

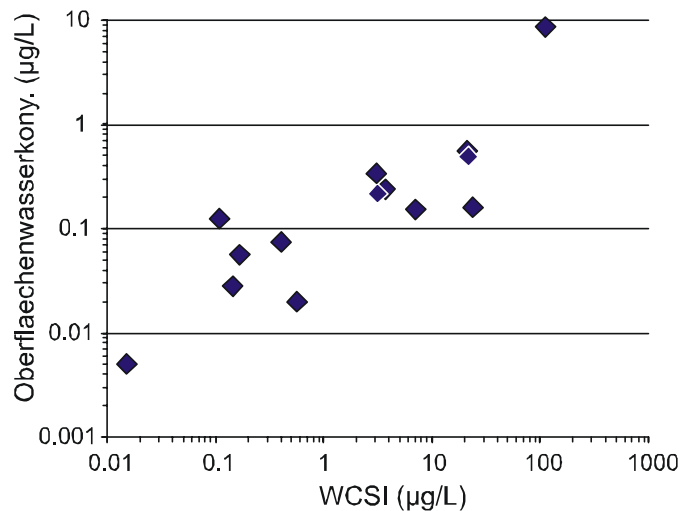


Abbildung 62: Durchschnittliche Oberflächenwasserkonzentrationen gegen WCSI ; Substanzen in abnehmender Reihenfolge des WCSI: SPC, TTri, Carbamazepin, BTSA, BTri, 2,7-NDSA, 1,6-NDSA, 1,5-NDSA, MTBT, 1,3-NDSA, OHBT, 2,6-NDSA, 2-NSA, ABT (Reemtsma et al., 2006)

Eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen dem berechneten WCSI und den tatsächlich gemessenen Oberflächenwasserkonzentrationen ist erkennbar ($r^2 = 0,75$). Der WCSI könnte also ein brauchbarer Parameter mit voraussagender Kraft zur Abschätzung des Verbreitungspotentials eines polaren Abwasserinhaltsstoffes im Wasserkreislauf zu sein.

Es müssen also weiterhin noch andere Strategien und Verfahren gefunden und umgesetzt werden, wenn die Belastung des Wasserkreislaufs mit P3 so gering wie möglich gehalten werden soll. Ein Ansatzpunkt wäre Ersatz der P3 mit den höchsten WCSI durch biologisch besser abbaubare Substanzen. Zurzeit werden auch oxidative Verfahren diskutiert, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Einige Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

6 Entfernung von P3 mittels physikalisch-chemischer Oxidation

Ergänzend zu den Untersuchungen mit den Membranbioreaktoren, wurden physikalisch-chemische Abwasserbehandlungsmethoden untersucht. Die Entfernbarkeit von Benzotriazolen und -thiazolen aus kommunalem Abwasser wurde mit einer Pilot-Ozonungsanlage untersucht, die vom Projekt „PILOTOX“ in derselben Kläranlage betrieben wurde wie die MBR-Versuchsanlage. Innerhalb des Projektes P-THREE wurden darüber hinaus so genannte Advanced Oxidation Processes (AOP) untersucht.

6.1 Ozonung

Ozonung wird immer stärker diskutiert als Möglichkeit zu einer verbesserten Desinfektion und zur Entfernung von polaren Spurenstoffen aus behandeltem Abwasser, bevor dieses in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Verschiedene Arbeiten aus den letzten Jahren zeigten, dass Ozonung ein breites Spektrum an organischen Spurenstoffen entfernen kann (Ternes et al., 2003; Bahr et al., 2005; Huber et al., 2005; Westerhoff et al., 2005). Sowohl für die Benzotriazole als auch für BTSA, die sich als Substanzen mit hohem WCSI erwiesen, könnte die Ozonung auch ein brauchbares Hilfsmittel sein, um diese aus behandeltem Kommunalabwasser zu entfernen, denn sie beinhalten stickstoffhaltige elektronenreiche aromatische Systeme.

Anhand einiger Experimente mit einer Pilot-Ozonungsanlage, die realen Kläranlagenablauf behandelt, wurde das Verhalten dieser Stoffe untersucht. Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse zweier Experimente mit steigender Ozondosis dargestellt. Der DOC_0 des Zulaufs der Anlage betrug 10,0 (E1) bzw. 11,5 mg/L (E2). Die Konzentration an BTri in diesen Proben war 16,4 bzw. 6,0 $\mu\text{g/L}$, die gesamte Konzentration an TTri betrug 18,6 bzw. 1,8 $\mu\text{g/L}$. Die hohen Benzotriazolkonzentrationen im Ablauf der biologischen Behandlung des Klärwerks am Tag von E1 (01.03.2005) sind ein weiterer Hinweis auf den erhöhten Einsatz von Flugzeugenteisungsmitteln in dieser Zeit (siehe Kap. 5.3.4). Die Ausgangskonzentration von BTSA in E2 betrug 2,0 $\mu\text{g/L}$, diese Angabe kann für E1 aufgrund einer fehlerhaften Kalibration nicht gemacht werden. Dargestellt ist in den folgenden Abbildungen die auf die Aufgangskonzentration bezogene Konzentration. Im Falle von BTSA in E1 wurde statt der Konzentrationen c/c_0 ersatzweise aus den Peakflächen berechnet.

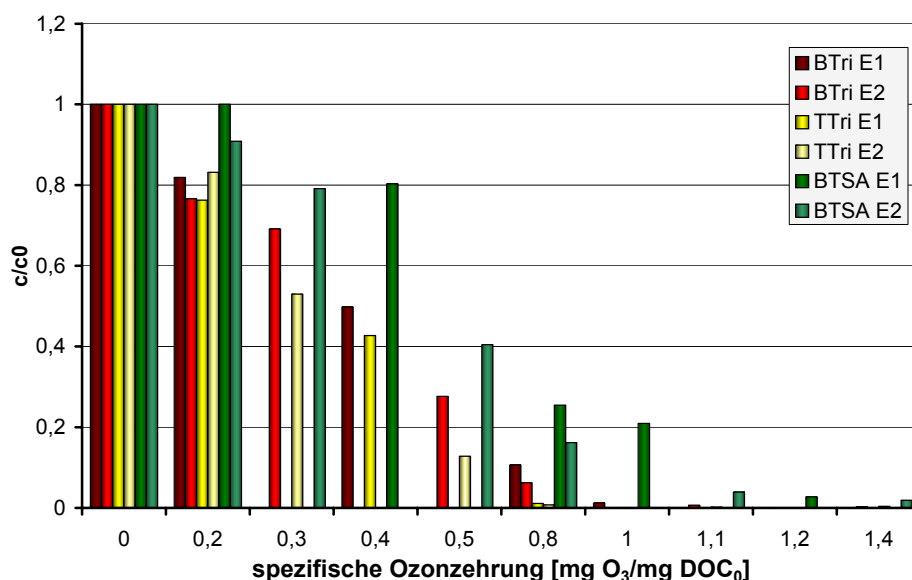


Abbildung 63: Ozonung von Benzotriazolen und BTSA

Wie in Abbildung 63 zu erkennen ist, erwies sich die Ozonung als sehr effektiv in der Entfernung von Benzotriazolen. Mit einer spezifischen Ozonzehrung von 0,8 mg O₃/ mg DOC₀ wurde eine Entfernung von über 90 % erreicht. Bei 1,0 mg O₃/mg DOC₀ waren alle drei Benzotriazole über 99% entfernt, nur BTri konnte im Bereich der Bestimmungsgrenze (10 ng/L) noch detektiert werden. Es konnten keine Unterschiede in der Reaktivität der Benzotriazole gegenüber Ozon festgestellt werden. Die großen Unterschiede in der Zulaufkonzentration in den beiden Experimenten (bis zu 10-fach höhere Konzentrationen in E1) haben ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss auf die Entfernbarekeit der Benzotriazole (Weiss et al., 2006). BTSA ließ sich schlechter entfernen als die Benzotriazole, für eine 90%-ige Entfernung waren etwa 1,1 mg O₃/mg DOC₀ nötig, auch bei der höchsten Ozonzehrung von 1,4 mg O₃/mg DOC₀ waren noch etwas 2% der Ausgangskonzentration nachweisbar. Ursächlich für die im Vergleich zu Benzotriazolen schlechtere Entfernbarekeit durch Ozon ist die Sulfonatgruppe von BTSA, die die Elektronendichte des aromatischen Systems herabsetzt.

Die Ozondosis, die zur Entfernung der Benzotriazole benötigt wurde, war ebenfalls ausreichend, um saure und neutrale Pharmazeutika zu entfernen, jedoch nicht für iodierte Röntgenkontrastmittel (Bahr et al., 2005). In einer anderen Studie wurde eine entsprechende Dosis von 10 mg O₃/L zur Entfernung von Pharmazeutika und Chemikalien aus Körperpflegemitteln empfohlen (Ternes et al., 2003), wohingegen nur 2 mg/L für einen anderen Kläranlagenablauf benötigt wurden (Huber et al., 2005).

Die Ozonung erwies sich also als ein geeignetes Mittel, um Benzotriazole und mit Abstrichen auch BTSA neben vielen anderen Spurenstoffen aus biologisch behandeltem Abwasser zu entfernen.

In einem weiteren Versuch wurde untersucht, ob die Spurenstoffe nach vorangegangener Ultrafiltration des Klarlaufs besser oxidiert werden können als ohne Ultrafiltration. Da das biologisch behandelte Abwasser noch etwa 6 mg/L an partikulären Stoffen enthält, könnten diese die Oxidation von gelösten Spurenstoffen verschlechtern. Die partikulären Stoffe ($> 0,2 \mu\text{m}$) wurden durch Membranfiltration abgetrennt und das Filtrat mit Ozon behandelt, parallel dazu ein nicht filtrierter Klarlauf mit den gleichen Ozondosen behandelt. Abbildung 64 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches für BTri, TTri und BTSA.

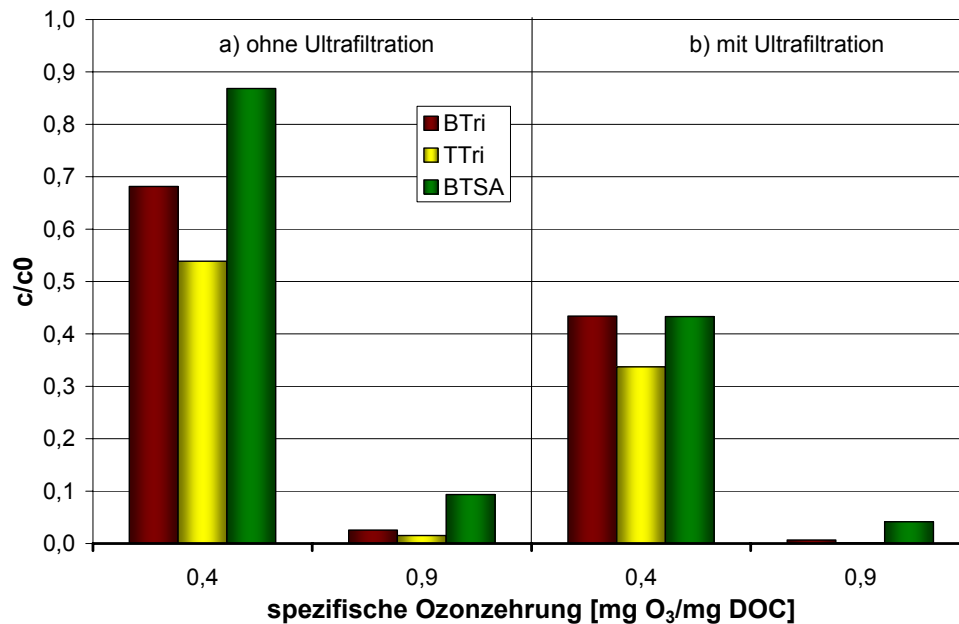


Abbildung 64: Ozonung von Benzotriazolen und BTSA ohne (a) und mit (b) Ultrafiltration

Wie in Abbildung 64 zu erkennen ist, sind in bei beiden Ozondosierungen die Ablaufkonzentrationen aller drei Spurenstoffe bei vorangegangener Ultrafiltration niedriger als ohne Ultrafiltration. Dies bestätigt die Annahme, dass durch die Entfernung partikulärer Inhaltsstoffe die Oxidation der gelösten Inhaltsstoffe effizienter wird, da eine geringere Ozonzehrung zur Entfernung der gelösten Inhaltsstoffe notwendig ist. Für denselben Versuch wurden vergleichbare Ergebnisse auch für saure Pharmazeutika und Röntgenkontrastmittel festgestellt (PILOTOX-Abschlussbericht, 2006). Die Ergebnisse waren in einem weiteren Versuch, der nicht auf Benzotriazole und BTSA analysiert wurde, allerdings nicht reproduzierbar. Hier wurden mit Ultrafiltration höhere Ablaufwerte der Pharmazeutika und Röntgenkontrastmittel nachgewiesen als ohne Ultrafiltration (PILOTOX-Abschlussbericht, 2006). Da dieser Versuch nicht auf Benzotriazole und BTSA analysiert wurde, können hier keine eindeutigen Aussagen getroffen werden.

6.2 Elektronenbestrahlung

Die Elektronenbestrahlung ist ein technisch einfaches und effektives Verfahren und zählt zu den so genannten Advanced Oxidation Processes (AOP). Innerhalb des Projektes P-THREE wurden verschiedene vergleichende Untersuchungen von Elektronenbestrahlung und Ozonung am Beispiel der biologisch nicht abbaubaren 1,5-NDSA unternommen. Im Folgenden werden Ergebnisse zu den Abbauprodukten und der Effektivität der Elektronenbestrahlung vorgestellt.

6.2.1 Vergleich der Oxidationsprodukte bei Ozonung und Elektronenbestrahlung

Mit 20 mg/L 1,5-NDSA dotierte Grundwasserproben wurden ozoniert beziehungsweise einer Elektronenbestrahlung unterzogen, und die Proben zunächst im Scan-Modus des Massenspektrometers analysiert. Abbildung 65 zeigt Scan-Chromatogramme jeweils einer Probe der Ozonung (a) und Elektronenbestrahlung (b), die noch etwa 23% (a) bzw. 45% (b) der Ausgangskonzentration von 1,5-NDSA enthalten, und den höchsten Gehalt an Abbauprodukten.

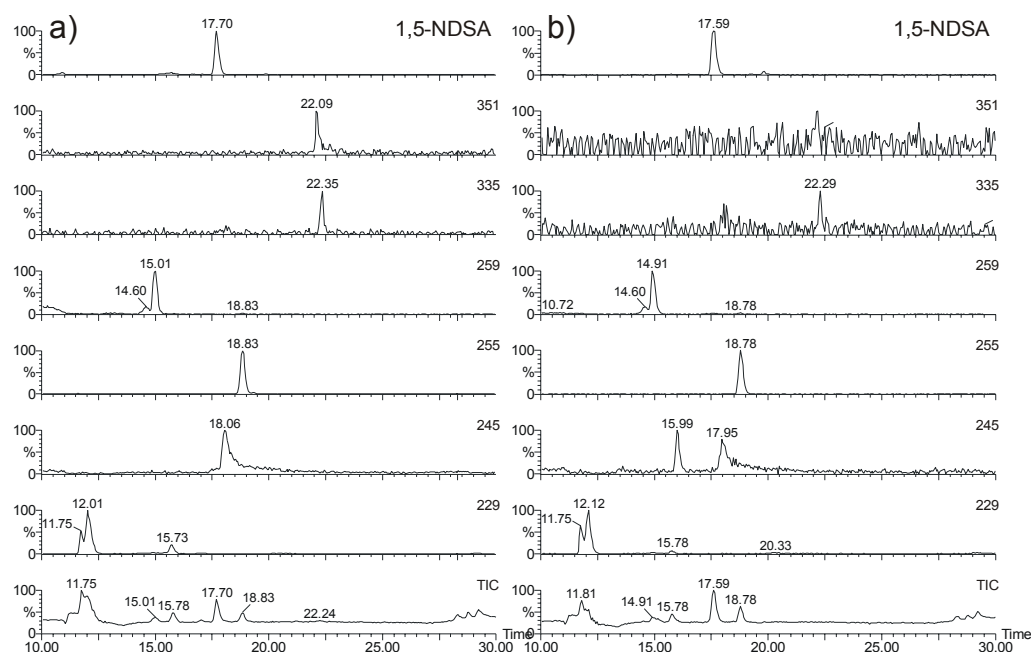


Abbildung 65: Scan-Chromatogramme der ozonierten (a) und mit Elektronenbestrahlung (b) behandelten Probe

Bemerkenswert ist hier, dass bei beiden Verfahren bis auf wenige Unterschiede die gleichen Abbauprodukte auftreten, was bedeuten würde, dass dem Abbau der gleiche Mechanismus zu Grunde liegt. Einige der hier auftretenden Abbauprodukte sind bereits aus früheren Untersuchungen zur Ozonung von aromatischen Sulfonaten bekannt (Storm, 2002). Tabelle 19 zeigt diese Produkte, die während der P-THREE-Untersuchungen auch nachgewiesen wurden. Sowohl bei der Ozonung als auch bei der Elektronenbestrahlung treten bei m/z 229, 259 mehrere Peaks auf. In Tochterionenspektren (hier nicht gezeigt) zeigen diese Peaks auch dieselben Fragmente, was auf Isomere hindeuten würde.

Tabelle 19: Abbauprodukte der Ozonung von 1,5-NDSA (Storm, 2002)

<i>m/z</i>	Bezeichnung	Struktur
229	3-Sulfo-8-hydroxyphthalid	
245	3-Sulfophthalsäure	
255	3,4-(3-Sulfobenzo)-2-oxo-6-hydroxyoxahept-5-en	
335	5,6-(3'-Sulfobenzo)-2-oxo-4-sulfooxahept-3-en	
351	2-Carboxy-3-sulfo-β-sulfozimtsäure	

In den untersuchten Proben wurden noch weitere Abbauprodukte nachgewiesen, die im Rahmen des Projektes aber nicht identifiziert werden konnten. Zumeist handelte es sich nur um schwach intensive Signale, weshalb sich die Ergebnisse im Folgenden auf die schon bekannten Substanzen beziehen werden. Abbildung 66 zeigt den Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und den semiquantitativ erfassten Konzentrationsverlauf dreier bekannter Abbauprodukte bei der Ozonung. Eine Ozondosis von 24 mg/L wird benötigt, um die 1,5-NDSA-Konzentration um über 99% zu entfernen. Bei dieser Ozondosis sind zwar Teile der gebildeten Zwischenprodukte 3-Sulfo-8-hydroxyphthalid und 3,4-(3-Sulfobenzo)-2-oxo-6-hydroxyoxahept-5-en schon wieder abgebaut, die 3-Sulfophthalsäure befindet sich aber noch im Bildungsprozess. Bei einer Ozondosis von 42 mg/L sind alle Abbauprodukte nur noch in sehr schwachen Signalen detektierbar.

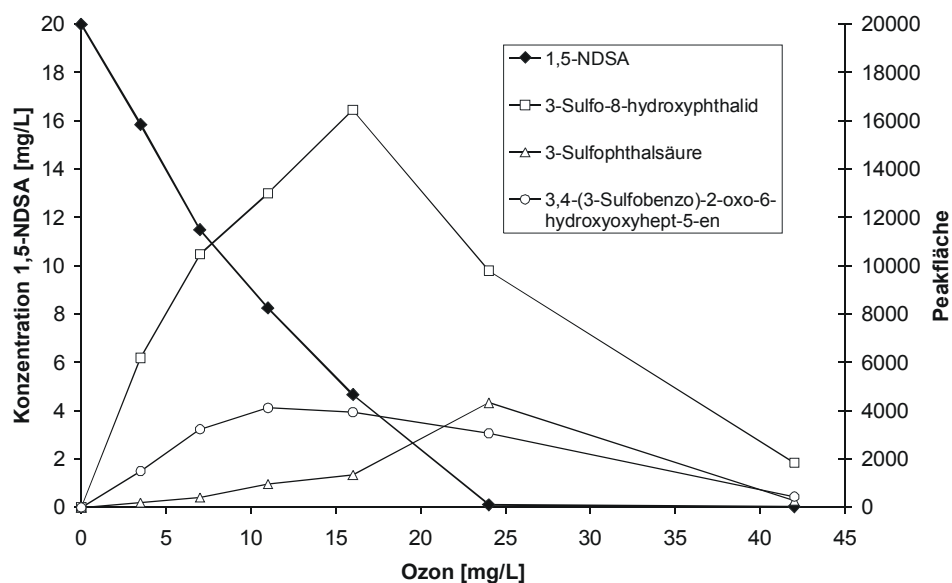


Abbildung 66: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei Ozonung

Die gleiche 1,5-NDSA-Konzentration wurde auch mit Elektronenbestrahlung behandelt. Die Konzentrationsverläufe von 1,5-NDSA und Abbauprodukten sind in Abbildung 67 grafisch dargestellt. Hier ist eine Dosis von 750 Gy notwendig, um 1,5-NDSA über 99% zu entfernen. Auch hier sind 3-Sulfo-8-hydroxyphthalid und 3,4-(3-Sulfobenzo)-2-oxo-6-hydroxyoxyhept-5-en schon wieder partiell abgebaut, und 3-Sulphophthalsäure wird noch gebildet. Hier werden 2500 Gy benötigt, um nur noch kaum detektierbare Signale der Abbauprodukte zu erhalten. Auch wenn ein direkter Vergleich zwischen Ozonung und Elektronenbestrahlung aufgrund der unterschiedlichen Bezugssysteme schwierig ist, lässt sich doch erkennen, dass sich mit beiden Verfahren die biologisch nicht abbaubare 1,5-NDSA sowie ihre wichtigsten Abbauprodukte entfernen lassen.

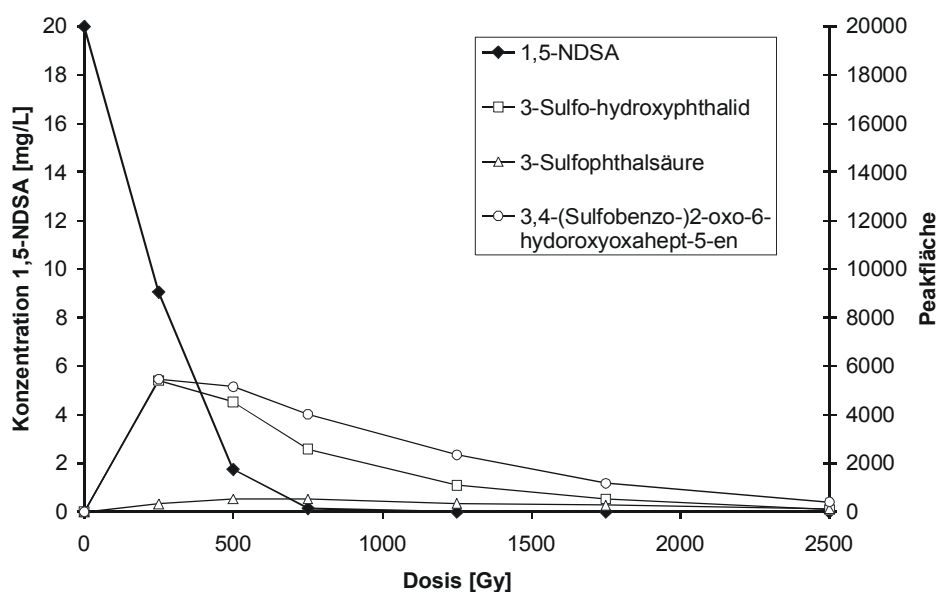


Abbildung 67: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei der Elektronenbestrahlung

Weitere Versuche wurden mit 500 µg/L 1,5-NDSA dotiertem Kläranlagenablauf unternommen. Hierbei wurde bei der Ozonung einmal sekundärer Ablauf (Ablauf der Belebungsstufe) sowie einmal tertiärer Ablauf (Ablauf der Phosphatentfernung) ozoniert. Abbildung 68 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches.

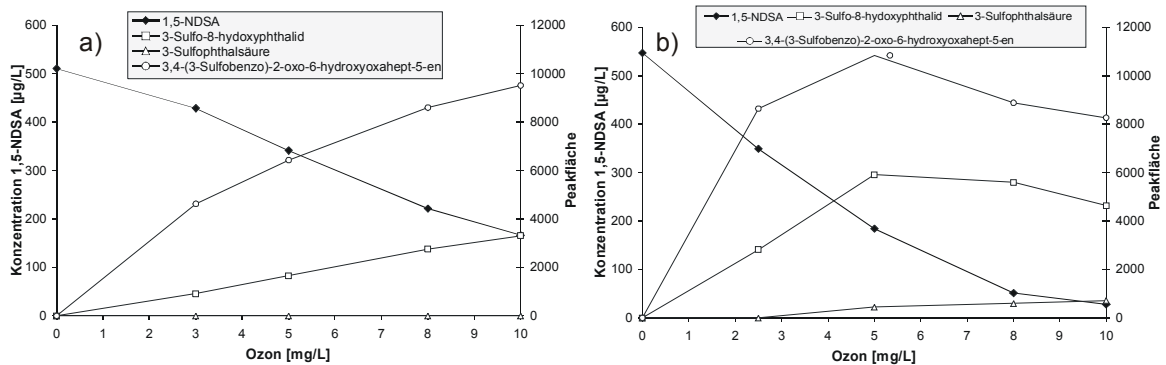


Abbildung 68: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten in Kläranlagenablauf (a) Ozonung von sekundärem Ablauf (b) Ozonung von tertiärem Ablauf

Wie zu erkennen ist, bestehen deutliche Unterschiede bei der Ozonung im sekundären und tertiären Ablauf. Während im sekundären Ablauf die Konzentration mit der hier maximal eingesetzten Dosis von 10 mg O₃/L auf etwa 33 % der Ursprungskonzentration absinkt, werden im tertiären Ablauf über 90% entfernt. Die Abbauprodukte 3-Sulfo-8-hydroxyphthalid und 3,4-(3-Sulfobenzo)-2-oxo-6-hydroxyoxahept-5-en sind im sekundären Ablauf noch in der Bildungsphase, während im tertiären Ablauf die Konzentrationen bereits wieder sinken. Die Bildung von 3-Sulphothalsäure scheint im sekundären Ablauf noch nicht eingesetzt zu haben, im tertiären Ablauf dagegen schon. 3-Sulphothalsäure ist nicht biologisch abbaubar (Reemtsma et al., 2001), weshalb ihre vollständige Oxidation notwendig wäre, um nicht weiterhin persistente Stoffe in die Umwelt freizusetzen. Der Abbau von 1,5-NDSA durch Ozonung ist also im tertiären Ablauf bei der gleichen Ozondosis bedeutend weiter fortgeschritten als im sekundären Ablauf.

Wiederum wurde auch ein Elektronenbestrahlungsversuch mit der gleichen dotierten 1,5-NDSA-Konzentration durchgeführt, wobei hier lediglich der sekundäre Ablauf behandelt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 grafisch dargestellt. Es zeigt sich hier, dass bei einer Dosis von einem kGy über 90% der Ausgangskonzentration 1,5-NDSA entfernt wurden, bei einer Dosis von 4 kGy sind auch keine der untersuchten Abbauprodukte detektierbar.

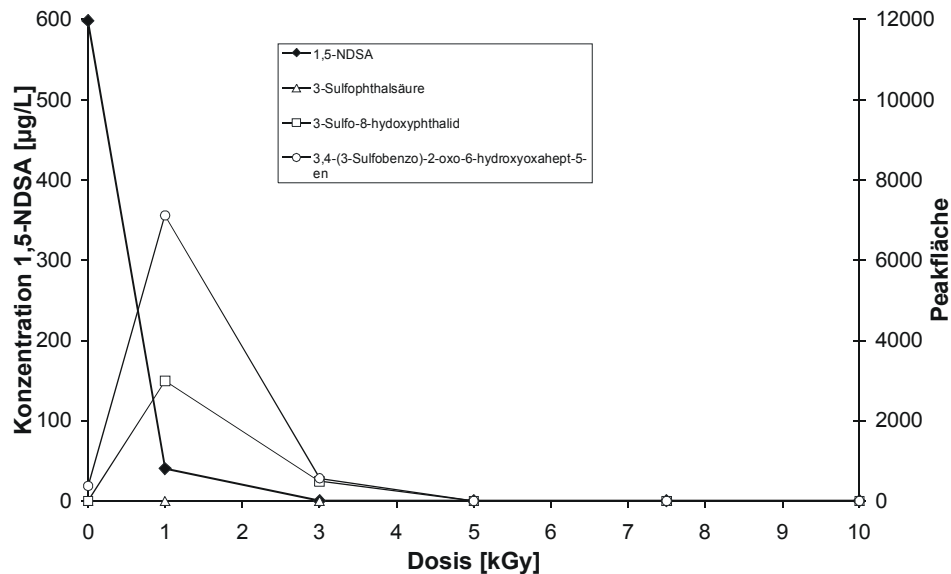


Abbildung 69: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei der Elektronenbestrahlung von sekundärem Kläranlagenablauf

In weiteren Versuchen innerhalb des P-THREE-Projektes wurde festgestellt, dass bei der Elektronenbestrahlung bei 96%-iger Entfernung von 1,5-NDSA 83% des ursprünglichen Kohlenstoffs mineralisiert worden sind. Bei der Ozonung hingegen waren bei 99%-iger Entfernung von 1,5-NDSA, für die eine Ozonzehrung von 55 mg/L eingesetzt wurde, lediglich 65% des ursprünglichen Kohlenstoffs mineralisiert (Gehring et al., 2006). Es schien bei der Ozonung eine Verlangsamung des Prozesses bei fortdauernder Ozonung zu geben, die bei der Elektronenbestrahlung nicht beobachtet wurde (Gehring et al., 2006). Ein Erklärungsansatz hierfür könnte sein, dass bei der Elektronenbestrahlung rechnerisch eine deutlich höhere OH-Radikal-Menge beim oben beschriebenen Entfernungsgrad entsteht als beim entsprechenden Entfernungsgrad bei der Ozonung (Gehring et al., 2006). Bei der Ozonung bei pH 7,5 würde folglich der Beitrag der OH-Radikale zur Mineralisierung von 1,5-NDSA vergleichbar geringer sein als bei der Elektronenbestrahlung, und somit die direkte Reaktion mit Ozon hier eine größere Rolle spielt. Die Reaktion der Intermediate mit Ozon dürfte langsamer vonstatten gehen als die Reaktion der 1,5-NDSA mit Ozon. Die Elektronenbestrahlung als Einzelverfahren wurde deswegen dort als effektives Oxidationsverfahren eingestuft (Gehring et al., 2006).

Die Elektronenbestrahlung wurde weiterhin an einem Realabwasser aus Spanien getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Konzentrationen an Naphthalinsulfonsäuren und BTSA in Realabwasser vor und nach Behandlung mit Elektronenbestrahlung und Ozon

Behandlung mit Elektronenbestrahlung und Ozon				
P3	Vor Behandlung	Verfahren		
		Elektronenbestrahlung		Ozonung
		2 kGy	5 kGy	
	Konzentration [ng/L]			
2,6-NDSA	723	41	< 10	317
1,5-NDSA	528	28	< 10	256
2,7-NDSA	1743	58	< 10	763
1,6-NDSA	3711	124	< 10	1855
1,3-NDSA	520	7	< 10	208
1,7-NDSA	3264	82	< 10	1511
Σ NDSA	10488	340		4912
1-NSA	1620	27	< 10	317
2-NSA	2749	65	17	386
Σ NSA	4369	92	19	703
BTSA	358	58	20	189

Mit einer Elektronenbestrahlungsdosis von 2 kGy können die meisten Konzentrationen der hier untersuchten P3 um 1 bis 2 Größenordnungen reduziert werden, bei 5 kGy sind keine NDSA mehr detektierbar. NSA- und BTSA-Konzentrationen sind im Bereich der Nachweisgrenzen. Die Ozonung mit einer Dosis von 22 mg/L bewirkte nur eine Reduzierung um etwas Faktor 2. Die von Projektpartner gemessenen Alkylphenolethoxylate (APEOs) werden auch mit Ozonung um fast zwei Größenordnungen entfernt (Gehring et al., 2006).

In einer früheren Arbeit zeigten Gehring et al. außerdem, dass eine Elektronenstrahlungsdosis von 1-2 kGy ausreichend ist, um östrogene Aktivität, die in Kommunalabwasser gefunden werden kann, zu eliminieren (Gehring et al., 2004). Zusätzlich werden auch fäkale Coliforme um einige Größenordnungen reduziert. Die Elektronenbestrahlung kann also ebenso wie die Ozonung zur Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen genutzt werden. P3, die mit biologischer Behandlung nur graduell entfernt werden können, können mit oxidativen Verfahren vollständig eliminiert werden.

7 Zusammenfassende Diskussion

Polare persistente Stoffe spielen in der aquatischen Umwelt eine zunehmend bedeutende Rolle. Aufgrund ihrer Polariät sind sie im Wasserkreislauf sehr mobil. Sind sie zudem biologisch nicht oder nur schwer abbaubar, können sie nach der Freisetzung durch Kläranlagen über die Vorfluter schließlich bis in zur Trinkwasserproduktion genutztes Rohwasser gelangen. Drei Substanzgruppen wurden in dieser Arbeit untersucht: Naphthalinsulfonate, Benzothiazole und Benzotriazole. In der aquatischen Umwelt zählen sie zu den am weitesten verbreiteten Stoffgruppen, wie sich auch bei zwei Monitoringkampagnen, die im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden, herausstellte. Für Naphthalinsulfonate und Benzothiazole existierten bereits Bestimmungsmethoden mittels Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie, hier stand die Anwendung der bereits validierten Methoden im Vordergrund. Für die Benzotriazole hingegen wurde eine neue Methode entwickelt.

7.1 Benzotriazole

Die Benzotriazole wurden zunächst in die bestehende Benzothiazol-Analytik integriert. Während der zwei Monitoringkampagnen stellte sich heraus, dass Benzotriazole in zu anderen Stoffgruppen vergleichbar hohen Konzentrationen in europäischen Kläranlagenzuläufen vorhanden sind. Zudem zeigten die untersuchten Abläufe der Kläranlagen nur geringfügig niedrigere Konzentrationen, woraus eine schlechte biologische Abbaubarkeit abgeleitet werden kann. Nach EDTA und SPC waren sie die in der dritthöchsten Mediankonzentration (2,9 µg/L) im Kläranlagenablauf vorkommende Stoffgruppe. Da zudem aus der Literatur Hinweise zu entnehmen waren, dass bei den dieser Stoffgruppe zugehörigen zwei Isomeren des Tolyltriazols ähnliche Unterschiede in der biologischen Abbaubarkeit vorherrschen wie bei den Naphthalinsulfonaten, wurde eine LC-MS-Methode entwickelt, die eine getrennte Bestimmung der Isomeren ermöglichte. Diese Methode ist empfindlich genug, um Benzotriazole in allen untersuchten Abwasser- sowie den meisten Oberflächenwasserproben mittels Direktinjektion ohne vorherige Anreicherung der Probe zu bestimmen. Eine Anreicherungs-methode mittels Festphasenextraktion ermöglichte darüber hinaus, Benzotriazole mit einer Quantifizierungsgrenze von 10 ng/L in Grund- und Oberflächenwasserproben zu bestimmen, deren Gehalte unter den mittels Direktinjektion erfassbaren 200 ng/L lagen.

Die neu entwickelte Methode ermöglichte weiterhin die Analyse eines Laborabbaubversuches, in dem das unterschiedliche Verhalten der TTri-Isomere untersucht werden sollte. Es stellte sich hierbei heraus, dass 5-TTri vollständig mineralisierbar ist, wohingegen 4-TTri nur unter bestimmten Bedingungen dem biologischen Abbau zugänglich ist. BTri wurde im Gegensatz zur CAS-Behandlung im Laborabbaubversuch überhaupt nicht abgebaut, weshalb hier ein kometabolischer Abbau vermutet wird. Dies könnte durch einen weiteren Abbaubversuch mit Kosubstraten belegt werden. Während des Abbaubversuches konnten

Intermediate des TTri-Abbaus detektiert werden, die auf einen Abbau durch Monooxygenasen hindeuten. Für die Intermediate konnten mittels massenspektrometrischer Daten Strukturvorschläge erarbeitet werden.

Im Zulauf der in dieser Arbeit über zwei Jahre beprobten Kläranlage wurden durchschnittlich 12 µg/L BTri, 2,1 µg/L 4-TTri und 1,3 µg/L 5-TTri nachgewiesen. BTri wurde durchschnittlich zu 37% eliminiert, 5-TTri zu 11% und 4-TTri überhaupt nicht. Während der Frostperioden im Februar 2005 wurden im Zulauf der Kläranlage einige Frachtspitzen an Tolyltriazolen festgestellt, die vermutlich auf den Gebrauch von Enteisungsmitteln an einem Flughafen, der in diese Kläranlage entwässert, zurückzuführen sind.

7.2 MBR

Ein Hauptziel dieser Arbeit war die Klärung der Frage, ob Membranbioreaktor-Technologie das Potential besitzt, polare schwer biologisch abbaubare Schadstoffe besser abzubauen als die konventionelle Belebtschlammbehandlung, die heute vorwiegend in der kommunalen Abwasserbehandlung eingesetzt wird, um so die Freisetzung dieser Stoffe in die aquatische Umwelt zu verringern.. In Hinblick auf die Entfernung von Spurenstoffen erwies sich die für diese Arbeit eingesetzte MBR-Technologie als vorteilhaft: Viele Spurenstoffe wurden besser biologisch abgebaut, was in einer besseren und auch stabileren Ablaufqualität resultierte. Die Daten von der Anlage im Labormaßstab lassen sich zwar wahrscheinlich nicht gleichwertig auf eine Anlage im Kläranlagenmaßstab übertragen, die potentiellen Vorteile bleiben aber auch im größeren Maßstab die gleichen.

Verschiedene Betriebsweisen des Reaktors brachten keine signifikanten Verbesserungen mit sich. Für die hier untersuchte MBR-Anlage erwies sich eine hydraulische Verweilzeit von 10h und eine Schlammkonzentration von 15-20 g/L als optimal für den Betrieb. Hieraus resultierten Schlammalter zwischen 26 und 102d. Im Vergleich wird die Kläranlage Ruhleben mit einer hydraulischen Verweilzeit (in der biologischen Stufe) von 14h, einer Schlammkonzentration von maximal 5 g/L, und einem Schlammalter von etwa 15d gefahren. Die Ausnutzung der potentiellen Vorteile eines MBR bewirkt also tatsächlich eine Verbesserung der biologischen Behandlung.

Neben der besseren Entfernung von Spurenstoffen bietet die MBR-Technologie noch weitere Vorteile: Durch die Membranfiltration werden Bakterien und teilweise auch Viren (je nach Filtrationsart) entfernt, das behandelte Abwasser ist aus hygienischer Sicht als deutlich besser zu bewerten. Auch die Phosphateliminierung kann in MBR-Anlagen besser sein (Gnirss et al., 2003), wodurch der Eutrophierung der Gewässer entgegengewirkt wird. In vieler Hinsicht sind die beiden letztgenannten Vorteile schlagkräftigere Argument für den Einsatz von MBR, denn die Auswirkungen von Bakterien und Phosphat auf die Umwelt sind stärker oder zumindest schneller wahrnehmbar als die von vielen Spurenstoffen. Trotzdem sollten diese in Hinblick auf das Schließen der Wasserkreisläufe und die steigende Notwendigkeit der partiellen

Wiederverwendung von Abwasser nicht außer Acht gelassen werden. Es muss aber auch angemerkt werden, dass auch mit der Verwendung von MBR-Technologie viele Stoffe die Kläranlage noch im $\mu\text{g/L}$ -Bereich verlassen würden. Biologische Abwasserbehandlung alleine kann diese Aufgabe nicht lösen. Zudem gibt es auch Nachteile, die auch nicht unerwähnt bleiben sollten. Gegen den Einsatz von MBR spricht der hohe Energieverbrauch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mehr Biomasse mit Sauerstoff versorgt werden muss (Cornel et al., 2001), und zudem aufgrund der hohen Biomassekonzentration der Stofftransport erschwert ist. Auch die Investitionskosten für Membranen sind noch hoch, sinken aber zukünftig noch deutlich.

7.3 Oxidation

Zur umfassenderen Entfernung von P3 aus behandeltem kommunalem Abwasser können physikalisch-chemische Prozesse genutzt werden. Ozonung erwies sich als sehr effektiv, was die Entfernung von einigen der in dieser Arbeit untersuchten polaren organischen Schadstoffen betrifft. Mit einer spezifischen Ozonzehrung von $1,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}_0$ ließen sie sich über 99% entfernen. Dies trifft mit der Ausnahme von einigen sehr schwer oxidierbaren Röntgenkontrastmitteln auch auf die meisten anderen polaren organischen Spurenstoffe (Pharmazeutika, östrogene Steroide) zu, die bereits in verschiedenen Projekten untersucht wurden. Die Ozonung bietet weiterhin den Vorteil einer sehr guten Desinfektionswirkung. Nachteilig bei der Ozonung ist die Bildung von Bromat die etwa ab einer spezifischen Ozonzehrung von $0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}_0$ einsetzt (PILOTOX, 2006). Im Gegensatz zu MBR kann Ozonung keine Verbesserung der Phosphatelimination bewirken. Eine Erhöhung der Ökotoxizität durch die Abbauprodukte der Spurenstoffe wurde bislang noch nicht nachgewiesen. Eine weitere Möglichkeit der oxidativen Behandlung ist die Elektronenbestrahlung, einer der so genannten Advanced Oxidation Processes (AOP). Am Beispiel der Naphthalinsulfonate konnte gezeigt werden, dass mit Dosen von 4-5 kGy die meisten Sulfonate bis unterhalb der Nachweisgrenze entfernen lassen, und auch dabei auch keine der bekannten Abbauprodukte nachweisbar waren. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass oxidative Behandlungsmethoden eine effektivere Alternative sind als der MBR, was die Entfernung von P3 aus kommunalem Abwasser betrifft.

Um die Belastung der Oberflächengewässer mit polaren persistenten Schadstoffen zu verbessern und so letztendlich die Trinkwasserversorgung in der Zukunft abzusichern, können die in dieser Arbeit untersuchten Abwasserbehandlungstechniken also hilfreich sein. Hilfreich wäre auch, wenn lediglich die leicht biologisch abbaubaren Vertreter der jeweiligen Stoffgruppe zum Einsatz kommen würden. Im Falle der Benzotriazole könnte dies das 5-Isomer des Tolyltriazols sein, bei den Naphthalinsulfonaten alle einfach sulfonierten Isomere.

LITERATUR

- Arslan-Alaton, I., Eremektar, G., Germirli-Babuna, F., Insel, G., Selcuk, H., Ozerkan, B. and Teksoy, S. (2005): Advanced oxidation of commercial textile biocides in aqueous solution: effects on acute toxicity and biomass inhibition. **Water Sci Technol**, 52 (10-11), 309-316.
- ATV (1997): ATV-Handbuch Biologische und Weitergehende Abwasserreinigung, 4. Auflage, Ernst & Sohn.
- Bahr, C., Ernst, M., Reemtsma, T., Heinzmann, B., Luck, F. and Jekel, M. (2005): Pilot scale ozonation of treated municipal effluent for removal of pharmaceutical compounds and pathogens - The Berlin study, IOA 17th World Ozone Congress, Strasbourg.
- Becker, M. (2005): Deutsche koksen ungeahnte Mengen. **SpiegelOnline**, 09.11.05
- Ben Aim, R. M. and Semmens, M. J. (2002): Membrane bioreactors for wastewater treatment: a success story. **Water Sci Technol**, 47 (1), 1-5.
- Bernhard, M., Mueller, J., Knepper, T.P. (2006): Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment, **Water Res**, 40, 3419-3428
- Bosma, T., Harms, H. and Zehnder, A. (2001): Biodegradation of Xenobiotics in Environment and Technosphere. In: **The Handbook of Environmental Chemistry - Biodegradation and Persistence**; B. (Ed.) Beek, Springer Verlag, Berlin, Vol.2: , 163-202.
- Brilon, C., Beckmann, W., Hellwig, M. and Knackmuss, H.-J. (1981b): Enrichment and isolation of naphthalene sulfonic acid utilizing *Pseudomonas*. **Applied and Environmental Microbiology**, 42 (1), 39-43.
- Brilon, C., Beckmann, W. and Knackmuss, H.-J. (1981a): Catabolism of naphthalene sulfonic acids by *Pseudomonas* sp A3 and *Pseudomonas* sp C22. **Applied and Environmental Microbiology**, 42 (1), 44-55.
- Calderara, V., Jekel, M. and Zaror, C. (2001): Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions. **Water Sci Technol**, 44 (5), 7-13.
- Callender, T. M. and Davis, L. C. (2002): Nitrification inhibition using benzotriazoles. **Journal of Hazardous Substance research**, 4 (2), 1-16.

- Cancilla, D. A., Baird, J. C., Geis, S. W. and Corsi, S. R. **(2003a)**: Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Environ Toxicol Chem**, 22 (1), 134-140.
- Cancilla, D. A., Baird, J. C. and Rosa, R. **(2003b)**: Detection of aircraft deicing additives in groundwater and soil samples from Fairchild Air Force Base, a small to moderate user of deicing fluids. **Bull Environ Contam Tox**, 70 (5), 868-875.
- Cancilla, D. A., Martinez, J. and Van Aggelen, G. C. **(1998)**: Detection of aircraft deicing/antiicing fluid additives in a perched water monitoring well at an international airport. **Environ Sci Technol**, 32 (23), 3834-3835.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. and Kroiss, H. **(2005)**: The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. **Water Res**, 39 (1), 97-106.
- Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M. and Kreuzinger, N. **(2004)**: Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. **Water Sci Technol**, 50 (5), 29-36.
- Commission of the European Communities **(2004)**: Report on the implementation of Council Directive 91/271/EEC concerning urban wastewater treatment. **COM 248. Brussels, 23.04.04**, 109.
- Cordy, G. E., Duran, N. L., Bouwer, H., Rice, R. C., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., Barber, L. B. and Kolpin, D. W. **(2004)**: Do pharmaceuticals, pathogens, and other organic waste water compounds persist when waste water is used for recharge? **Ground Water Monit Res**, 24 (2), 58-69.
- Cornel, P., Wagner, M. and Krause, S. **(2001)**: Sauerstoffeintrag in großtechnischen Membranbelebungsanlagen. In: **Neues zur Belüftungstechnik - Probleme, Lösungsmöglichkeiten, Entwicklungen**; Schriftenreihe WAR 64. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 109-127.
- Cornell, J. S., Pillard, D. A. and Hernandez, M. T. **(2000)**: Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. **Environ Toxicol Chem**, 19 (6), 1465-1472.
- De Wever, H., Van Roy, S., Dotremont, C., Muller, J. and Knepper, T. **(2004)**: Comparison of linear alkylbenzene sulfonates removal in conventional activated sludge systems and membrane bioreactors. **Water Sci Technol**, 50 (5), 219-225.

- De Wever, H., Van Roy, S., Vereecken, J., Dotremont, C., Diels, L., Mueller, J., Knepper, T., Weiss, S. and Reemtsma, T. (2004): Removal of selected micropollutants in membrane bioreactors, European Symposium on Environmental Biotechnology, Dewros.
- De Wever, H., Weiss, S., Reemtsma, T., Vereecken, J., Müller, J., Knepper, T., Rörden, O., Gonzalez, S., Barcelo, D. and Hernando, M. D. (2007): Comparison of sulphonated micropollutants, diclofenac and EDTA removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. **Water Res**, 41, 935-945.
- DIN 2000 (2000): Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen.
- Entscheidung der Europäischen Kommission 2002/657/EG (2002): **Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften**, L 221/8
- Gehring, P. and Eschweiler, H. (1996): The use of radiation-induced advanced oxidation for water reclamation. **Water Sci Technol**, 34 343 - 349.
- Gehring, P., Eschweiler, H. and Han, B. (2004): High Energy Electrons for Reclamation of Effluents from Wastewater Treatment Plants, World Water Congress, Marrakech.
- Gehring, P., Eschweiler, H., Weiss, S. and Reemtsma, T. (2006): Decomposition of aqueous naphthalene-1,5-disulfonic acid by means of oxidation processes. **Ozone: Sci & Eng**, 28(6), 437-443.
- Giger, W., Schaffner, C. and Kohler, H.-P. E. (2006): Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. **Environ Sci Technol**, 40 (23), 7186-7192
- Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Meyer, M. T. and Kryak, D. D. (2005): Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. **Environ Sci Technol**, 39 (14), 5157-5169.
- Gnirss, R., Lesjean, B., Adam, C. and Buisson, H. (2003): Cost effective and advanced phosphorus removal in membrane bioreactors for a decentralised wastewater technology. **Water Sci Technol**, 47 (12), 133-139.
- Gruden, C. L., Dow, S. M. and Hernandez, M. T. (2001): Fate and toxicity of aircraft deicing fluid additives through anaerobic digestion. **Water Environ Res**, 73 (1), 72-79.

- Grünheid, S., Amy, G. and Jekel, M. **(2005)**: Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. **Water Res**, 39 (14), 3219-3228.
- Günder, B. **(1999)**: Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung, Kommissionsverlag R. Oldenbourg.
- Han, B., Kim, J., Kim, Y., Choi, J. S., Makarov, I. E. and Ponomarev, A. V. **(2005)**: Electron beam treatment of textile dyeing wastewater: operation of pilot plant and industrial plant construction. **Water Sci Technol**, 52 (10-11), 317-324.
- Hart, D. S., Davis, L. C., Erickson, L. E. and Callender, T. M. **(2004)**: Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. **Microchem J**, 77 (1), 9-17.
- Hem, L. J., Hartnik, T., Roseth, R. and Breedyleld, G. D. **(2003)**: Photochemical degradation of benzotriazole. **J Environ Sci Heal A**, 38 (3), 471-481.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mc Ardell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A. and von Gunten, U. **(2005)**: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. **Environ Sci Technol**, 39 (11), 4290-4299.
- ISO 7827 (1995) Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds-method by analysis of dissolved organic carbon.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Ternes, T. and Siegrist, H. **(2005)**: Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Res**, 39 (14), 3139-3152.
- Kertesz, M. A. **(1999)**: Riding the sulfur cycle - metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram negative bacteria. **FEMS Microbiol Rev**, 15 195-215.
- Kimura, K., Hara, H. and Watanabe, Y. **(2005)**: Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, 178 (1-3), 135-140.
- Kloepfer, A. **(2005)**: Analyse von Benzothiazolen und Untersuchungen zu deren Auftreten und mikrobiellem Abbau in aquatischen Proben, Dissertation Technische Universität Berlin.
- Kloepfer, A., Gnirss, R., Jekel, M. and Reemtsma, T. **(2004)**: Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. **Water Sci Technol**, 50 (5), 203-208.

- Kloepfer, A., Jekel, M. and Reemtsma, T. (2004): Determination of benzothiazoles from complex aqueous samples by liquid chromatography-mass spectrometry following solid-phase extraction. **J Chromatogr A**, 1058 (1-2), 81-88.
- Kloepfer, A., Jekel, M. and Reemtsma, T. (2005): Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. **Environ Sci Technol**, 39 (10), 3792-3798.
- Kloepfer, A., Quintana, J. B. and Reemtsma, T. (2005): Operational options to reduce matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry analysis of aqueous environmental samples. **J Chromatogr A**, 1067 (1-2), 153-160.
- Knepper, T. P. (2003): Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. **Trac-Trend Anal Chem**, 22 (10), 708-724.
- Knepper, T. P., Werner, A. and Bogenschütz, G. (2005): Determination of synthetic chelating agents in surface and waste water by ion chromatography-mass spectrometry. **J Chromatogr A**, 1085 (2), 240-246.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. and Buxton, H. T. (2002): Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environ Sci Technol**, 36 (6), 1202-1211.
- Krauth, K. and Günder, B. (1997): Belebungsverfahren ohne Nachklärung. In: **Einsatz von Membranen in der Abwassertechnik**; Kommisionsverlag R. Oldenbourg, 29-44.
- Literathy, P. and Lazlo, F. (1999): Micropollutants in the Danube river basin. **Wat Sci Tech**, 40 (10), 17-26.
- Löwer, C. (2004): Medikamentencocktail im Trinkwasser. **SpiegelOnline**, 26.08.2004
- Metcalf, C. D., Koenig, B. G., Bennie, D. T., Servos, M., Ternes, T. A. and Hirsch, R. (2003): Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. **Environ Toxicol Chem**, 22 (12), 2872-2880.
- Ort, C., Schaffner, C., Giger, W. and Gujer, W. (2005): Modeling stochastic load variations in sewer systems. **Water Sci Technol**, 52 (5), 113-122.
- Paxeus, N. (2004): Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan

- in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. **Water Sci Technol**, 50 (5), 253-260.
- Pedersen, J. A., Yeager, M. A. and Suffet, I. H. (2003): Xenobiotic organic compounds in runoff from fields irrigated with treated wastewater. **J Agr Food Chem**, 51 (5), 1360-1372.
- Pillard, D. A., Cornell, J. S., Dufresne, D. L. and Hernandez, M. T. (2001): Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species. **Water Res**, 35 (2), 557-560.
- PILOTOX-Abschlussbericht (2006): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion.
- Quintana, J. B., Weiss, S. and Reemtsma, T. (2005): Pathway's and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Res**, 39 (12), 2654-2664.
- Reemtsma, T. (2000): Determination of 2-substituted benzothiazoles of industrial use from water by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Rapid Commun Mass Spectrom**, 14 (17), 1612-1618.
- Reemtsma, T. (2003): Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants. **J Chromatogr A**, 1000 (1-2), 477-501.
- Reemtsma, T. and Jakobs, J. (2001): Concerted chemical and microbial degradation of sulfophthalimides formed from sulfophthalocyanine dyes by white-rot fungi. **Environ Sci Technol**, 35 (23), 4655-4659.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzalez, S., Ventura, F. and Knepper, T. (2006): Polar persistent pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. **Environ Sci Technol**, 40 (17), 5451-5458.
- Reemtsma, T., Zywicki, B., Stueber, M., Klopfer, A. and Jekel, M. (2002): Removal of sulfur-organic polar micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. **Environ Sci Technol**, 36 (5), 1102-1106.
- Rivera-Utrilla, F. J., Sanchez-Polo, M. and Zaror, C. A. (2002): Degradation of naphthalenesulfonic acids by oxidation with ozone in aqueous phase. **Phys Chem Chem Phys**, 4 1129-1134.

- Rosenberger, S., Kruger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. and Kraume, M. (2002): Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. **Water Res**, 36 (2), 413-420.
- Rosenberger, S., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. and Kraume, M. (2000): Operation of different membrane bioreactors: experimental results and physiological state of the micro-organisms. **Water Sci Technol**, 41 (10-11), 269-277.
- Santos, L. S., Padilha, M. C., Neto, F. R. D., Pereira, A. D., Menegatti, R., Fraga, C. A. M., Barreiro, E. J. and Eberlin, M. N. (2005): Electrospray ionization mass and tandem mass spectra of a series of N-pyrazolylmethyl and N-triazolylmethyl N-phenylpiperazines: new dopaminergic ligands with potential antipsychotic properties. **J Mass Spectrom**, 40 (6), 815-820.
- Schumacher, J. (2005): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe, Doktorarbeit Technische Universität Berlin.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M. (2003): Environmental Organic Chemistry, Second Edition, John Wiley & Sons Inc.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B. and Brindle, K. (2000): Membrane bioreactors in wastewater treatment. IWA Publishing
- Storm, T. (2002): Untersuchungen zum Stoffverhalten in Industrieabwasser und aquatischer Umwelt mit HPLC-MS, Dissertation Technische Universität Berlin.
- Storm, T., Reemtsma, T. and Jekel, M. (1999): Use of volatile amines as ion-pairing agents for the high-performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of aromatic sulfonates in industrial wastewater. **J Chromatogr A**, 854 (1-2), 175-185.
- Stüber, M. (2005): Vorkommen und Verhalten von Naphthalinsulfonaten in der biologischen Abwasserbehandlung, Doktorarbeit Technische Universität Berlin.
- Stüber, M. and Reemtsma, T. (2004): Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS. **Anal Bioanal Chem**, 378 (4), 910-916.
- Sun, D. D., Zeng, J. L. and Tay, J. H. (2003): A submerged tubular ceramic membrane bioreactor for high strength wastewater treatment. **Water Sci Technol**, 47 (1), 105-111.
- Taxe-Wuersch, A., De Alencastro, L. F., Grandjean, D. and Tarradellas, J. (2005): Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. **Water Res**, 39 (9), 1761-1772.

- Ternes, T. A. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Res**, 32 (11), 3245-3260.
- Ternes, T. A. and Hirsch, R. (2000): Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. **Environ Sci Technol**, 34 (13), 2741-2748.
- Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Res**, 37 (8), 1976-1982.
- TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. **Bundesgesetzblatt**, Teil I Nr. 24, 21.5.2001
- Visvanathan, C., Ben Aim, R. and Parameshwaran, K. (2000): Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. **Crit Rev Env Sci Tec**, 30 (1), 1-48.
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C. and Giger, W. (2006): Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the River Glatt, Switzerland. **Environ Sci Poll Res**, 13 (5), 333-341
- Weiss, S., Jakobs, J. and Reemtsma, T. (2006): Discharge of Three Benzotriazole Corrosion Inhibitors with Municipal Wastewater and Improvements by Membrane Bioreactor Treatment and Ozonation. **Environ Sci Technol**, 40 (23), 7193-7199.
- Weiss, S. and Reemtsma, T. (2005): Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry. **Anal Chem**, 77 (22), 7415-7420.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. and Wert, E. (2005): Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environ Sci Technol**, 39 (17), 6649-6663.
- Wintgens, T., Gallenkernper, M. and Melin, T. (2004): Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. **Water Sci Technol**, 50 (5), 1-8.
- Witzig, R., Manz, W., Rosenberger, S., Kruger, U., Kraume, M. and Szewzyk, U. (2002): Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. **Water Res**, 36 (2), 394-402.

- Wolf, C., Storm, T., Lange, F. T., Reemtsma, T., Brauch, H.-J., Eberle, S. H. and Jekel, M. **(2000)**: Analysis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates by Ion-Pair Chromatography and Their Quantitative Determination from Aqueous Environmental Samples **Anal Chem**, 72 (21), 5466-5472.
- Wolff, R. **(2005)**: Mit Infrarot gegen vereiste Flugzeuge. **Die Tageszeitung**, 05./06.11.2005
- Zuehlke, S. **(2004)**: Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung, Doktorarbeit Technische Universität Berlin.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Verhalten von polaren Stoffen im Wasserkreislauf	1
Abbildung 2: Flugzeugenteisung	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer konventionellen Belebungsanlage (Günder, 1999)	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung von MBR mit externer (a) und interner (b) Anordnung (Günder, 1999)	11
Abbildung 5: MBR-Anlage ohne Schlamm und im Betrieb mit Probennehmer	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung der MBR-Anlage	19
Abbildung 7: Zulaufinstallation mit Vorlagefass und Schlauchpumpe	20
Abbildung 8: Beprobungsstandorte des Monitorings (● beprobte Kläranlagen Δ beprobte Oberflächengewässer)	23
Abbildung 9: Standardchromatogramme der Gradientenmethode (a) und der isokratischen Methode (b)	29
Abbildung 10: Produktionenspektren von m/z 120 bei Kollisionsenergien von 16, 20 und 25 eV	30
Abbildung 11: Produktionenmassenspektren der Molekülkationen durch LC-ESI-MS im positiven Modus mit Kollisionsenergien von 15 und 30 eV (links 5-TTri. rechts 4- TTri)	30
Abbildung 12: Fragmentationswege der Molekülkationen der Benzotriazole, sowie Vorschläge für Produktionenstrukturen	31
Abbildung 13: (a) Matrixeffekte in direkt injizierten Proben von Oberflächenwasser, KA-Abläufen und -zuläufen. (b) mittlere Wiederfindungsraten auf zwei Dotierungslevels (10, 50 ng/L) durch SPE in verschiedenen Probenarten (PW, deionisiertes Wasser; UF, Uferfiltrat; GW, Grundwasser, n=4). (c) Matrixeffekte von SPE-Extrakten aus UF und GW	33
Abbildung 14: UV-Spektren von 4 und 5-TTri (a) sowie DAD- und MRM-TIC- Chromatogramme des Isomerengemisches (b)	35
Abbildung 15: Chromatogramme von Benzotriazolen in einem Kläranlagenzulauf (a), - ablauf (b), Oberflächenwasser (c), Extrakt eines Uferfiltrats (d)	36
Abbildung 16: Verhalten von 5-TTri im Abbauversuch	38
Abbildung 17: Verhalten des technischen Isomerengemisches im Abbauversuch	39

Abbildung 18: TIC- und SIC-Chromatogramme von Tag 10 des Ansatzes a) 5-TTri, b) technisches Isomerengemisch.....	40
Abbildung 19: Tochterionenspektren des Ions mit m/z 150 bei verschiedenen Kollisionsenergien	41
Abbildung 20: vorgeschlagene Struktur und Fragmentationsweg von m/z 150	42
Abbildung 21: Tochterionenspektren des Ions mit m/z 164 bei verschiedenen Kollisionsenergien	42
Abbildung 22: Mögliche Strukturen für das Mutterion mit m/z 164	43
Abbildung 23: vorgeschlagener Fragmentationsweg für Möglichkeit a)	43
Abbildung 24: vorgeschlagener Fragmentationsweg für Möglichkeit b).....	44
Abbildung 25: Summe der Konzentrationen von Naphthalin-Monosulfonaten (2 Isomere) im Monitoring im Jahr 2003	46
Abbildung 26: Summe der Konzentrationen von sechs NDSA-Isomeren im Monitoring	48
Abbildung 27: Konzentration von Benzothiazolen im Monitoring	49
Abbildung 28: Summe der Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring	50
Abbildung 29: Median, 25 und 75 Perzentilkonzentrationen von polaren Substanzklassen im Monitoring in Kläranlagenabläufen (a) und Oberflächengewässern (b); Abbildung aus (Reemtsma et al., 2006).....	51
Abbildung 30: Beprobung von Oberflächengewässern in der Region Berlin.	52
Abbildung 31: Benzotriazol-Konzentrationen in der Uferfiltration	54
Abbildung 32: Ausschnitt des c/c_0 -Verlaufs von 1,6-NDSA	57
Abbildung 33: Ausschnitt aus c/c_0 -verlauf von 1,7-NDSA	57
Abbildung 34: Ausschnitt des c/c_0 -Verlaufs von 1,3-NDSA	58
Abbildung 35: Konzentrationsverlauf von BTSA in Zulauf, CAS- und MBR-Ablauf..	60
Abbildung 36: Schlammkonzentration während der Betriebsdauer des MBR.....	61
Abbildung 37: Temperatur und pH-Wert im MBR während der gesamten Betriebsdauer	62
Abbildung 38: DOC-Konzentrationen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf.....	63
Abbildung 39: Konzentrationsverlauf von 2-NSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf.	66
Abbildung 40: Konzentrationsverlauf von 1,6-NDSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf	67
Abbildung 41: Konzentrationsverlauf von 1,3-NDSA in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf	68

Abbildung 42: Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf; die Boxen repräsentieren die 25-75%-Perzentile, die „Schnurrhaare“ die Extremwerte	69
Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der BTSA-Konzentrationen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf.....	70
Abbildung 44: Konzentrationsverlauf von OHBT in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf..	72
Abbildung 45: Konzentrationsverlauf von BTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf	73
Abbildung 46: Konzentrationsverlauf von 4-TTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf..	75
Abbildung 47: Konzentrationsverlauf von 5-TTri in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf..	76
Abbildung 48: Konzentrationen von Benzotriazolen in Zulauf, MBR- und CAS-Ablauf	77
Abbildung 49: Strukturen von TTri, SPI und NDSA mit unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit	78
Abbildung 50: Frachten von Benzotriazolen im Zulauf der Kläranlage Ruhleben und Mindesttemperatur während dieser Zeit.....	79
Abbildung 51: Mittlere Benzotriazolkonzentrationen in drei P-THREE-MBR-Anlagen und den entsprechenden CAS-Anlagen.....	80
Abbildung 52: Vergleich von CAS- und MBR-Eliminationsdaten aus P-THREE und anderen MBR-Projekten.....	81
Abbildung 53: Mittlere c/c_0 -Werte von Benzotriazolen bei unterschiedlichen HRT	83
Abbildung 54: Mittlere c/c_0 -Werte von BTSA und der Summe der NDSA (6 Isomere) bei unterschiedlichen HRT	84
Abbildung 55: c/c_0 -Werte von Benzotriazolen bei unterschiedlicher SRT.....	85
Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf von Schlammkonzentration und BTSA Elimination.	87
Abbildung 57: Schlammbelastung und BTSA-Elimination während des MBR-Betriebs,*CSB für die Berechnung der Schlammbelastung aus dem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis berechnet.....	88
Abbildung 58: BTri-Elimination und Schlammbelastung während des MBR-Betriebs,*CSB für die Berechnung der Schlammbelastung aus dem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis berechnet.....	89
Abbildung 59: Konzentrationen der 26 in höchsten Konzentrationen vorkommenden Einzelsubstanzen im Ablauf von 3 Kläranlagen; gezeigt werden 25, 50 und 75 Perzentil (n = Anzahl der analysierten Proben) (Reemtsma et al., 2006)	91

Abbildung 60: Entfernungsraten in Prozent von 29 Einzelsubstanzen in drei Kläranlagen. Statistisch signifikante Entfernungen (paarweiser T-Test, $p < 0,05$) sind mit Sternchen gekennzeichnet; n = Anzahl der Proben; für MBT und BayAcid beziehen sich die Entfernungsraten auf die Summe der Substanz und ihres Vorläufers (Reemtsma et al., 2006)	92
Abbildung 61: WCSI der 29 Einzelsubstanzen (Reemtsma et al., 2006)	93
Abbildung 62: Durchschnittliche Oberflächenwasserkonzentrationen gegen WCSI ; Substanzen in abnehmender Reihenfolge des WCSI: SPC, TTri, Carbamazepin, BTSA, BTri, 2,7-NDSA, 1,6-NDSA, 1,5-NDSA, MTBT, 1,3-NDSA, OHBT, 2,6-NDSA, 2-NSA, ABT (Reemtsma et al., 2006)	94
Abbildung 63: Ozonung von Benzotriazolen und BTSA	96
Abbildung 64: Ozonung von Benzotriazolen und BTSA ohne (a) und mit (b) Ultrafiltration	97
Abbildung 65: Scan-Chromatogramme der ozonierten (a) und mit Elektronenbestrahlung (b) behandelten Probe	98
Abbildung 66: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei Ozonung	100
Abbildung 67: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei der Elektronenbestrahlung	100
Abbildung 68: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten in Kläranlagenablauf (a) Ozonung von sekundärem Ablauf (b) Ozonung von tertiärem Ablauf	101
Abbildung 69: Konzentrationsverlauf von 1,5-NDSA und Abbauprodukten bei der Elektronenbestrahlung von sekundärem Kläranlagenablauf	102

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Beispielstrukturen von Naphthalinsulfonaten	3
Tabelle 2: Strukturen von im kommunalen Abwasser nachgewiesenen Benzothiazolen	4
Tabelle 3: Strukturen und Bezeichnungen der untersuchten Benzotriazole	5
Tabelle 4: Betriebsführungsparameter der MBR-Anlage	21
Tabelle 5: Übersicht über die Entnahme von Überschussschlamm	22
Tabelle 6: Chromatographische und massenspektrometrische Parameter und IDL für die Bestimmung von Benzotriazolen und Benzothiazolen mittels LC-ESI-MS/MS im positiven Ionisierungsmodus (1) RT=Retentionszeit bei Gradienten/isokratischer Elution, 2) CV=cone voltage, 3) siehe Abbildung 12, 4) CE=collision energy, 5) siehe (Kloepfer et al., 2004)).....	32
Tabelle 7: Benzotriazol-Gehalte in verschiedenen Produkten (n.n. = nicht nachweisbar)	37
Tabelle 8: Konzentrationen von Benzotriazolen in Oberflächengewässern der Region Berlin.....	53
Tabelle 9: Mittlere Konzentrationen und Eliminationen von Naphthalinsulfonaten in Labor-Versuchen (n = 55); Sternchen zeigen statistisch signifikante Unterschiede in den Ergebnissen an (gepaarter T-Test, $p < 0,05$)	59
Tabelle 10: DOC-Ablaufkonzentrationen und -Eliminationen in verschiedenen MBR-Betriebsphasen	64
Tabelle 11: CSB-Ablaufkonzentrationen und -Eliminationen in den verschiedenen MBR-Betriebsphasen	65
Tabelle 12: Durchschnittskonzentrationen und -eliminationen sowie statistische Signifikanz (gepaarter T-Test, $p < 0,05$) der Unterschiede in MBR- und CAS-Behandlung (N=23).....	69
Tabelle 13: Mittlere Konzentrationen und Entfernungsraten in MBR- und CAS-Behandlung.....	72
Tabelle 14: Vergleich der BTri-Ablaufkonzentrationen während des gesamten parallelen Beprobungszeitraums, sowie während Sommer (14.06.04-08.09.04; 12.06.05-06.09.05)- und Winterperiode (13.09.04-18.05.05)	74
Tabelle 15: Mittlere Konzentrationen und Entfernungsraten von Benzotriazolen sowie Signifikanz der Unterschiede (gepaarter T-Test, $p < 0,05$) in MBR- und CAS-Behandlung.....	76

Tabelle 16: Prozentuale Entfernung von Benzotriazolen in drei P-THREE-MBR-Anlagen und den entsprechenden CAS-Anlagen.....	81
Tabelle 17: 2-seitige Signifikanzen des T-Tests für die Mittelwertgleichheit bei unterschiedlichen HRT (T-Test bei unabhängigen Stichproben, $p < 0,05$).....	84
Tabelle 18: 2-seitige Signifikanzen des T-Tests für die Mittelwertgleichheit bei unterschiedlichen SRT (T-Test bei unabhängigen Stichproben, $p < 0,05$).....	86
Tabelle 19: Abbauprodukte der Ozonung von 1,5-NDSA (Storm, 2002).....	99
Tabelle 20: Konzentrationen an Naphthalinsulfonsäuren und BTSA in Realabwasser vor und nach Behandlung mit Elektronenbestrahlung und Ozon	103
Tabelle 21: SPE-Programm für die Anreicherung von Naphthalinsulfonaten	125
Tabelle 22: SPE-Programm zur Anreicherung von Benzothiazolen und Benzotriazolen	126
Tabelle 23: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Naphthalinsulfonaten	130
Tabelle 24: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Benzothiazolen und Benzotriazolen im positiven Modus	130
Tabelle 25: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Benzothiazolen im negativen Modus.....	131
Tabelle 26: Charakteristika der im Monitoring untersuchten Kläranlagen	132
Tabelle 27: Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten im Monitoring Februar 2003	133
Tabelle 28: Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten im Monitoring Mai 2003	133
Tabelle 29: Benzothiazol- und Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring Februar 2003	135
Tabelle 30: Benzothiazol und Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring Mai 2003	135
Tabelle 31: HRT und zudosierte Sulfonat-Konzentrationen in den Labor-Versuchen.	137
Tabelle 32: 2,6-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	138
Tabelle 33: 1,5-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	139
Tabelle 34: 2,7-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	140
Tabelle 35: 1,6-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	141
Tabelle 36: 1,3-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	142
Tabelle 37: 1,7-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	143
Tabelle 38: 1-NSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	144
Tabelle 39: 2-NSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	145
Tabelle 40: BTSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen	146

Tabelle 41: DOC-Werte in Ruhleben.....	147
Tabelle 42: 1-NSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen-Versuchen	149
Tabelle 43: 2-NSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen-Versuchen	150
Tabelle 44: 2,6-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	151
Tabelle 45: 1,5-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	152
Tabelle 46: 2,7-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	153
Tabelle 47: 1,6-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	154
Tabelle 48: 1,3-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	155
Tabelle 49: 1,7-NDSA-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen - Versuchen.....	156
Tabelle 50: BTSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	157
Tabelle 51: OHBT-Konzentrationen und-Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	158
Tabelle 52:BT-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen ..	158
Tabelle 53: MTBT-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	158
Tabelle 54: BTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	159
Tabelle 55: TTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	160
Tabelle 56: 4-TTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	161
Tabelle 57: 5-TTri-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen	162
Tabelle 58: Mittlere Konzentrationen und Eliminationen in drei P-THREE-MBR- Anlagen an verschiedenen Standorten und den entsprechenden CAS-Anlagen	163

Tabelle 59: Prozentuale Entfernung von P3 in MBR und CAS	164
Tabelle 60: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 01.03.05	165
Tabelle 61: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 07.06.05	165
Tabelle 62: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 10.05.05	165

ANHANG

I Spurenstoffanalytik

I.1 Chemikalien

I.1.1 Standards

Substanz	Firma/Person	Standort
Naphthalinsulfonate		
2,6-Naphthalindisulfonat (80%)	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
1,5-Naphthalindisulfonat (85%)	FLUKA	Taufkirchen
2,7-Naphthalindisulfonat (95%)	TCI CHEMOS	Regenstauf
1,6-Naphthalindisulfonat (66%)	F.T. Lange	TZW Karlsruhe
1,3-Naphthalindisulfonat (95%)	M. Holčápek	Universität Pardubice
1,7-Naphthalindisulfonat (70%)	F.T. Lange	TZW Karlsruhe
1-Naphthalinsulfonat (75%)	FLUKA	Taufkirchen
2-Naphthalinsulfonat (95%)	MERCK	Darmstadt
Benzothiazole		
2-Amino-benzothiazol (98%)	FLUKA	Buchs, Schweiz
Benzothiazol (96%)	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
2-Mercaptobenzothiazol (p.a.)	MERCK	Darmstadt
2-Benzothiazolsulfonsäure	H. De Wever	VITO, Mol
2-Hydroxybenzothiazol (98%)	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
2-Methylthiobenzothiazol (pure)	FERAK	Berlin
Benzothiazol-6-carbonsäure (IS, 96%)	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
Benzotriazole		
1H-Benzotriazol	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
5-Methyl-Benzotriazol	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen
Isomerengemisch 4- und 5-Methyl-Benzotriazol	vertraulich	
5,6-Dimethyl-Benzotriazol	SIGMA-ALDRICH	Taufkirchen

I.1.1 Lösungsmittel und andere Reagenzien

Reinstwasser wurde mittels einer Aufbereitungsanlage Typ ELGA Maxima HPLC Ultra Pure Water der Firma ELGA (Ubstadt-Weiher, Deutschland) hergestellt.

Lösungsmittel (Methanol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure u.a.) und andere Reagenzien (Tributylamin, Ammoniumacetat u.a.) wurden von größtmöglicher kommerziell erhältlicher Reinheit bezogen.

I.2 Festphasenextraktion

Alle Festphasenextraktionen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer automatisierten SPE-Anlage des Typs Zymark AutoTrace SPE-Workstation (CALIPER LIFE SCIENCES, Hopkinton, USA) durchgeführt. Zur Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Stoffe wurden zwei verschiedene Anreicherungsverfahren benutzt, die im Folgenden aufgeführt sind.

I.1.2 Naphthalinsulfonate

Die Anreicherung von Naphthalinsulfonaten erfolgte mittels Ionenpaarextraktion auf 500 mg LiChrolut RP18-Festphasenkartuschen der Firma MERCK (Darmstadt, Deutschland). Zu einem Probenvolumen von 100 mL wurden je 5,5 mL der folgenden Lösungen gegeben:

Lösung A: 12 mL Tributylamin (TrBA); 2,9 mL Essigsäure, 10 mL Methanol > auf pH 5,5 einstellen und auf 500 mL auffüllen (50 mM)

Lösung B: 3,85 g Ammoniumacetat in 500 mL Reinstwasser lösen (50 mM)

Ein 1:1-Gemisch dieser Lösungen wird auf 5 mM verdünnt und bei der Festphasenextraktion eingesetzt (TrBA-Puffer). Die Festphasenextraktion erfolgte in folgenden Schritten:

Tabelle 21: SPE-Programm für die Anreicherung von Naphthalinsulfonaten

Arbeitsschritt	Volumen [mL]	Lösungsmittel	Fluss [mL/min]
Konditionierung	5,0	MeOH	4,0
	5,0	H ₂ O	4,0
	10,0	TrBA-Puffer	4,0
Probenaufgabe	50-100		4,0
Waschen der Kartusche	2,5	TrBA-Puffer	4,0
	0,5	H ₂ O	4,0
	3,0	MeOH	4,0
Elution/Einwirken	1,0	MeOH	4,0
	1,0	MeOH	4,0
	1,0	MeOH	4,0
Elution	0,5	MeOH	4,0

Das erhaltene Eluat wurde mit Internem Standard (1-Amino-7-naphthalinsulfonat) in einer Konzentration von 50 µg/L zugesetzt. Die Einengung des Eluats erfolgte mittels eines Zymark TurboVap II (CALIPER LIFE SCIENCE, Hopkinton, USA) in den dafür vorgesehenen Glasröhrchen. Die Proben wurden zunächst bei einer Badtemperatur von 55°C und einem Druck von 0,4 bar mittels Sensor auf 0,5 mL eingengt, anschließend die Wandungen des Röhrchens mit Methanol nachgespült. Nach einem weiteren solchen Schritt wurde bis unterhalb der 0,5 mL-Marke eingengt, anschließend auf 0,5 mL aufgefüllt. Die Probe wurde ins Autosampler-Vial überführt und das TurboVap-Gläschen mit 2 x 250 µL Reinstwasser nachgespült.

I.1.3 Benzothiazole und Benzotriazole

Die Anreicherung von Benzothiazolen und Benzotriazolen erfolgte auf 60 mg Oasis HLB-Kartuschen der Firma WATERS. Zu 100 mL Probe wurden 1 mL 0,1 M Glutathion-Lösung zugegeben, um die Thiolgruppe von MBT vor Dimerisierung zu schützen. Die Festphasenextraktion erfolgte in folgenden Schritten:

Tabelle 22: SPE-Programm zur Anreicherung von Benzothiazolen und Benzotriazolen

Arbeitsschritt	Volumen [mL]	Lösungsmittel	Fluss [mL/min]
Konditionierung	3,5	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	1,0	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	1,0	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	5,0	H ₂ O	4,0
Probenaufgabe	50-100		4,0
Waschen der Kartusche	0,5	H ₂ O	4,0
Elution/Einwirken	3,5	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	1,0	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	1,0	MeOH/Aceton 6/4	4,0
	0,5	MeOH/Aceton 6/4	4,0
Elution	0,5	H ₂ O	4,0

Zu den erhaltenen Eluaten wurden 0,5 mL Wasser als „Keeper“ für die mäßig flüchtigen Benzothiazole BT und MTBT sowie 20 µL einer Internen Standard-Lösung (Benzothiazol-6-carbonsäure bei 500 µg/L) zugegeben. Die Einengung des Eluats erfolgte in einer SpeedVac Vakuumzentrifuge der Firma SAVANT (Farmingdale, USA) bei einer Temperatur von 38°C. Die Eluate wurden auf 0,4 mL eingengt, ins Autosampler-Vial überführt, und auf 1,5 mL aufgefüllt.

I.3 Chromatographie

Zur chromatographischen Trennung der Analyten wurde für alle Substanz-Gruppen eine HP1100-Anlage der Firma AGILENT (Waldbronn, Deutschland), bestehend aus einem Vakuumentgaser, einer binären Hochdruck-Gradientenpumpe, einem automatischen Probegeber, einem thermostatisierten Säulenofen und einem Diodenarraydetektor, eingesetzt. Für einige Analyten wurde ein äquivalentes System mit einem Fluoreszenzdetektor des Typs RF 2000 (GYNKOTEK, Idstein) verwendet.

I.1.4 Naphthalinsulfonate (und BTSA)

Säule:	Luna Phenyl-Hexyl 3µm, 150 x 2.0 mm (PHENOMENEX, Aschaffenburg)
Fluss:	0,2 mL/min
Temperatur:	40°C
Injektionsvolumen:	40 µL
Eluenten:	A: H ₂ O/MeOH 80/20, 1 mM TrBA, 1 mM HOAc, pH6 B: H ₂ O/MeOH 5/95, 1 mM TrBA, 1 mM HOAc, pH6
Gradient:	0 min: 7%B 20 min: 33% B 22 min: 67% B 24 min: 67% B 26 min: 100% B 30 min: 100% B 31 min: 7% B 40 min: 7% B

Um die Belastung des Massenspektrometers mit Matrix möglichst gering zu halten, wurden die ersten und letzten 10 Minuten des Gradienten, in denen keine Analyten von der Säule eluieren, mittels eines „column switch“ in den Abfall geleitet.

I.1.5 Benzothiazole und Benzotriazole (ohne Isomerentrennung)

Die chromatographische Trennung der Benzothiazole erfolgte in zwei separaten Läufen, da mit der Elektrosprayionisierung (ESI) in verschiedenen Modi bessere Empfindlichkeit erzielt werden konnte. Der in das Massenspektrometer geleitete Fluss wurde durch ein T-Stück auf ein 1/15tel reduziert, um Matrixeffekte zu minimieren (Kloepfer et al., 2005).

ESI positiv

Säule:	Eurosphere C18 5 µm, 125 x 3 mm (KNAUER, Berlin)
Fluss:	0,5 mL/min
Temperatur:	40°C
Injektionsvolumen:	50 µL
Eluenten:	A: H ₂ O/MeOH 80/20, 0,1% HCOOH B: H ₂ O/MeOH 10/90, 0,1% HCOOH
Gradient:	0 min: 30% B 2 min: 65% B 4,5 min: 80%B 8,5 min: 80%B 9 min: 30% B 14 min: 30%B

ESI negativ

Säule:	Supersphere 100 C18 4 µm, 125 x 3mm (KNAUER, Berlin)
Fluss:	0,5 mL/min
Temperatur:	40°C
Injektionsvolumen:	50 µL
Eluenten:	A: H ₂ O/MeOH 85/15, 10 mM NH ₄ OAc B: H ₂ O/MeOH 10/90, 10 mM NH ₄ OAc
Gradient:	0 min: 15% B 9 min: 75% B 9,5 min: 15%B 14 min: 15%B

I.1.6 Benzotriazole (mit Isomerentrennung)

Um eine Trennung der beiden Tolyltriazolisomere zu erreichen, mussten diese in einem separaten isokratischen Lauf analysiert werden.

Säule:	Pursuit Diphenyl 3 µm, 150 x 2mm (VARIAN, Palo Alto, USA)
Fluss:	0,15 mL/min
Temperatur:	40°C
Injektionsvolumen:	60 µL
Eluenten:	A: H ₂ O/MeOH 85/15, 10 mM NH ₄ OAc B: H ₂ O/MeOH 10/90, 10 mM NH ₄ OAc
Zusammensetzung:	10% B
Laufzeit:	15 min

Nach jedem sechsten Lauf wurde ein Lauf zum Spülen der Säule eingeschoben: 100% B für 8 Minuten, anschließend Rekonditionierung der Säule für 15 Minuten bei 10% B.

I.4 Massenspektrometrie

Alle massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Quattro LC (MICROMASS, Manchester, UK) durchgeführt mit einem orthogonalen Z-Spray-Interface durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte entweder im positiven oder negativen Modus der Elektrosprayionisierungsquelle. Neubestimmungen und Korrekturen der zu bestimmenden Ionen wurden mit einer Spritzenpumpe des Typs Modell 11 (HARVARD, Holliston, USA) vorgenommen. Für quantitative Bestimmungen wurde im multiple reaction monitoring (MRM) detektiert, für qualitative Bestimmungen im Scan- oder MS/MS-Modus, in dem Tochterionenspektren erzeugt werden können. Als Desolvatisierungs- und Elektrospraygas diente Stickstoff, der mit einem Stickstoffgenerator des Typs Model 75-72 (WHATMAN, Haverhill, USA) aus Druckluft erzeugt wurde. Für tandemmassenspektrometrische Untersuchungen diente Argon (MESSER GRIESHEIM, Berlin) als Kollisionsgas bei einem konstanten Druck in der Kollisionszelle von $1,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Steuerung des Geräts und die Datenaufnahme erfolgte über die Software MassLynx 3.3 (MICROMASS, Manchester, UK).

Im Folgenden sind die üblichen Parameter zur Analyse der jeweiligen Spurenstoffe angegeben. Die Einstellungen wurden in regelmäßigen Abständen überprüft und gegebenenfalls angepasst.

I.4.1 Naphthalinsulfonate

Kapillarspannung:	3,0 kV
Temperatur Quelle:	120°C
Desolvatisierungstemperatur:	250°C
Trocknungsgasfluss:	900 L/h
Zerstäubungsgasfluss:	90 L/h
Detektorspannung:	650 V

Tabelle 23: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Naphthalinsulfonaten

Substanz	Molekülion (<i>m/z</i>)	Konus- spannung(V)	Produktionen (<i>m/z</i>)	Kollisionsenergie (eV)
Monosulfonate	207	45	143	24
			80	28
Disulfonate	287	38	207	24
			143	32
1-Amino-7-naphthalinsulfonat (IS)	222	40	158	25

I.4.2 Benzothiazole und Benzotriazole

Positiver Modus

Kapillarspannung:	3,6 kV
Temperatur Quelle:	120°C
Desolvatisierungstemperatur:	220°C
Trocknungsgasfluss:	800 L/h
Zerstäubungsgasfluss:	90 L/h
Detektorspannung:	650 V

Tabelle 24: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Benzothiazolen und Benzotriazolen im positiven Modus

Substanz	Molekül- ion (<i>m/z</i>)	Konus- spannung (V)	Produkt- ionen(<i>m/z</i>)	Kollisionsenergie (eV)	Ionen- verhältnis
ABT	151	35	109	26	2,4
			65	35	
BT	136	40	109	26	2,2
			65	37	
MTBT	182	29	167	22	6,9
			123	34	
BTri	120	35	65	20	3,8
			92	16	
4-TTri	134	35	77	25	1,8
			79	22	
5-TTri	134	35	77	25	1,8
			79	22	
XTri	148	35	77	22	2,0
			91	34	

Negativer Modus

Kapillarspannung:	3,3 kV
Temperatur Quelle:	120°C
Desolvatisierungstemperatur:	220°C
Trocknungsgasfluss:	800 L/h
Zerstäubungsgasfluss:	90 L/h
Detektorspannung:	650 V

Tabelle 25: Massenspektrometrische Parameter zur Bestimmung von Benzothiazolen im negativen Modus

Substanz	Molekül- ion (m/z)	Konus- spannung (V)	Produkt- ionen(m/z)	Kollisionsenergie (eV)	Ionen- verhältnis
BTSA	214	34	134	24	4,6
			58	34	
OHBT	150	36	42	31	2,4
			107	24	
MBT	166	42	134	20	3,0
			58	32	

II Daten

II.1 Monitoring

Tabelle 26: Charakteristika der im Monitoring untersuchten Kläranlagen

Kläranlage	1	2	3	4	5	6	7
Reinigungskapazität (m³/d)	240000	85000	46000	9400	3600	1100	46000
Einwohner- gleichwerte	1600000	650000	282000	22000	3400	14000	240000
Anteil industrielles Abwasser (%)	30		10	37	0	2	50
Denitrifikation	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
Weitergehende Phosphatentfernung	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Nein	Ja
HRT (h)	18	44	46	20	17	24	
SRT (d)	15	18	15	14	38	30	8
Schlamm- konzentration (g/L)	4	4	3	4,2	4-5	2,5	4,5-5
Schlammbelastung (kg BSB/kg TS*d)	0,14	0,08	0,04	0,045	0,015	0,006	0,01
BSB _{Ab} (mg/L)	4	2	2	< 5	2	13	2
CSB _{Ab} (mg/L)	44	37	23	22	38	60	34
Anmerkungen	-	Krankenhaus	-	-	-	-	Öl- raffinerie

I.1.1 Naphthalinsulfonate

Tabelle 27: Konzentrationen von Naphthalinsulfonaten im Monitoring Februar 2003

	2,6-NDSA	1,5-NDSA	2,7-NDSA	1,6-NDSA	1,3-NDSA	1,7-NDSA ng/L	1-NSA	2-NSA	Summe NDSA	Summe NSA
Kläranlagenzulaufe	1	640	875	2153	6173	824	4264	5980	14930	26502
	2	40	320	228	365	382	843	788	2179	2978
	3	19	68	61	178	14	101	113	441	497
	4	19	34	54	102	14	66	84	288	411
	5	13	34	48	124	14	117	82	351	407
	6	78	852	346	446	88	481	209	2292	933
Kläranlagenabläufe	1	171	327	644	2009	241	1287	117	4678	239
	2	34	47	256	510	139	640	120	1627	361
	3	9	49	74	109	22	95	4	359	27
	4	4	14	12	34	5	24	4	93	21
	5	14	37	47	121	17	107	14	344	62
	6	28	105	298	388	105	533	22	1456	617
OW	Landwehr	16	55	256	408	105	600	153	1441	341
	Rhein	54	390	167	281	89	341	38	1323	159
	Berlin	9	43	20	33	13	49	20	166	33
LW	Wiesbaden	7	26	32	67	9	53	9	194	44
	Retie	n.n.	6	3	9	n.n.	7	2	24	17
	Barcelona	28	434	25	56	34	77	7	655	25

Tabelle 28: Konzentrationen von Naphthalinsilfonaten im Monitoring Mai 2003

	2,6-NDSA	1,5-NDSA	2,7-NDSA	1,6-NDSA	1,3-NDSA	1,7-NDSA ng/L	1-NSA	2-NSA	Summe NDSA	Summe NSA
Kläranlagenzulaufe	1	165	216	652	1421	229	1189	1237	6745	7982
	2	100	205	255	717	111	552	469	1512	1981
	3	22	56	96	248	48	182	179	578	757
	4	15	47	52	153	22	107	136	457	593
	5	18	105	46	134	16	89	112	362	474
	6	31	107	111	310	30	240	111	321	432
	7	21	399	440	1411	317	1240	2337	6572	8909
Kläranlagenabläufe	1	100	141	478	1281	182	1136	97	198	294
	2	64	142	234	818	95	588	54	103	157
	3	17	55	38	138	15	107	15	51	66
	4	9	56	27	123	29	84	17	73	90
	5	20	41	51	140	15	106	4	26	30
	6	11	50	99	289	51	254	13	131	144
	7	n.n.	203	446	58	287	1744	61	144	205
OW	Tegeler See	21	43	129	185	45	271	14	66	79
	Rhein	35	327	148	165	99	333	55	76	131
	Rhone	13	274	65	164	31	142	55	167	221
	Berlin	2	9	14	29	5	32	2	3	5
LW	Wiesbaden	4	14	34	59	12	72	3	7	10
	Retie	n.n.	1	2	5	n.n.	5	1	5	6

Benzothiazole und Benzotriazole

Tabelle 29: Benzothiazol- und Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring Februar 2003

	ABT	BT	MTBT	BTSA	OHBT	BTri ng/L	TTri	XTri	Summe BT	Summe BTri
Kläranlagenzulaufe	1	39	1092	756	1148	781	2372	*)	3816	3816
	2	24	767	305	1339	843	399	*)	3278	17549
	3	19	231	618	794	281	294	*)	1944	6664
	4	16	377	241	552	629	719	*)	1814	10730
	5	20	343	401	716	291	89	*)	1770	1517
	6	5	197	201	1106	35	2814	*)	1545	6215
Kläranlagenabläufe	1									
	2	12	273	163	869	322	1081	2	1637	12628
	3	7	149	179	628	85	395	n.n.	1049	2539
	4	3	108	92	338	38	297	n.n.	580	2103
	5	2	199	94	736	120	89	n.n.	1152	849
	6	6	379	324	1161	68	2915	2	1938	7746
OW	Landwehr	2	125	32	972	62	201	n.n.	1193	378
	Rhein	5	59	17	111	46	120	2	239	430
	Berlin	2	22	6	67	n.n.	13	1	97	60
LW	Wiesbaden	2	28	3	22	18	3	1	73	8
	Retie	1	8	3	17	n.n.	10	n.n.	29	12
	Barcelona	1	34	6	371	120	129	1	531	181

Tabelle 30: Benzothiazol und Benzotriazolkonzentrationen im Monitoring Mai 2003

	ABT	BT	MTBT	BTSA	OHBT	BTri	TTri	XTri	Summe BT	Summe BTri
						ng/L				
Kläranlagenzulaufe	1	793	148	1244	581	7572	1569	*)	2787	9141
	2	836	295	2739	949	20052	460	*)	4847	20512
	3	271	806	1528	340	6912	343	*)	2966	7254
	4	422	202	2067	262	10049	659	*)	2968	10708
	5	412	385	1419	115	1359	64	*)	2347	1423
	6	273	257	963	32	3889	3214	*)	1530	7103
	7	1354	270	1354	168	n.n.	3589	*)	3160	3589
Kläranlagenabläufe	1	211	209	2339	127	5821	1714	13	2916	7549
	2	351	237	2453	502	7955	554	18	3563	8529
	3	140	82	700	117	2466	339	3	1058	2808
	4	161	106	941	74	2352	590	7	1296	2949
	5	357	105	1168	113	1148	120	4	1760	1273
	6	190	66	1485	51	3325	4476	10	1803	7811
	7	76	31	304	54	5339	1389	14	469	6743
OW	Tegeler See	60	20	417	127	1683	175	n.n.	628	1858
	Rhein	72	20	281	17	526	196	n.n.	397	722
	Rhone	43	14	133	36	125	111	2	231	237
	Berlin	16	6	83	7	58	16	1	114	75
LW	Wiesbaden	33	5	29	32	7	5	1	99	14
	Retie	11	3	20	19	3	6	n.n.	54	9

II.2 Membranbioreaktoren

I.2.1 Labor-Versuche

Tabelle 31: HRT und zudosierte Sulfonat-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	HRT (h)	Dotierung NSA-Mix (µg/L)	Dotierung 1,5-NDSA (µg/L)	Dotierung BTSA (µg/L)
0-78	10	500	5	2,5
78-109	10	/	/	/
109-193	10	500	5	2,5
193-245	10	500	5	2,5
245-623	7-20	1000	10	5

Tabelle 32: 2,6-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration µg/L					
28	3,4	2,7	2,8	0,79	0,83
32	2,1	3,5	2,4	1,67	1,13
39	2,5	0,8	3,8	0,33	1,50
42	2,1	0,6	2,8	0,27	1,33
46	1,3	0,7	0,4	0,56	0,33
49	2,7	1,4	n.n.	0,53	0,00
53	2,0	0,7	0,7	0,36	0,36
56	4,8	0,8	0,3	0,18	0,06
60	1,7	0,3	0,4	0,17	0,25
63	2,0	0,7	0,7	0,36	0,36
67	2,8	0,3	0,3	0,10	0,10
70	3,8	n.n.	0,4	0,00	0,11
74	2,8	n.n.	0,3	0,00	0,10
77	3,2	n.n.	0,3	0,00	0,09
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	2,8	n.n.	2,7	0,00	0,95
119	2,2	n.n.	0,7	0,00	0,31
123	2,7	n.n.	0,6	0,00	0,21
126	3,8	0,3	0,4	0,07	0,11
130	3,1	n.n.	0,8	0,00	0,27
133	2,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
137	1,1	n.n.	<BG	0,00	0,00
140	1,2	n.n.	<BG	0,00	0,00
144	1,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
147	1,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
158	2,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
172	2,4	n.n.	0,3	0,00	0,12
193	2,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
221	3,0	0,7	0,4	0,23	0,15
256	5,8	0,2	n.n.	0,04	0,00
275	6,6	n.n.	0,2	0,00	0,03
302	6,4	0,1	0,1	0,02	0,01
317	4,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
352	5,6	0,1	0,1	0,01	0,01
366	5,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
380	6,1	n.n.	0,1	0,00	0,02
394	5,6	n.n.	0,2	0,00	0,04
408	5,1	n.n.	0,3	0,00	0,05
422	5,8	n.n.	0,3	0,00	0,05
464	5,3	n.n.	1,2	0,00	0,22
484	5,4	n.n.	2,3	0,00	0,43
499	5,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
513	7,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
526	5,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
547	7,2	2,8	2,7	0,39	0,37
557	7,0	2,2	3,5	0,32	0,49
569	7,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
582	8,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
598	7,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
610	8,8	n.n.	3,4	0,00	0,38
638	7,9	n.n.	n.n.	0,00	0,00
652	7,5	4,7	n.n.	0,62	0,00
680	8,1	4,3	n.n.	0,53	0,00
696	7,6	2,6	1,9	0,34	0,25

Tabelle 33: 1,5-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [µg/L]					
28	8,2	6,3	6,9	0,77	0,85
32	4,4	7,6	5,0	1,71	1,14
39	5,7	6,3	5,0	1,11	0,89
42	4,4	6,3	6,9	1,43	1,57
46	3,1	6,3	5,7	2,00	1,80
49	5,0	5,0	3,8	1,00	0,75
53	5,0	6,3	4,4	1,25	0,88
56	10,1	8,2	5,0	0,81	0,50
60	5,0	6,9	6,3	1,38	1,25
63	5,7	5,7	5,7	1,00	1,00
67	4,4	6,3	6,3	1,43	1,43
70	8,2	6,9	8,2	0,85	1,00
74	5,7	6,3	6,3	1,11	1,11
77	5,7	6,9	5,7	1,22	1,00
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	6,9	5,0	5,7	0,73	0,82
119	3,1	4,4	5,7	1,40	1,80
123	5,0	5,0	6,3	1,00	1,25
126	7,6	5,7	5,0	0,75	0,67
130	6,3	5,0	5,7	0,80	0,90
133	5,0	4,4	4,4	0,88	0,88
137	2,2	2,5	2,3	1,13	1,05
140	2,4	3,1	2,5	1,25	1,03
144	3,0	3,7	3,3	1,22	1,10
147	3,5	4,3	4,0	1,21	1,13
158	4,4	5,1	4,5	1,16	1,03
172	4,5	5,3	4,5	1,19	1,01
193	5,0	5,8	5,4	1,17	1,10
221	6,0	7,2	6,6	1,20	1,10
256	10,2	10,4	9,7	1,02	0,96
275	11,0	10,8	10,9	0,98	0,99
302	11,0	11,0	11,2	1,00	1,01
317	8,0	9,1	9,0	1,13	1,12
352	10,8	11,2	11,1	1,04	1,03
366	10,3	10,9	11,0	1,06	1,06
380	11,2	10,9	11,1	0,97	1,00
394	10,2	9,4	10,0	0,92	0,98
408	9,6	10,0	10,3	1,04	1,08
422	9,9	9,7	10,3	0,98	1,04
464	6,9	7,1	7,0	1,03	1,02
484	6,2	7,2	6,5	1,17	1,05
499	7,7	4,0	7,2	0,51	0,94
513	8,4	7,5	7,8	0,90	0,93
526	7,2	7,4	7,8	1,03	1,09
547	12,3	12,7	12,5	1,03	1,01
557	11,5	12,5	12,4	1,08	1,08
569	12,7	14,0	14,0	1,10	1,09
582	13,7	14,0	13,3	1,02	0,97
598	14,3	14,0	13,5	0,97	0,94
610	16,9	14,0	13,4	0,83	0,79
638	12,4	12,7	14,5	1,03	1,17
652	13,7	12,6	14,6	0,92	1,07
680	13,1	13,0	14,6	1,00	1,11
696	14,2	13,8	13,7	0,97	0,96

Tabelle 34: 2,7-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]					
28	7,6	5,3	5,6	0,37	0,88
32	12,3	7,1	10,9	0,00	0,98
39	9,1	7,3	7,3	0,11	0,77
42	5,1	8,0	8,2	0,08	0,28
46	9,1	8,9	7,6	0,00	0,40
49	7,4	8,5	10,4	0,00	0,09
53	9,1	8,0	7,4	0,00	0,09
56	11,4	7,4	1,5	0,13	0,11
60	9,3	4,4	7,1	0,15	0,07
63	9,1	1,1	2,5	0,09	0,08
67	8,0	1,1	0,9	0,05	0,08
70	8,5	0,7	1,1	0,24	0,13
74	7,8	1,1	0,9	0,34	0,15
77	8,4	1,1	0,5	0,10	0,56
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	8,9	3,3	7,8	0,01	0,05
119	7,6	n.n.	7,4	0,01	0,04
123	8,0	0,9	6,2	0,02	0,07
126	9,1	0,7	2,5	0,02	0,05
130	7,8	n.n.	3,1	0,00	0,00
133	8,4	n.n.	0,7	0,00	0,01
137	3,2	<BG	0,3	0,00	0,00
140	3,2	0,4	0,4	0,00	0,00
144	4,4	0,7	0,3	0,00	0,02
147	5,1	0,5	0,4	0,02	0,08
158	6,1	0,3	0,5	0,02	0,04
172	6,4	1,5	0,8	0,02	0,04
193	6,9	2,3	1,0	0,01	0,03
221	8,7	0,8	4,9	0,00	0,00
256	13,9	0,4	0,2	0,00	0,00
275	15,2	0,2	0,5	0,00	0,10
302	14,3	0,2	0,2	0,00	0,02
317	11,1	0,1	0,3	0,00	0,02
352	13,1	0,2	0,7	0,00	0,03
366	12,8	0,2	0,2	0,37	0,88
380	14,1	0,1	0,7	0,00	0,98
394	12,7	0,1	0,5	0,11	0,77
408	12,1	0,2	0,8	0,08	0,28
422	13,4	0,2	0,7	0,00	0,40
464	12,7	n.n.	n.n.	0,00	0,09
484	14,5	n.n.	0,1	0,00	0,09
499	12,7	n.n.	n.n.	0,13	0,11
513	12,6	n.n.	n.n.	0,15	0,07
526	12,9	n.n.	0,3	0,09	0,08
547	13,5	0,3	1,1	0,05	0,08
557	12,0	0,2	0,5	0,24	0,13
569	13,6	0,2	0,6	0,34	0,15
582	14,0	0,2	0,4	0,10	0,56
598	15,2	0,0	0,0	0,03	0,02
610	13,5	n.n.	n.n.	0,01	0,03
638	14,7	n.n.	1,4	0,01	0,01
652	14,0	n.n.	0,3	0,01	0,02
680	14,0	n.n.	0,3	0,02	0,06
696	12,8	n.n.	0,3	0,02	0,01

Tabelle 35: 1,6-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [µg/L]					
28	17,3	12,7	13,3	0,74	0,77
32	17,6	15,8	8,8	0,90	0,50
39	17,3	1,2	16,4	0,07	0,95
42	15,2	2,4	16,7	0,16	1,10
46	16,4	3,6	0,9	0,22	0,06
49	17,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
53	14,6	1,5	1,2	0,10	0,08
56	24,0	2,7	0,6	0,11	0,03
60	14,6	1,2	1,5	0,08	0,10
63	14,2	n.n.	1,5	0,00	0,11
67	18,5	0,9	1,5	0,05	0,08
70	19,7	n.n.	2,1	0,00	0,11
74	17,9	0,9	1,5	0,05	0,08
77	18,2	n.n.	1,5	0,00	0,08
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	18,8	1,8	15,2	0,10	0,81
119	16,7	n.n.	3,0	0,00	0,18
123	19,1	1,5	2,1	0,08	0,11
126	19,4	1,2	1,5	0,06	0,08
130	17,6	n.n.	4,9	0,00	0,28
133	17,9	n.n.	1,2	0,00	0,07
137	7,1	<BG	0,7	0,00	0,10
140	7,9	0,3	0,5	0,04	0,07
144	9,7	0,5	0,4	0,05	0,04
147	11,6	0,4	0,5	0,04	0,04
158	13,8	0,3	0,8	0,02	0,06
172	9,9	0,5	1,7	0,05	0,17
193	16,6	0,6	n.n.	0,03	0,00
221	19,5	7,8	1,7	0,40	0,09
256	30,9	0,9	0,1	0,03	0,00
275	34,6	0,4	0,7	0,01	0,02
302	32,8	0,4	0,5	0,01	0,01
317	25,1	0,1	0,6	0,00	0,02
352	30,2	0,3	0,4	0,01	0,01
366	30,2	0,2	0,3	0,01	0,01
380	31,8	0,1	0,9	0,00	0,03
394	29,9	0,1	1,3	0,00	0,04
408	27,2	0,1	1,4	0,00	0,05
422	30,3	0,1	1,5	0,00	0,05
464	28,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
484	27,4	n.n.	0,3	0,00	0,01
499	29,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
513	30,2	n.n.	0,8	0,00	0,03
526	29,2	n.n.	0,7	0,00	0,02
547	26,8	0,4	1,6	0,02	0,06
557	25,3	0,2	0,9	0,01	0,04
569	26,1	0,3	1,9	0,01	0,07
582	26,6	0,5	0,4	0,02	0,01
598	29,9	0,3	0,1	0,01	0,00
610	30,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
638	30,5	0,7	5,7	0,02	0,19
652	30,1	0,7	1,0	0,02	0,03
680	30,3	0,7	1,1	0,02	0,04
696	28,7	0,4	0,8	0,01	0,03

Tabelle 36: 1,3-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]					
28	3,1	2,6	3,1	0,83	1,00
32	7,8	2,6	3,1	0,33	0,40
39	3,1	3,1	3,6	1,00	1,17
42	3,1	4,2	3,6	1,33	1,17
46	2,6	4,2	3,1	1,60	1,20
49	3,6	3,6	3,1	1,00	0,86
53	3,1	3,6	4,2	1,17	1,33
56	4,2	2,6	2,1	0,63	0,50
60	4,7	3,6	2,6	0,78	0,56
63	3,1	4,7	3,6	1,50	1,17
67	3,6	3,1	2,6	0,86	0,71
70	3,1	3,1	4,2	1,00	1,33
74	3,1	3,1	2,6	1,00	0,83
77	4,2	3,1	2,6	0,75	0,63
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	3,1	2,6	2,1	0,83	0,67
119	2,6	2,6	2,6	1,00	1,00
123	4,2	3,1	2,6	0,75	0,63
126	3,6	3,1	3,1	0,86	0,86
130	3,1	3,1	2,6	1,00	0,83
133	2,1	2,6	2,6	1,25	1,25
137	0,7	0,9	0,7	1,26	0,96
140	0,8	1,0	0,9	1,21	1,08
144	1,0	1,3	1,1	1,34	1,10
147	1,3	1,5	1,3	1,19	1,01
158	1,4	1,5	1,5	1,07	1,02
172	1,6	1,8	1,7	1,13	1,05
193	1,8	1,2	1,9	0,64	1,03
221	2,4	2,1	2,7	0,87	1,15
256	4,3	0,2	0,2	0,05	0,05
275	4,7	0,1	0,6	0,03	0,13
302	4,5	0,3	0,3	0,07	0,06
317	3,5	0,6	0,1	0,18	0,03
352	4,2	0,4	0,1	0,09	0,03
366	4,2	0,2	0,1	0,06	0,02
380	4,3	0,2	0,3	0,05	0,07
394	4,0	0,2	0,3	0,04	0,08
408	3,9	0,4	0,6	0,09	0,14
422	4,2	0,2	0,8	0,05	0,19
464	4,4	0,5	0,1	0,12	0,02
484	4,3	0,3	0,2	0,07	0,04
499	4,4	0,3	0,1	0,06	0,02
513	4,4	0,4	0,0	0,08	0,00
526	4,6	0,1	n.n.	0,02	0,00
547	4,5	0,7	0,8	0,15	0,17
557	4,3	0,5	3,7	0,10	0,85
569	4,3	0,7	1,5	0,15	0,36
582	4,4	0,5	0,2	0,11	0,04
598	4,5	0,1	0,1	0,03	0,02
610	4,5	0,3	0,1	0,07	0,02
638	4,8	0,9	0,6	0,18	0,12
652	4,7	0,8	0,7	0,17	0,15
680	4,7	0,9	0,7	0,20	0,16
696	4,2	0,5	0,4	0,12	0,09

Tabelle 37: 1,7-NDSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [µg/L]					
28	14,4	10,8	11,1	0,75	0,77
32	22,8	14,4	14,7	0,63	0,64
39	15,0	13,2	15,0	0,88	1,00
42	14,7	14,7	15,3	1,00	1,04
46	14,7	15,9	15,6	1,08	1,06
49	13,8	16,2	15,0	1,17	1,09
53	15,3	15,6	10,5	1,02	0,69
56	21,0	12,0	0,9	0,57	0,04
60	18,0	6,3	9,6	0,35	0,53
63	15,3	2,4	4,2	0,16	0,27
67	16,2	2,1	2,1	0,13	0,13
70	16,2	1,8	2,4	0,11	0,15
74	14,7	2,7	1,8	0,18	0,12
77	15,0	1,8	0,9	0,12	0,06
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	16,8	5,7	13,5	0,34	0,80
119	14,1	n.n.	12,3	0,00	0,87
123	15,6	1,5	6,9	0,10	0,44
126	18,0	1,5	3,6	0,08	0,20
130	15,3	n.n.	3,6	0,00	0,24
133	14,1	n.n.	1,2	0,00	0,09
137	6,0	0,3	0,6	0,05	0,09
140	6,5	0,7	0,7	0,10	0,11
144	8,2	1,3	0,7	0,16	0,09
147	9,7	1,1	0,8	0,11	0,08
158	11,3	0,7	1,0	0,06	0,09
172	12,5	1,9	1,7	0,15	0,14
193	13,4	1,0	2,2	0,08	0,17
221	15,7	2,1	4,9	0,13	0,31
256	22,7	0,9	0,4	0,04	0,02
275	25,7	0,4	0,8	0,02	0,03
302	24,2	0,4	0,5	0,02	0,02
317	18,9	0,2	0,5	0,01	0,03
352	23,0	0,9	1,0	0,04	0,05
366	22,2	0,7	0,4	0,03	0,02
380	23,9	0,4	1,2	0,02	0,05
394	21,8	0,3	1,3	0,02	0,06
408	20,3	0,4	1,7	0,02	0,08
422	22,4	0,4	1,4	0,02	0,06
464	23,5	0,4	0,9	0,02	0,04
484	23,4	0,3	0,7	0,01	0,03
499	22,6	0,3	0,9	0,01	0,04
513	22,5	0,4	0,8	0,02	0,03
526	24,4	0,4	0,9	0,02	0,04
547	22,4	0,5	2,4	0,02	0,11
557	22,7	0,4	1,2	0,02	0,05
569	23,6	0,5	1,6	0,02	0,07
582	23,4	1,0	0,5	0,04	0,02
598	23,6	0,4	0,5	0,02	0,02
610	24,8	0,6	0,4	0,02	0,02
638	25,3	2,4	4,1	0,09	0,16
652	23,9	1,2	1,0	0,05	0,04
680	23,9	1,2	1,1	0,05	0,04
696	23,5	0,9	0,8	0,04	0,04

Tabelle 38: 1-NSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]					
28	41,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
32	68,0	n.n.	23,3	0,00	0,34
39	46,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
42	47,4	8,0	8,0	0,17	0,17
46	46,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
49	47,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
53	48,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
56	63,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
60	54,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
63	51,0	n.n.	n.n.	0,00	0,00
67	47,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
70	51,9	n.n.	n.n.	0,00	0,00
74	47,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
77	48,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	50,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
119	43,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
123	45,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
126	53,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
130	46,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
133	45,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
137	46,0	n.n.	n.n.	0,00	0,00
140	46,4	0,4	n.n.	0,01	0,00
144	50,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
147	53,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
158	55,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
172	58,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
193	56,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
221	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
256	394,0	0,1	0,0	0,00	0,00
275	1,4	0,0	0,0	0,02	0,02
302	51,0	0,1	0,1	0,00	0,00
317	2,1	0,0	0,0	0,01	0,01
352	9,9	n.n.	n.n.	0,00	0,00
366	6,0	n.n.	n.n.	0,00	0,00
380	1,2	n.n.	n.n.	0,00	0,00
394	58,5	0,1	0,1	0,00	0,00
408	36,5	0,1	0,1	0,00	0,00
422	3,9	n.n.	0,0	0,00	0,01
464	49,2	n.n.	n.n.	0,00	0,00
484	62,3	n.n.	n.n.	0,00	0,00
499	2,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
513	18,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
526	29,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
547	32,8	0,1	0,2	0,00	0,00
557	52,4	n.n.	n.n.	0,00	0,00
569	65,6	n.n.	0,1	0,00	0,00
582	62,3	0,1	0,3	0,00	0,00
598	9,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
610	59,0	n.n.	n.n.	0,00	0,00
638	1,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
652	22,9	n.n.	n.n.	0,00	0,00
680	19,7	n.n.	n.n.	0,00	0,00
696	4,9	0,1	0,1	0,01	0,03

Tabelle 39: 2-NSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [µg/L]					
28	305,4	13,1	1,5	0,04	0,00
32	484,3	1,5	213,2	0,00	0,44
39	321,6	5,3	3,6	0,02	0,01
42	314,8	3,4	9,6	0,01	0,03
46	338,5	1,5	0,9	0,00	0,00
49	308,2	3,6	3,0	0,01	0,01
53	327,5	1,7	3,2	0,01	0,01
56	472,4	2,6	n.n.	0,01	0,00
60	370,3	3,6	7,6	0,01	0,02
63	338,7	n.n.	1,3	0,00	0,00
67	328,8	1,3	n.n.	0,00	0,00
70	364,4	3,6	n.n.	0,01	0,00
74	336,2	1,9	n.n.	0,01	0,00
77	335,3	1,7	n.n.	0,01	0,00
91	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
95	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
98	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
102	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
105	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
109	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
112	341,3	1,1	8,1	0,00	0,02
119	307,2	n.n.	0,9	0,00	0,00
123	320,9	1,1	1,5	0,00	0,00
126	368,0	1,3	1,7	0,00	0,00
130	318,2	n.n.	1,9	0,00	0,01
133	314,6	2,6	0,9	0,01	0,00
137	223,8	4,3	3,9	0,02	0,02
140	215,0	9,5	3,6	0,04	0,02
144	237,4	4,1	3,9	0,02	0,02
147	252,9	4,1	3,8	0,02	0,01
158	263,2	4,2	4,7	0,02	0,02
172	274,4	5,1	4,5	0,02	0,02
193	257,5	4,3	4,0	0,02	0,02
221	4,1	4,4	4,3	1,07	1,06
256	418,1	0,4	0,2	0,00	0,00
275	8,3	0,0	0,2	0,01	0,02
302	364,2	0,3	0,4	0,00	0,00
317	105,5	0,1	0,2	0,00	0,00
352	1,2	n.n.	n.n.	0,00	0,00
366	0,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
380	0,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
394	412,9	0,2	0,5	0,00	0,00
408	305,5	0,2	0,4	0,00	0,00
422	0,1	n.n.	0,1	0,00	1,71
464	568,2	n.n.	n.n.	0,00	0,00
484	610,6	n.n.	0,3	0,00	0,00
499	12,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
513	5,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
526	302,0	n.n.	n.n.	0,00	0,00
547	399,8	0,3	0,4	0,00	0,00
557	566,1	0,2	n.n.	0,00	0,00
569	599,7	n.n.	0,4	0,00	0,00
582	522,6	0,1	0,2	0,00	0,00
598	139,1	n.n.	n.n.	0,00	0,00
610	559,5	n.n.	n.n.	0,00	0,00
638	15,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
652	1,8	n.n.	n.n.	0,00	0,00
680	0,6	n.n.	n.n.	0,00	0,00
696	25,5	0,2	0,2	0,01	0,01

Tabelle 40: BTSA-Konzentrationen in den Labor-Versuchen

Betriebstag	Zulauf	Ablauf MBR	Ablauf CAS	c/c ₀ MBR	c/c ₀ CAS
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]					
28	6,2	1,6	1,6	0,26	0,25
32	3,3	1,1	2,7	0,32	0,80
39	2,5	3,9	2,2	1,55	0,87
42	3,6	1,1	1,3	0,29	0,38
46	1,8	0,5	0,9	0,29	0,48
49	3,7	0,6	1,2	0,15	0,32
53	3,8	0,7	1,6	0,19	0,43
56	4,3	0,4	0,9	0,09	0,20
60	5,0	1,0	2,3	0,20	0,45
63	3,6	1,5	1,8	0,41	0,51
67	5,8	1,0	1,8	0,17	0,30
70	6,3	1,3	2,1	0,21	0,34
74	5,0	0,8	1,7	0,15	0,35
77	6,0	0,8	2,2	0,13	0,36
91	2,2	5,4	1,8	2,45	0,82
95	3,4	1,3	1,1	0,37	0,32
98	1,5		2,3		1,56
102	2,7	0,8	1,1	0,31	0,40
105	2,6	0,9	1,7	0,34	0,65
109	1,2	1,3	1,2	1,10	0,96
112	4,4	0,7	3,6	0,16	0,81
119	6,9	1,2	3,4	0,18	0,49
123	5,5	0,9	2,7	0,17	0,48
126	7,5	1,2	3,2	0,16	0,43
130	4,4	1,9	3,7	0,42	0,84
133	4,1	0,5	2,5	0,12	0,62
137	4,5	0,5	2,4	0,12	0,55
140	6,6	0,6	2,6	0,09	0,39
144	4,1	1,7	1,9	0,41	0,46
147	4,3	0,6	3,6	0,13	0,84
158	7,5	1,6	5,3	0,21	0,71
172	5,9	1,8	5,3	0,30	0,89
193	10,6	1,8	5,2	0,17	0,50
221	4,0	1,2	9,0	0,29	2,25
256	6,4	2,3	2,6	0,37	0,40
275	5,5	0,3	0,9	0,06	0,16
302	5,9	0,4	1,5	0,07	0,26
317	5,1	0,5	3,8	0,10	0,74
352	5,0	0,8	1,0	0,17	0,21
366	4,0	0,5	0,6	0,14	0,16
380	4,2	0,4	1,9	0,10	0,45
394	6,0	0,4	1,3	0,06	0,22
408	5,1	0,4	1,6	0,08	0,31
422	3,4	0,3	1,3	0,08	0,39
464	7,7	4,2	2,2	0,54	0,28
484	7,5	1,1	2,7	0,14	0,36
499	6,2	1,0	2,9	0,16	0,46
513	4,2	1,8	1,3	0,42	0,31
526	6,0	1,7	1,7	0,29	0,29
547	5,9	1,2	2,7	0,21	0,47
557	6,2	0,9	1,9	0,15	0,30
569	7,4	1,1	2,6	0,15	0,36
582	7,3	1,0	2,2	0,14	0,30
598	6,3	0,8	0,8	0,13	0,13
610	6,4	1,1	1,3	0,18	0,20
638	6,2	1,6	1,6	0,26	0,25
652	3,3	1,1	2,7	0,32	0,80
680	2,5	3,9	2,2	1,55	0,87
696	3,6	1,1	1,3	0,29	0,38

I.2.2 Kläranlagen-Versuche

Tabelle 41: DOC-Werte in Ruhleben

Datum	Zulauf	MBR-Ablauf	CAS-Ablauf	MBR	CAS
	Konzentration [mg/L]			Elimination [%]	
29.10.2003	n.a.	15,0	n.a.	-	-
03.11.2003	88,3	15,1	n.a.	82,9	-
05.11.2003	83,3	15,4	n.a.	81,5	-
07.11.2003	75,1	15,4	n.a.	79,5	-
10.11.2003	88,0	13,8	n.a.	84,3	-
12.11.2003	81,5	11,7	n.a.	85,7	-
14.11.2003	76,5	12,9	n.a.	83,1	-
17.11.2003	87,0	13,3	n.a.	84,7	-
19.11.2003	48,6	11,6	n.a.	76,0	-
21.11.2003	55,0	12,5	n.a.	77,2	-
24.11.2003	59,9	11,5	n.a.	80,8	-
26.11.2003	69,9	11,8	n.a.	83,2	-
28.11.2003	33,7	9,5	n.a.	71,9	-
01.12.2003	62,3	10,1	n.a.	83,9	-
03.12.2003	70,5	10,1	n.a.	85,7	-
05.12.2003	71,4	10,3	n.a.	85,6	-
08.12.2003	57,9	9,3	n.a.	84,0	-
10.12.2003	93,3	11,3	n.a.	87,9	-
12.12.2003	68,9	9,7	n.a.	85,9	-
15.12.2003	31,5	8,7	n.a.	72,4	-
17.12.2003	43,2	10,5	n.a.	75,8	-
22.12.2003	n.a.	10,5	n.a.	-	-
24.12.2003	n.a.	10,6	n.a.	-	-
29.12.2003	60,2	11,0	n.a.	81,8	-
31.12.2003	57,2	11,1	n.a.	80,6	-
02.01.2004	56,5	10,4	n.a.	81,7	-
06.01.2004	67,3	10,7	n.a.	84,1	-
08.01.2004	45,0	11,3	n.a.	74,8	-
12.01.2004	30,7	10,8	n.a.	65,0	-
14.01.2004	46,9	9,7	n.a.	79,3	-
16.01.2004	44,1	8,8	n.a.	80,1	-
19.01.2004	n.a.	7,3	n.a.	-	-
20.01.2004	55,0	14,4	n.a.	73,9	-
21.01.2004	n.a.	9,7	n.a.	-	-
22.01.2004	52,2	11,1	n.a.	78,7	-
24.01.2004	n.a.	12,4	n.a.	-	-
25.01.2004	58,5	11,7	n.a.	80,1	-
27.01.2004	55,9	11,8	n.a.	78,9	-
29.01.2004	57,1	11,7	n.a.	79,5	-
03.02.2004	n.a.	9,8	n.a.	-	-
06.02.2004	54,2	10,1	n.a.	81,3	-
10.02.2004	n.a.	8,7	n.a.	-	-
24.02.2004	59,5	11,4	n.a.	80,8	-
28.02.2004	n.a.	9,8	n.a.	-	--
10.03.2004	62,9	14,5	n.a.	77,0	-
13.03.2004	61,7	16,0	n.a.	74,1	-
16.03.2004	64,1	13,7	n.a.	78,7	-
21.03.2004	69,3	12,3	n.a.	82,3	-
23.03.2004	68,3	13,9	n.a.	79,6	-
15.04.2004	47,4	12,0	n.a.	74,7	-
28.04.2004	40,7	14,2	n.a.	65,2	-
09.05.2004	44,1	12,2	n.a.	72,2	-
23.05.2004	41,0	13,4	n.a.	67,2	-
02.06.2004	49,7	15,2	13,7	69,5	72,4
14.06.2004	n.a.	12,6	11,5	-	-

22.06.2004	38,2	12,4	13,1	67,6	65,7
29.06.2004	45,8	13,0	11,1	71,6	75,7
07.07.2004	49,5	12,0	15,2	75,7	69,4
12.07.2004	19,5	9,2	9,03	52,7	53,6
19.07.2004	28,0	11,8	n.a.	-	-
26.07.2004	38,2	16,6	n.a.	-	-
02.08.2004	43,6	12,5	12,2	71,3	71,9
23.08.2004	51,3	16,2	15,7	68,5	69,4
07.09.2004	69,0	10,3	11,0	85,1	84,0
12.09.2004	66,0	11,7	12,4	82,2	81,2
06.10.2004	60,5	11,7	12,4	80,7	79,5
13.10.2004	61,3	9,9	9,5	83,9	84,5
17.10.2004	n.a.	n.a.	9,5	-	-
31.10.2004	n.a.	11,4	n.a.	-	-
10.11.2004	91,3	n.a.	10,3	-	88,8
16.11.2004	39,5	12,8	13,5	67,6	65,9
24.11.2004	28,3	8,0	9,6	71,6	66,0
08.12.2004	48,4	13,9	12,0	71,2	75,2
15.12.2004	45,8	11,3	12,0	75,4	73,8
21.12.2004	68,8	10,5	13,0	84,7	81,2
14.01.2005	61,8	12,7	14,0	79,5	77,5
21.01.2005	41,9	17,5	n.a.	58,2	-
25.01.2005	39,1	20,7	11,7	47,1	70,1
01.02.2005	41,9	13,9	17,1	66,8	59,3
08.02.2005	70,8	12,2	14,1	82,8	80,1
16.02.2005	59,4	9,4	11,1	84,1	81,3
23.02.2005	72,6	17,4	12,0	76,1	83,5
09.03.2005	71,2	11,6	20,4	83,7	71,3
15.03.2005	61,5	13,3	12,1	78,4	80,3
22.03.2005	73,7	15,9	14,7	78,4	80,1
30.03.2005	71,2	14,5	21,2	79,7	70,3
18.05.2005	134,2	11,2	10,2	91,7	92,4
24.05.2005	113,7	12,8	12,0	88,7	89,5
12.06.2005	50,0	10,4	n.a.	79,1	-
22.06.2005	59,9	11,1	11,6	81,5	80,6
28.06.2005	63,8	11,6	12,8	81,8	79,9
05.07.2005	51,9	11,0	12,2	78,9	76,4
12.07.2005	58,0	11,9	12,6	79,6	78,4
20.07.2005	54,4	10,4	11,1	80,9	79,5
24.07.2005	50,9	9,1	9,6	82,2	81,2
02.08.2005	68,7	11,6	13,9	83,2	79,7
09.08.2005	94,7	9,6	11,0	89,9	88,4
18.08.2005	58,0	11,2	11,6	80,6	80,0
22.08.2005	39,9	10,2	10,5	74,4	73,8
31.08.2005	51,3	11,0	n.a.	78,6	-
06.09.2005	62,0	10,7	12,0	82,7	80,6

Tabelle 42: 1-NSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen-Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	611	15	n.a.	97,5	-
27.01.04	92	345	869	n.a.	-152,1	-
02.02.04	98	n.a.	144	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	21	n.a.	-	-
24.02.04	120	659	21	n.a.	96,7	-
10.03.04	135	935	60	n.a.	93,6	-
16.03.04	141	505	15	n.a.	97,1	-
21.03.04	146	895	57	n.a.	93,6	-
23.03.04	148	1115	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	232	70	n.a.	70,0	-
28.04.04	184	755	38	n.a.	94,9	-
09.05.04	195	680	21	n.a.	96,9	-
23.05.04	209	380	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	9	27	-	-
02.06.04	219	318	23	13	92,8	95,9
22.06.04	239	413	32	37	92,2	91,0
07.07.04	253	628	42	26	93,4	95,8
19.07.04	266	280	35	n.a.	87,6	-
02.08.04	280	507	46	48	91,0	90,5
23.08.04	298	256	25	28	90,2	89,0
13.09.04	322	376	17	7	95,6	98,2
17.10.04	356	122	15	17	87,7	85,6
30.11.04	400	216	38	23	82,6	89,3
08.12.04	408	189	28	37	85,0	80,2
21.12.04	421	322	25	34	92,2	89,3
13.01.05	443	285	19	21	93,5	92,8
01.02.05	462	251	11	14	95,5	94,3
08.02.05	469	254	22	33	91,5	87,0
16.02.05	477	405	14	41	96,5	90,0
23.02.05	484	332	19	38	94,1	88,5
15.03.05	504	233	19	25	92,0	89,3
24.05.05	574	368	13	22	96,3	93,9
16.06.05	597	263	14	20	94,7	92,3
28.06.05	609	227	11	23	95,1	89,9
24.07.05	635	219	11	11	95,1	95,1
09.08.05	651	288	11	14	96,2	95,1
24.08.05	666	177	11	13	94,1	92,6
06.09.05	679	312	23	26	92,6	91,7

Tabelle 43: 2-NSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen-Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	3304	127	n.a.	96,2	-
27.01.04	92	1587	6297	n.a.	-296,9	-
02.02.04	98	n.a.	496	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	128	n.a.	-	-
24.02.04	120	3430	93	n.a.	97,3	-
10.03.04	135	5228	809	n.a.	84,5	-
16.03.04	141	2439	436	n.a.	82,1	-
21.03.04	146	3186	458	n.a.	85,6	-
23.03.04	148	5457	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	1069	158	n.a.	85,2	-
28.04.04	184	2750	89	n.a.	96,8	-
09.05.04	195	1942	87	n.a.	95,5	-
23.05.04	209	1111	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	33	134	-	-
02.06.04	219	995	48	59	95,2	94,1
22.06.04	239	1589	26	81	98,4	94,9
07.07.04	253	1871	49	71	97,4	96,2
19.07.04	266	753	16	n.a.	97,9	-
02.08.04	280	1702	79	253	95,4	85,1
23.08.04	298	685	17	100	97,5	85,4
13.09.04	322	1040	0	32	100,0	97,0
17.10.04	356	379	29	43	92,3	88,6
30.11.04	400	852	66	77	92,3	91,0
08.12.04	408	474	87	132	81,6	72,1
21.12.04	421	835	88	88	89,4	89,5
13.01.05	443	775	89	63	88,5	91,9
01.02.05	462	796	51	133	93,6	83,3
08.02.05	469	983	40	61	95,9	93,8
16.02.05	477	1890	63	143	96,7	92,5
23.02.05	484	1387	70	63	95,0	95,5
15.03.05	504	902	26	34	97,1	96,3
24.05.05	574	1898	69	68	96,3	96,4
16.06.05	597	933	57	56	93,9	94,0
28.06.05	609	974	86	84	91,2	91,4
24.07.05	635	1050	57	56	94,6	94,7
09.08.05	651	1311	67	66	94,9	95,0
24.08.05	666	781	53	52	93,2	93,3
06.09.05	679	1342	31	40	97,7	97,0

Tabelle 44: 2,6-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	191	178	n.a.	6,7	-
27.01.04	92	132	137	n.a.	-3,7	-
02.02.04	98	n.a.	291	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	242	n.a.	-	-
24.02.04	120	142	165	n.a.	-16,1	-
10.03.04	135	357	136	n.a.	61,9	-
16.03.04	141	227	112	n.a.	50,7	-
21.03.04	146	237	120	n.a.	49,2	-
23.03.04	148	343	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	147	102	n.a.	30,1	-
28.04.04	184	424	364	n.a.	14,1	-
09.05.04	195	152	99	n.a.	34,4	-
23.05.04	209	107	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	86	99	-	-
02.06.04	219	166	141	131	14,8	20,8
22.06.04	239	132	171	87	-29,1	33,8
07.07.04	253	187	123	91	34,1	51,3
19.07.04	266	58	85	n.a.	-	-
02.08.04	280	n.a.	146	121	88,9	90,9
23.08.04	298	60	79	64	-32,4	-6,7
13.09.04	322	129	99	95	23,0	26,5
17.10.04	356	32	24	19	25,2	39,7
30.11.04	400	148	116	45	21,7	69,5
08.12.04	408	39	33	21	16,6	45,5
21.12.04	421	63	48	56	24,7	11,7
13.01.05	443	54	29	42	45,2	22,3
01.02.05	462	70	38	51	46,3	27,0
08.02.05	469	274	111	128	59,6	53,3
16.02.05	477	385	90	144	76,6	62,8
23.02.05	484	335	117	174	65,0	48,0
15.03.05	504	219	111	63	49,2	71,1
24.05.05	574	134	117	105	12,9	21,3
16.06.05	597	122	133	100	-9,4	18,1
28.06.05	609	85	90	74	-5,8	12,6
24.07.05	635	103	76	65	26,1	36,6
09.08.05	651	72	102	80	-42,4	-11,2
24.08.05	666	81	82	54	-1,4	32,7
06.09.05	679	113	105	98	6,4	13,0

Tabelle 45: 1,5-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	404	376	n.a.	7,0	-
27.01.04	92	155	302	n.a.	-	-
02.02.04	98	n.a.	317	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	452	n.a.	-	-
24.02.04	120	378	349	n.a.	7,7	-
10.03.04	135	270	276	n.a.	-2,1	-
16.03.04	141	371	249	n.a.	32,7	-
21.03.04	146	202	188	n.a.	6,8	-
23.03.04	148	433	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	215	277	n.a.	-29,0	-
28.04.04	184	349	241	n.a.	31,0	-
09.05.04	195	359	319	n.a.	11,2	-
23.05.04	209		n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	311	249	-	-
02.06.04	219	315	433	423	-37,4	-
22.06.04	239	369	450	242	-21,7	34,5
07.07.04	253	380	269	233	29,3	38,6
19.07.04	266	208	191	n.a.	8,0	-
02.08.04	280	302	341	303	-13,0	-0,3
23.08.04	298	245	258	236	-5,2	3,9
13.09.04	322	299	279	280	6,5	6,2
17.10.04	356	45	89	76	-96,6	-67,8
30.11.04	400	188	186	121	1,1	35,3
08.12.04	408	65	101	58	-56,9	10,4
21.12.04	421	143	122	131	14,8	8,8
13.01.05	443	88	85	93	3,5	-5,8
01.02.05	462	69	85	89	-23,7	-30,4
08.02.05	469	249	359	249	-44,1	0,0
16.02.05	477	292	322	317	-10,2	-8,5
23.02.05	484	440	417	440	5,4	0,0
15.03.05	504	306	247	385	19,4	-25,8
24.05.05	574	199	193	281	3,2	-41,1
16.06.05	597	338	332	316	1,7	6,5
28.06.05	609	326	293	310	10,2	5,0
24.07.05	635	303	301	288	0,6	4,9
09.08.05	651	169	290	315	-71,6	-86,3
24.08.05	666	243	292	206	-19,8	15,6
06.09.05	679	289	282	323	2,5	-11,7

Tabelle 46: 2,7-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	353	251	n.a.	28,8	-
27.01.04	92	235	720	n.a.	-	-
02.02.04	98	n.a.	171	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	197	n.a.	-	-
24.02.04	120	353	148	n.a.	58,1	-
10.03.04	135	473	273	n.a.	42,1	-
16.03.04	141	345	202	n.a.	41,6	-
21.03.04	146	272	143	n.a.	47,3	-
23.03.04	148	571	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	170	168	n.a.	1,1	-
28.04.04	184	576	300	n.a.	47,8	-
09.05.04	195	203	170	n.a.	16,5	-
23.05.04	209	200	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	176	264	-	-
02.06.04	219	209	213	273	-1,9	-
22.06.04	239	316	234	280	26,0	11,5
07.07.04	253	371	233	279	37,3	24,9
19.07.04	266	173	151	n.a.	12,3	-
02.08.04	280	308	270	348	12,3	-13,1
23.08.04	298	152	120	182	21,0	-19,1
13.09.04	322	279	165	236	40,8	15,5
17.10.04	356	85	71	49	16,7	42,0
30.11.04	400	171	209	88	-22,1	48,3
08.12.04	408	102	99	122	2,5	-20,0
21.12.04	421	153	81	89	47,1	42,0
13.01.05	443	151	73	82	51,9	46,1
01.02.05	462	163	61	94	62,9	42,5
08.02.05	469	425	199	163	53,2	61,5
16.02.05	477	263	188	211	28,4	19,6
23.02.05	484	251	224	231	10,7	7,8
15.03.05	504	184	188	132	-2,1	28,4
24.05.05	574	335	316	185	5,7	44,8
16.06.05	597	193	268	166	-	-
28.06.05	609	250	202	134	19,2	46,3
24.07.05	635	165	150	99	8,7	40,1
09.08.05	651	193	213	135	-10,2	30,2
24.08.05	666	166	196	128	-18,2	23,2
06.09.05	679	269	201	228	25,2	15,2

Tabelle 47: 1,6-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	841	424	n.a.	49,5	-
27.01.04	92	570	571	n.a.	0,0	-
02.02.04	98	n.a.	211	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	479	n.a.	-	-
24.02.04	120	979	515	n.a.	47,4	-
10.03.04	135	1264	603	n.a.	52,3	-
16.03.04	141	730	426	n.a.	41,6	-
21.03.04	146	537	288	n.a.	46,5	-
23.03.04	148	1433	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	388	259	n.a.	33,4	-
28.04.04	184	1220	701	n.a.	42,5	-
09.05.04	195	776	350	n.a.	54,9	-
23.05.04	209	500	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	433	811	-	-
02.06.04	219	734	399	719	45,7	2,1
22.06.04	239	546	308	464	43,6	15,0
07.07.04	253	753	213	523	71,8	30,5
19.07.04	266	271	121	n.a.	55,5	-
02.08.04	280	555	291	664	47,5	-19,6
23.08.04	298	208	141	304	32,0	-46,1
13.09.04	322	445	177	418	60,2	6,1
17.10.04	356	186	86	161	53,7	13,3
30.11.04	400	401	293	289	26,9	27,9
08.12.04	408	210	203	362	3,6	-72,1
21.12.04	421	305	221	304	27,6	0,4
13.01.05	443	315	169	291	46,4	7,7
01.02.05	462	364	190	323	47,7	11,3
08.02.05	469	392	240	322	38,8	17,9
16.02.05	477	566	259	460	54,3	18,7
23.02.05	484	447	268	448	40,1	-0,3
15.03.05	504	346	201	271	41,8	21,7
24.05.05	574	651	355	489	45,5	24,9
16.06.05	597	568	417	443	26,5	22,0
28.06.05	609	319	299	308	6,5	3,4
24.07.05	635	308	219	230	28,8	25,2
09.08.05	651	360	358	331	0,6	8,1
24.08.05	666	294	297	299	-1,3	-2,0
06.09.05	679	549	355	497	35,5	9,6

Tabelle 48: 1,3-NDSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	159	128	n.a.	20,0	-
27.01.04	92	149	140	n.a.	6,3	-
02.02.04	98	n.a.	109	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	144	n.a.	-	-
24.02.04	120	171	116	n.a.	31,7	-
10.03.04	135	199	122	n.a.	39,1	-
16.03.04	141	93	83	n.a.	10,9	-
21.03.04	146	77	65	n.a.	16,6	-
23.03.04	148	198	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	88	73	n.a.	16,2	-
28.04.04	184	149	104	n.a.	29,8	-
09.05.04	195	187	82	n.a.	56,3	-
23.05.04	209	118	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	83	97	-	-
02.06.04	219	146	117	74	20,1	49,4
22.06.04	239	94	143	88	-53,3	5,4
07.07.04	253	115	113	93	1,5	19,0
19.07.04	266	70	80	n.a.	-14,2	-
02.08.04	280	92	116	108	-26,6	-18,3
23.08.04	298	59	70	65	-18,5	-9,9
13.09.04	322	77	75	70	2,3	9,4
17.10.04	356	32	32	27	0,7	17,4
30.11.04	400	62	75	47	-21,4	23,6
08.12.04	408	78	56	56	27,8	28,7
21.12.04	421	35	42	45	-21,5	-30,3
13.01.05	443	58	43	46	26,1	19,6
01.02.05	462	55	31	34	44,2	38,6
08.02.05	469	36	68	67	-89,6	-85,2
16.02.05	477	95	76	88	20,4	7,7
23.02.05	484	84	78	94	7,3	-11,8
15.03.05	504	55	66	54	-20,2	2,2
24.05.05	574	116	108	82	7,1	29,6
16.06.05	597	79	73	76	7,6	3,4
28.06.05	609	55	69	57	-25,3	-2,1
24.07.05	635	56	60	42	-8,5	24,9
09.08.05	651	66	76	60	-16,1	8,8
24.08.05	666	48	66	57	-37,1	-16,7
06.09.05	679	93	71	87	24,1	5,9

Tabelle 49: 1,7-NDSA-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
19.01.04	84	744	595	n.a.	20,1	-
27.01.04	92	530	676	n.a.	-27,5	-
02.02.04	98	n.a.	477	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	655	n.a.	-	-
24.02.04	120	733	583	n.a.	20,5	-
10.03.04	135	839	507	n.a.	39,6	-
16.03.04	141	557	326	n.a.	41,5	-
21.03.04	146	375	202	n.a.	46,2	-
23.03.04	148	987	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	374	315	n.a.	15,7	-
28.04.04	184	859	502	n.a.	41,6	-
09.05.04	195	699	476	n.a.	32,0	-
23.05.04	209	425	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	476	626	-	-
02.06.04	219	649	493	550	24,1	15,3
22.06.04	239	495	357	389	27,8	21,3
07.07.04	253	626	315	415	49,7	33,6
19.07.04	266	233	183	n.a.	21,5	-
02.08.04	280	507	340	518	32,9	-2,2
23.08.04	298	230	186	293	19,0	-27,6
13.09.04	322	471	290	421	38,5	10,7
17.10.04	356	171	145	148	15,3	13,5
30.11.04	400	344	355	261	-3,2	24,1
08.12.04	408	204	249	340	-22,3	-66,5
21.12.04	421	316	250	274	20,9	13,3
13.01.05	443	296	193	267	34,9	9,7
01.02.05	462	270	199	258	26,3	4,4
08.02.05	469	369	307	323	16,8	12,3
16.02.05	477	461	361	428	21,8	7,2
23.02.05	484	411	403	416	2,1	-1,1
15.03.05	504	332	281	292	15,4	12,0
24.05.05	574	525	347	516	33,8	1,8
16.06.05	597	453	346	449	23,6	0,9
28.06.05	609	361	314	354	13,1	2,0
24.07.05	635	339	174	267	48,7	21,2
09.08.05	651	380	248	326	34,6	14,1
24.08.05	666	299	170	304	43,3	-1,6
06.09.05	679	516	290	454	43,7	12,0

Tabelle 50: BTSA-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
21.11.03	25	3128	1060	n.a.	66,1	-
28.11.03	32	5967	1149	n.a.	80,8	-
03.12.03	37	1937	316	n.a.	83,7	-
10.12.03	44	1616	202	n.a.	87,5	-
15.12.03	49	2631	921	n.a.	65,0	-
19.12.03	53	1668	189	n.a.	88,6	-
29.12.03	63	2517	416	n.a.	83,5	-
06.01.04	71	n.a.	593	n.a.	-	-
12.01.04	77	n.a.	858	n.a.	-	-
18.01.04	83	n.a.	644	n.a.	-	-
19.01.04	84	1300	527	n.a.	59,5	-
27.01.04	92	1062	498	n.a.	53,1	-
02.02.04	98	n.a.	496	n.a.	-	-
19.02.04	115	n.a.	514	n.a.	-	-
24.02.04	120	1035	381	n.a.	63,2	-
10.03.04	135	1116	427	n.a.	61,8	-
16.03.04	141	1369	376	n.a.	72,5	-
21.03.04	146	821	274	n.a.	66,7	-
23.03.04	148	1410	n.a.	n.a.	-	-
15.04.04	171	823	629	n.a.	23,5	-
28.04.04	184	1400	798	n.a.	43,0	-
09.05.04	195	2043	972	n.a.	52,4	-
23.05.04	209	2651	n.a.	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	425	1907	-	-
02.06.04	219	1766	968	1607	45,2	9,0
14.06.04	231	6101	1141	4203	81,3	31,1
22.06.04	239	4161	879	4245	78,9	-2,0
29.06.04	246	4339	798	4131	81,6	4,8
07.07.04	254	1766	968	1607	45,2	9,0
12.07.04	259	2444	620	2941	74,6	-20,3
19.07.04	266	2717	740	n.a.	72,8	-
25.07.04	272	1576	900	n.a.	42,9	-
02.08.04	280	1849	840	1681	54,6	9,1
23.08.04	301	2154	n.a.	1986	-	7,8
12.09.04	322	2486	974	2233	60,8	10,2
13.10.04	352	1769	571	1204	67,7	32,0
17.10.04	356	1303	432	905	66,9	30,5
25.10.04	364	2360	390	1765	83,5	25,2
10.11.04	380	1017	352	787	65,4	22,6
24.11.04	394	1258	292	1085	76,8	13,8
01.12.04	401	2289	1171	2669	48,8	-16,6
08.12.04	408	771	447	1475	42,0	-
21.12.04	421	2224	616	2074	72,3	6,7
13.01.05	444	2201	547	1966	75,2	10,7
20.01.05	451	2957	1028	2073	65,2	29,9
01.02.05	463	2430	350	1630	85,6	32,9
16.02.05	478	4721	912	2766	80,7	41,4
23.02.05	485	3662	1550	3467	57,7	5,3
09.03.05	499	4558	950	3381	79,1	25,8
15.03.05	505	5859	1060	4986	81,9	14,9
22.03.05	512	3553	1324	2587	62,7	27,2
30.03.05	520	3592	2306	2540	35,8	29,3

06.04.05	526	8161	5113	4238	37,3	48,1
12.04.05	532	5074	993	2173	80,4	57,2
20.04.05	540	3874	1652	2904	57,4	25,0
26.04.05	546	3303	2295	2822	30,5	14,6
10.05.05	560	6559	4042	5909	38,4	9,9
18.05.05	568	4591	871	3199	81,0	30,3
24.05.05	574	4714	1385	3598	70,6	23,7
16.06.05	597	6125	1661	3521	72,9	42,5
28.06.05	609	4118	1754	3555	57,4	13,7
24.07.05	635	4105	1691	2985	58,8	27,3
09.08.05	651	4589	1835	3052	60,0	33,5
24.08.05	666	4810	1753	3350	63,6	30,4
06.09.05	679	2403	876	2100	63,6	12,6

Tabelle 51: OHBT-Konzentrationen und-Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
01.12.04	401	290	66	76	77,3	74,0
08.12.04	408	330	91	114	72,5	65,7
21.12.04	421	201	53	111	73,8	45,0
13.01.05	444	120	104	42	12,7	64,5
20.01.05	451	220	60	n.a.	72,6	-
27.01.05	458	241	65	80	72,9	66,6

Tabelle 52: BT-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
01.12.04	401	1110	201	113	81,9	89,9
08.12.04	408	906	164	201	81,9	77,9
21.12.04	421	679	313	133	53,9	80,4
13.01.05	444	863	221	141	74,4	83,7
20.01.05	451	963	141	n.a.	85,4	-
27.01.05	458	871	194	138	77,7	84,1

Tabelle 53: MTBT-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
01.12.04	401	74	56	52	23,7	29,2
08.12.04	408	47	126	114	-167,7	-142,1
21.12.04	421	124	180	92	-44,8	25,8
13.01.05	444	121	81	77	32,8	36,1
20.01.05	451	30	49	n.a.	-63,5	-
27.01.05	458	46	18	73	60,8	-60,3

Tabelle 54: BTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
28.11.03	32	7,2	2,8	n.a.	61,5	-
03.12.03	37	9,8	4,7	n.a.	52,0	-
10.12.03	44	12,2	5,9	n.a.	51,4	-
15.12.03	49	5,3	2,1	n.a.	61,3	-
19.12.03	53	8,6	4,3	n.a.	49,5	-
29.12.03	63	11,4	3,1	n.a.	72,9	-
06.01.04	71	n.a.	3,6	n.a.	-	-
12.01.04	77	n.a.	5,5	n.a.	-	-
18.01.04	83	n.a.	4,0	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	3,7	4,9	-	-
02.06.04	219	5,6	6,3	2,1	-12,4	61,6
14.06.04	231	10,0	4,5	8,6	55,2	14,7
22.06.04	239	6,5	3,0	4,0	54,2	39,1
29.06.04	246	6,9	2,3	6,3	66,5	8,3
07.07.04	254	12,9	4,8	6,8	63,0	47,2
12.07.04	259	4,4	1,1	2,6	74,4	40,0
19.07.04	266	3,9	1,2	n.a.	68,7	-
25.07.04	272	4,6	1,7	n.a.	62,3	-
02.08.04	280	4,8	2,0	3,2	58,0	33,6
23.08.04	301	14,4	4,5	5,8	68,8	59,8
08.09.04	317	12,4	3,5	5,8	71,6	53,2
13.09.04	322	12,2	3,0	5,8	75,8	52,9
06.10.04	345	16,4	5,9	8,2	64,2	49,6
17.10.04	356	n.a.	3,5	6,1	-	-
25.10.04	364	13,2	5,6	8,3	57,4	37,2
09.11.04	379	13,6	6,3	9,1	53,4	33,3
16.11.04	386	13,6	7,6	9,7	44,1	28,5
01.12.04	401	12,6	5,2	9,6	59,0	24,1
08.12.04	408	11,2	1,8	11,6	83,6	-3,6
21.12.04	421	13,5	5,2	10,3	61,6	23,7
13.01.05	444	10,2	4,3	9,4	58,1	8,5
20.01.05	451	9,3	3,3	n.a.	64,8	-
27.01.05	458	11,6	5,9	7,7	49,1	33,5
01.02.05	463	12,5	4,0	8,8	67,5	29,5
08.02.05	470	12,9	4,4	6,1	65,9	52,4
16.02.05	478	13,2	6,3	14,4	52,7	-8,8
23.02.05	485	12,3	4,0	10,1	67,4	18,5
09.03.05	498	12,2	5,1	9,6	58,0	21,8
15.03.05	504	12,1	3,4	10,3	71,8	14,8
22.03.05	511	11,5	3,2	7,4	72,4	35,9
30.03.05	519	11,7	4,0	6,8	65,7	41,5
06.04.05	527	16,5	3,5	8,6	79,0	48,0
12.04.05	533	18,1	3,7	5,9	79,7	67,6
20.04.05	541	18,7	4,8	9,0	74,5	52,1
26.04.05	547	21,6	5,2	8,7	75,8	59,7
10.05.05	561	14,7	7,0	14,5	52,6	1,6
18.05.05	569	10,5	5,0	5,7	52,7	45,3
12.06.05	588	11,3	4,6	n.a.	59,7	-
28.06.05	604	15,1	7,3	7,2	51,4	52,5
12.07.05	623	10,2	7,6	7,2	25,1	28,8
24.07.05	635	10,8	6,5	5,4	39,9	50,2
09.08.05	650	10,9	5,7	6,8	47,8	37,4
24.08.05	667	12,4	5,3	5,5	57,4	55,5
06.09.05	679	14,2	8,1	7,7	42,6	45,6

Tabelle 55: TTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
28.11.03	32	1,5	1,2	n.a.	17,2	-
03.12.03	37	1,9	2,3	n.a.	-20,6	-
10.12.03	44	2,4	1,8	n.a.	23,7	-
15.12.03	49	1,6	1,6	n.a.	2,0	-
19.12.03	53	2,3	3,1	n.a.	-31,9	-
29.12.03	63	0,9	0,9	n.a.	4,3	-
06.01.04	71	n.a.	1,2	n.a.	-	-
12.01.04	77	n.a.	7,3	n.a.	-	-
18.01.04	83	n.a.	2,4	n.a.	-	-
25.05.04	211	n.a.	1,3	1,3	-	-
02.06.04	219	1,8	3,0	1,1	-63,9	39,9
14.06.04	231	1,9	1,8	2,4	6,7	-23,7
22.06.04	239	1,3	1,0	1,2	25,2	7,8
29.06.04	246	1,7	0,9	2,3	43,7	-35,6
07.07.04	254	3,3	1,9	2,6	42,2	21,8
12.07.04	259	0,8	0,8	1,2	-5,2	-50,6
19.07.04	266	1,9	0,7	n.a.	61,9	-
25.07.04	272	2,5	1,3	n.a.	48,8	-
02.08.04	280	3,3	1,7	2,6	49,8	22,0
23.08.04	301	2,5	1,8	2,2	28,9	10,4
08.09.04	317	2,4	1,4	2,5	40,2	-1,9
13.09.04	322	5,3	2,2	3,5	59,3	33,7
06.10.04	345	n.a.	0,8	1,2	-	-
17.10.04	356	2,6	1,4	2,0	46,1	22,3
25.10.04	364	1,5	1,4	1,8	1,5	-22,8
09.11.04	379	2,2	1,4	1,6	34,3	26,2
16.11.04	386	2,6	1,4	2,6	47,5	1,6
01.12.04	401	1,1	0,4	2,0	65,0	-
08.12.04	408	2,2	2,0	2,2	8,7	1,3
21.12.04	421	1,3	1,3	1,9	0,7	-40,5
13.01.05	444	2,2	1,4	n.a.	35,4	-
20.01.05	451	5,7	4,2	4,2	26,7	26,0
27.01.05	458	11,5	4,7	9,5	59,3	17,1
01.02.05	463	1,9	1,3	1,5	29,5	23,4
08.02.05	470	13,9	11,6	17,3	16,7	-24,2
16.02.05	478	2,4	2,3	5,6	3,1	-
23.02.05	485	n.a.	n.a.	18,6	-	-
09.03.05	498	2,7	1,5	3,1	45,2	-14,7
15.03.05	504	3,2	1,4	4,5	57,1	-43,7
22.03.05	511	1,7	1,0	1,6	43,0	6,4
30.03.05	519	1,7	1,4	1,4	15,2	17,4
06.04.05	527	4,0	3,5	3,0	13,4	26,4
12.04.05	533	3,4	2,1	2,8	39,0	18,5
20.04.05	541	3,2	3,1	2,3	1,9	25,9
26.04.05	547	2,9	2,8	2,4	3,9	19,3
10.05.05	561	2,5	2,1	2,0	15,1	17,3
18.05.05	569	3,2	1,8	2,3	44,2	29,4
12.06.05	588	1,7	1,0	n.a.	40,5	-
28.06.05	604	3,5	1,8	2,9	47,1	16,0
12.07.05	623	2,3	1,9	2,4	15,9	-7,7
24.07.05	635	1,5	1,2	1,5	21,5	-3,8
09.08.05	650	1,7	0,9	1,6	49,6	6,3
24.08.05	667	2,5	1,1	2,0	56,6	19,1
06.09.05	679	3,2	1,8	2,7	43,0	14,8

Tabelle 56: 4-TTri-Konzentrationen und -Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
12.07.2004	259	0,7	0,8	1,0	-12,6	-53,8
19.07.2004	266	1,6	0,7	n.a.	58,6	-
25.07.2004	272	2,3	1,2	n.a.	49,3	-
01.12.2004	401	1,5	1,1	1,7	26,2	-11,4
08.12.2004	408	0,8	0,3	1,3	59,1	-57,3
21.12.2004	421	1,4	1,5	1,5	-8,8	-8,8
13.01.2005	444	0,9	0,9	1,3	-10,1	-56,8
20.01.2005	451	1,3	1,1	n.a.	18,5	-
27.01.2005	458	3,0	2,8	2,3	7,9	23,6
01.02.2005	463	5,4	4,0	4,6	25,9	14,5
08.02.2005	470	1,3	1,1	1,1	16,6	17,6
16.02.2005	478	6,8	6,9	9,6	-1,5	-41,6
23.02.2005	485	1,6	1,6	3,3	-0,9	-
09.03.2005	498	1,7	1,4	2,0	19,5	-18,0
15.03.2005	504	1,9	1,3	2,8	30,0	-49,4
22.03.2005	511	1,1	0,8	1,1	27,6	-1,1
30.03.2005	519	1,1	1,0	1,0	8,1	10,0
06.04.2005	527	2,9	2,8	2,1	2,6	26,6
12.04.2005	533	2,7	1,9	2,3	29,7	14,0
20.04.2005	541	2,6	2,7	1,8	-5,3	30,2
26.04.2005	547	2,2	2,1	1,8	4,8	18,3
10.05.2005	561	1,6	1,6	1,3	-1,6	18,3
18.05.2005	569	1,1	1,5	1,5	-35,9	-30,9
12.06.2005	588	1,2	0,9	n.a.	20,1	-
28.06.2005	604	2,5	1,7	2,4	29,6	1,5
12.07.2005	623	1,7	1,7	2,1	1,4	-21,0
24.07.2005	635	1,0	1,0	1,2	5,6	-14,2
09.08.2005	650	1,1	0,7	1,2	29,2	-18,2
24.08.2005	667	1,9	0,9	1,7	51,3	12,4
06.09.2005	679	2,4	1,6	2,3	31,6	4,7

Tabelle 57: 5-TTri-Konzentrationen und Eliminationen in den Kläranlagen -Versuchen

Datum	Betriebstag	Konzentration [ng/L]			Elimination [%]	
		Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
12.07.2004	259	0,1	0,1	0,2	34,0	-33,7
19.07.2004	266	0,3	0,1	n.a.	78,9	-
25.07.2004	272	0,2	0,1	n.a.	42,6	-
01.12.2004	401	1,1	0,2	0,9	77,7	20,1
08.12.2004	408	0,2	0,0	0,7	85,3	-
21.12.2004	421	0,8	0,5	0,7	37,5	17,8
13.01.2005	444	0,5	0,4	0,5	19,6	-11,7
20.01.2005	451	0,9	0,3	n.a.	61,1	-
27.01.2005	458	2,7	1,4	1,9	48,2	28,7
01.02.2005	463	6,1	0,7	4,9	89,0	19,4
08.02.2005	470	0,6	0,3	0,4	57,4	35,6
16.02.2005	478	7,2	4,8	7,7	33,8	-7,8
23.02.2005	485	0,8	0,7	2,3	11,6	-
09.03.2005	498	1,0	0,1	1,1	88,2	-9,2
15.03.2005	504	1,3	0,0	1,8	96,3	-35,5
22.03.2005	511	0,6	0,2	0,5	72,6	20,7
30.03.2005	519	0,6	0,4	0,4	29,2	31,9
06.04.2005	527	1,1	0,7	0,8	40,9	25,8
12.04.2005	533	0,7	0,2	0,5	73,0	34,9
20.04.2005	541	0,6	0,4	0,5	34,5	6,6
26.04.2005	547	0,7	0,7	0,6	1,3	22,4
10.05.2005	561	0,9	0,5	0,7	45,5	15,6
18.05.2005	569	2,1	0,2	0,8	88,3	62,6
12.06.2005	588	0,6	0,1	n.a.	81,1	-
28.06.2005	604	1,0	0,1	0,5	89,4	50,8
12.07.2005	623	0,6	0,2	0,4	60,3	33,0
24.07.2005	635	0,4	0,2	0,3	61,4	22,2
09.08.2005	650	0,7	0,1	0,4	81,0	44,0
24.08.2005	667	0,6	0,2	0,4	73,5	40,2
06.09.2005	679	0,8	0,2	0,5	75,2	43,7

I.2.3 Vergleich mit anderen MBR

Tabelle 58: Mittlere Konzentrationen und Eliminationen in drei P-THREE-MBR-Anlagen an verschiedenen Standorten und den entsprechenden CAS-Anlagen

Standort	Mittlere Konzentration ($\pm$ Stabw) [$\mu\text{g/L}$]			% Elimination	
	Zulauf	MBR Ablauf	CAS Ablauf	MBR	CAS
BTri					
Wiesbaden	$14,8 \pm 2,9$	$4,9 \pm 0,6$	$7,0 \pm 0,8$	66,4	51,8
Berlin	$17,9 \pm 2,6$	$4,8 \pm 1,4$	$9,3 \pm 3,1$	72,3	45,8
Barcelona	$12,5 \pm 2,2$	$12,1 \pm 2,4$	$6,3 \pm 1,7$	49,8	2,9
5-TTri					
Wiesbaden	$0,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,0$	$0,4 \pm 0,2$	41,4	10,9
Berlin	$0,8 \pm 2,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	39,0	21,1
Barcelona	$4,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$	91,1	94,9
4-TTri					
Wiesbaden	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,1$	26,6	-2,7
Berlin	$2,4 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,5$	21,5	6,0
Barcelona	$4,9 \pm 1,6$	$2,3 \pm 0,7$	$4,4 \pm 1,3$	52,1	8,9

Tabelle 59: Prozentuale Entfernung von P3 in MBR und CAS

Substanz	% Entfernung CAS	% Entfernung MBR	% Verbesserung	Quelle
P-THREE TU Berlin				
BTSA	20	65	45	-
BTri	36	60	24	-
5-TTri	22	60	38	-
4-TTri	0	14	14	-
OHBT	59	66	7	-
BT	77	83	6	-
1,6-NDSA	13	36	23	-
2,7-NDSA	20	26	6	-
1,7-NDSA	11	26	15	-
2-NSA	92	94	2	-
1-NSA	92	92	0	-
1,3-NDSA	5	0	-5	-
1,5-NDSA	0	0	0	-
2,6-NDSA	22	35	13	-
P-THREE Projektpartner				
NP1EO	46	94	48	Projektpartner CSIC
NP2EO	53	92	39	Projektpartner CSIC
Bay-Acid	24	93	69	Bernhard et al., 2006
DEET	17	62	45	Bernhard et al., 2006
MCP	13	50	37	Bernhard et al., 2006
Diclofenac	24	58	34	Bernhard et al., 2006
Clofibrinsäure	26	54	28	Bernhard et al., 2006
TCEP	30	37	7	Bernhard et al., 2006
Carbamazepin	7	13	6	Bernhard et al., 2006
Ibuprofen	97	99	2	Bernhard et al., 2006
SPC	96	98	2	Bernhard et al., 2006
DCBA	81	83	2	Bernhard et al., 2006
EDTA	1	0	-1	Bernhard et al., 2006
TCPP	13	12	-1	Bernhard et al., 2006
Andere Projekte				
Phenazon	20	53	33	Zuehlke et al., 2003
AAA	27	54	27	Zuehlke et al., 2003
FAA	6	44	38	Zuehlke et al., 2003
Estradiol	96	97	1	Zuehlke et al., 2003
Estron	94	99	5	Zuehlke et al., 2003
Ethinylestradiol	75	88	13	Zuehlke et al., 2003
BT	35	66	31	Kloepfer et al., 2004
BTSA	0	11	11	Kloepfer et al., 2004
MBT	89	89	0	Kloepfer et al., 2004
OHBT	72	91	19	Kloepfer et al., 2004

II.3 Physikalisch-chemische Prozesse

I.3.1 Ozonung

Tabelle 60: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 01.03.05

Spezifische Ozonzehrung [mgO ₃ /mg DOC ₀]	Konzentrationen [µg/L]			c/c ₀		
	BTri	TTri	BTSA*	BTri	TTri	BTSA
0	16,4	18,6	10392	1,00	1,00	1,00
0,2	13,4	14,2	15583	0,82	0,76	1,00
0,4	8,1	8,0	12519	0,50	0,43	0,80
0,8	1,7	0,2	3970	0,11	0,01	0,25
1	0,2	0,01	3266	0,01	0,00	0,21
1,2	0,01	n.n.	422	0,00	0,00	0,03

Tabelle 61: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 07.06.05

Spezifische Ozonzehrung [mgO ₃ /mg DOC ₀]	Konzentrationen [µg/L]			c/c ₀		
	BTri	TTri	BTSA	BTri	TTri	BTSA
0	6,0	1,8	2,0	1,00	1,00	1,00
0,2	4,6	1,5	1,9	0,77	0,83	0,91
0,3	4,1	0,9	1,6	0,69	0,53	0,79
0,5	1,6	0,2	0,8	0,28	0,13	0,40
0,8	0,4	0,01	0,3	0,06	0,01	0,16
1,1	0,04	n.n.	0,08	0,01	0,00	0,04
1,4	0,02	n.n.	0,04	0,00	0,00	0,02

Tabelle 62: Benzotriazol- und BTSA-Konzentrationen im Pilotox-Versuch vom 10.05.05

Spezifische Ozonzehrung [mgO ₃ /mg DOC ₀]	Konzentrationen [µg/L]			c/c ₀		
	BTri	TTri	BTSA	BTri	TTri	BTSA
ohne Ultrafiltration						
0	4,8	1,4	1,7	1,00	1,00	1,00
0,4	3,3	0,76	1,5	0,68	0,54	0,87
0,9	0,12	0,02	0,16	0,03	0,02	0,09
mit Ultrafiltration						
0	5,0	1,5	2,1	1,00	1,00	1,00
0,4	2,2	0,50	0,91	0,43	0,34	0,43
0,9	0,03	n.n.	0,09	0,01	0,00	0,04