

**Einfluss von biogenen Wasserinhaltsstoffen auf die Eliminierung  
von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin durch  
Adsorption an Pulveraktivkohle**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Biotechnologe  
**Kai Werner Lehnberg**  
aus Berlin-Wilmersdorf

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Wolfgang Dott  
Universitätsprofessor Dr. Andreas Schäffer

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online  
verfügbar.

Akademische Edition Umweltforschung

Publikationsreihe des interdisziplinären  
Umwelt-Forums der RWTH Aachen

Band 46/2010

**Kai Werner Lehnberg**

**Einfluss von biogenen Wasserinhaltsstoffen  
auf die Eliminierung von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol,  
Bisphenol A und Ciprofloxacin durch  
Adsorption an Pulveraktivkohle**

Herausgeber:  
Univ.-Prof. Dr. W. Dott  
Institut für Hygiene und Umweltmedizin

Shaker Verlag  
Aachen 2010

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2010)

Copyright Shaker Verlag 2010

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9497-7

ISSN 1437-532X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen  
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Die praktischen Tätigkeiten für diese Arbeit wurden am Institut für Hygiene und Umweltmedizin im Universitätsklinikum der RWTH Aachen University in Deutschland durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert.

## **Kurzfassung**

Die weltweite Verknappung von Wasserressourcen und deren zunehmende Verschmutzung erfordern eine Abwasseraufbereitung, die Schadstoffe auf umweltverträgliche Mengen reduziert und eine Wiederverwendung des Wassers ermöglicht. Eine besondere Herausforderung stellt die Entfernung von Spurenschadstoffen dar, da diese durch herkömmliche Reinigungsverfahren in der Abwasserbehandlung nur unzureichend zurückgehalten werden und selbst in geringsten Konzentrationen eine Schadwirkung besitzen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich Spurenschadstoffe aus Kläranlagen-Ablaufwasser mittels einer Kombination aus Adsorption an Pulveraktivkohle und Retention durch Nanofiltration in einer Pilotanlage entfernen lassen. Dazu wurden zwei endokrin wirksame Substanzen, Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, als Indikatoren für das Entfernungsverhalten von moderat unpolaren beziehungsweise unpolaren Spurenschadstoffen in Kläranlagen-Ablauf verwendet. Bei Dosierung von 100 mg/l Pulveraktivkohle beziehungsweise 350 mg/l Herdofenkoks konnten 99,9 Prozent Bisphenol A und 99,8 Prozent 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zurückgehalten werden. Mit diesen Entfernungsraten ließen sich die in der Literatur genannten Gehalte der untersuchten Spurenschadstoffe im Kläranlagen-Ablaufwasser auf umweltverträgliche Konzentrationen reduzieren. Die Adsorption an die verwendeten Pulveraktivkohlen war bei den genannten Dosierungen vollständig für die erreichte Entfernung der Spurenstoffe verantwortlich.

Zur weiteren Untersuchung der Adsorption von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulveraktivkohle wurden im Labormaßstab Adsorptions-Isothermen und Adsorptions-Kinetiken von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und zusätzlich vom polaren und ladungstragenden Antibiotikum Ciprofloxacin bestimmt. Für alle drei untersuchten Spurenschadstoffe konnte ein verlangsamender Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer Adsorption in Phosphatpuffer festgestellt werden. Auch die Adsorptionskapazität wurde für alle untersuchten Spurenschadstoffe durch die Anwesenheit von Kläranlagenablaufwasser reduziert. Je nach Polarität der Adsorptive führten unterschiedliche Mechanismen dazu, dass sich im Gegensatz zur Adsorption in Phosphatpuffer kein linearer Zusammenhang zwischen der Polarität und der Adsorptionskapazität der drei untersuchten Spurenschadstoffe in Kläranlagen-Ablaufwasser herstellen ließ.

Diese Arbeit zeigt, dass biogene Inhaltsstoffe, wie Huminstoffe, Proteine und Kohlenhydrate, einen Einfluss auf die Adsorption von Spurenschadstoffen in Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulveraktivkohle besitzen. Für das untersuchte Kläranlagen-Ablaufwasser konnten Huminsäuren und Proteine sowie ihre Untereinheiten als dominierende biogene Wasserinhaltstoffe identifiziert werden. Zur Ermittlung des Einflusses der einzelnen Stoffgruppen wurden diese substituiert und ihr Einfluss auf die Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin untersucht. Dieser war je nach den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe und der biogenen Komponenten des Kläranlagenablaufwassers verschieden. Während das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol mit einer Reduktion der Adsorptionskapazität auf die Anwesenheit von biogenen Inhaltsstoffen reagierte, konnten bei polaren oder geladenen Verbindungen, wie den verwendeten Substanzen Bisphenol A und Ciprofloxacin, Adsorptionsvorgänge durch die Anwesenheit von biogenen Wasserinhaltstoffen verbessert werden, wofür vor allen Dingen polare und ionische Wechselwirkungen das Adsorptionsverhalten beeinflussten. Damit weisen die durchgeföhrten Versuche nicht-hydrophoben Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle bei der Entfernung von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser zu.

## Abstract

The demand for potable water increases worldwide while fresh water resources are continuously decreasing. Therefore, procedures and processes for preserving water resources by removing or preventing water pollution become ever more important. Besides pathogens, organic trace pollutants cause major concerns in waste water reclamation schemes like managed aquifer recharge or direct production of potable water. Conventional waste water treatment plants (WWTP) show insufficient removal for micro-pollutants which show adverse effects on the environment in trace concentrations.

In this study the removal of micro-pollutants by adsorption to powdered activated carbon and retention by nanofiltration (PAC/NF) was investigated. Therefore two substances, Bisphenol A and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, were spiked to WWTP effluent which was treated by a PAC/NF pilot plant. The substances were chosen as indicators for moderately non polar and non polar micro-pollutants. With powdered activated carbon dosages of 100 mg/l or 350 mg/l, respectively, 99.9% of Bisphenol A and 99.8% 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol were retained by the pilot plant. With respect to the highest concentrations detected in the environment to date, these removal rates lead to concentrations that do not show effects on the environment. These removal rates were primarily achieved by adsorption to powdered carbon.

To investigate the adsorption of micro-pollutants from WWTP effluent, further experiments were performed to evaluate the adsorption kinetics and isotherms of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A, and additionally of Ciprofloxacin as a charged and polar micro-pollutant. All of them showed slower adsorption kinetics in WWTP effluent compared to adsorption in 5 mM phosphate buffer. Adsorptive capacity was also reduced by the presence of the WWTP effluent. Depending on the physical-chemical proprieties of the adsorbate, different mechanisms lead to reduced adsorptive capacities. Therefore no correlation between polarity and adsorptive capacity was found in WWTP effluent in contrast to adsorption in 5 mM phosphate buffer. Further investigation showed effects of biogenic WWTP effluent compounds like humic substances, proteins or carbohydrates on the adsorption of micro-pollutants in WWTP effluent. For the WWTP effluent of this study, humic acids and proteins as well as their subunits were identified as major compounds. Substitutes for carbohydrates, humic substances and proteins were selected to evaluate their influence on the adsorption of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A, and Ciprofloxacin to powdered activated carbon. Results showed that the influence depends on the physical-chemical properties of the adsorptive. In the presence of the substitutes, the non polar 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol displayed a reduction of the adsorptive capacity, while the moderately non polar Bisphenol A as well as the polar and

## Abstract

---

charged Ciprofloxacin showed enhanced adsorption. The results indicate that polar and ionic interactions could be responsible for this influence on the adsorption processes. The conducted experiments lead to the assumption that hydrophobic interactions play an important role in the removal of micro-pollutants from WWTP effluent.

**Inhaltsverzeichnis**

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung .....	1
1.1 Abwasserbehandlung und Wiederverwendung .....	1
1.1.1 Entwicklung der Abwasserbehandlung .....	1
1.1.2 Verwendung von Abwasser.....	5
1.1.3 Zusammensetzung von Kläranlagen-Ablaufwasser.....	7
1.2 Spurenschadstoffe - Vorkommen und Entfernungsstrategien .....	7
1.2.1 Spurenschadstoffe oder Schadstoffspuren? .....	7
1.2.2 Endokrin wirksame Substanzen.....	9
1.2.3 Antibiotika .....	12
1.2.4 Strategien und Mechanismen zur Entfernung.....	13
1.3 Adsorption .....	16
1.3.1 Grundlagen.....	16
1.3.2 Adsorptionsgleichgewichte.....	17
1.3.3 Kinetik der Adsorption .....	20
1.4 Ziele dieser Arbeit .....	22
2 Material und Methoden .....	25
2.1 Ausgewählte Spurenschadstoffe, Substituenten und Adsorbentien.....	25
2.1.1 Bisphenol A .....	25
2.1.2 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol .....	25
2.1.3 Ciprofloxacin .....	26
2.1.4 Substituenten.....	27
2.1.5 Adsorbentien.....	27
2.2 Analytische Verfahren .....	28
2.2.1 HPLC-FLD-Analytik von Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol .....	28
2.2.2 HLPC-MS/MS-Analytik von Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol .....	29
2.2.3 UPLC-MS/MS-Analytik von Ciprofloxacin.....	30
2.2.4 GPC-HPLC zur Analyse des Kläranlagenablaufs .....	30
2.2.5 Gesamter organischer Kohlenstoff .....	31
2.2.6 Analyse von Metallgehalten .....	31
2.2.7 Photometrische Bestimmungen von Protein und Huminsäuren .....	31
2.2.8 Photometrische Bestimmungen von Kohlenhydraten.....	32
2.3 Methoden zur Bestimmung der Adsorptionscharakteristika .....	32

2.3.1 Kinetik .....	32
2.3.2 Isothermen .....	33
2.4 Pilotanlagenversuche mittels Kombination von Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt durch Nanofiltration .....	34
2.4.1 Aufbau und Betriebsparameter der Pilotanlage .....	34
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>37</b>
3.1 Entfernung von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser mittels Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt mittels Nanofiltration .....	37
3.1.1 Rückhalt von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A durch direkte Nanofiltration .....	37
3.1.2 Entfernung von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A durch Nanofiltration und Dosierung unterschiedlicher Pulverkohlekonzentrationen .....	39
3.1.3 Diskussion über die Pilotanlagenversuche zur Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt durch Nanofiltration.....	43
3.2 Etablierung der experimentellen Verfahren.....	46
3.2.1 Abtrennung der Pulverkohle.....	46
3.2.2 Vergleich der Regression mittels Freundlich- und Langmuirgleichungen .....	48
3.2.3 Diskussion über die Etablierung der experimentellen Verfahren.....	49
3.3 Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin aus Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulverkohle .....	51
3.3.1 Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionskinetik.....	51
3.3.2 Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionsisothermen .....	56
3.3.3 Diskussion über den Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorption .....	58
3.4 Analyse des Kläranlagen-Ablaufwassers der Kläranlage Aachen Soers .....	60
3.4.1 Anorganische und organische Inhaltsstoffe .....	60
3.4.2 Molekülgrößenverteilung und UV-Absorptionspektron .....	61
3.4.3 Adsorption natürlichen und substituierten biogenen Wasserinhaltsstoffen an Pulveraktivkohle .....	65
3.4.4 Diskussion über die Analyse des Kläranlagen-Ablaufwassers.....	67
3.5 Einfluss von Komponenten des Kläranlagen-Ablaufwassers auf die Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin .....	68
3.5.1 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Proteine, Peptide und Aminosäuren .....	68
3.5.2 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Humin- und Fulvinsäuren.....	70
3.5.3 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Kohlenhydrate .....	73
3.5.4 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Änderungen des pH- Werts und der Ionenstärke.....	75
3.5.5 Adsorptionsisothermen in Gegenwart eines Substituentengemisches.....	79
3.5.6 Diskussion über den Einfluss von Komponenten des Kläranlagen-Ablaufwassers auf die Adsorption der untersuchten Spurenstoffe .....	81
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>87</b>
4.1 Zusammenfassung .....	87

4.2	Ausblick .....	91
5	Literatur .....	93
6	Abkürzungsverzeichnis .....	109
7	Abbildungsverzeichnis .....	111
8	Tabellenverzeichnis.....	113
9	Anhang .....	116
9.1	Prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmen-richtline der Europäischen Union.....	116
9.2	Isothermenvergleich Langmuir und Freundlich .....	116
	Bereits publizierte Inhalte .....	121
	Lebenslauf .....	122
	Danksagung .....	123

## 1 Einleitung

### 1.1 Abwasserbehandlung und Wiederverwendung

#### 1.1.1 Entwicklung der Abwasserbehandlung

Seit Menschen sesshaft wurden, sahen sie sich mit der Aufgabe konfrontiert mit Abfällen oder Fäkalien verunreinigtes Wasser, also Abwasser, zu entsorgen. Nach heutigem Erkenntnisstand wurden bereits im dritten Jahrtausend vor Christi Geburt in Mesopotamien offene Gräben benutzt, um Abwasser aus Siedlungsgebieten herauszuführen. Dabei kam das Durchflusssprinzip zum Einsatz, welches besagt, dass das aus Quellen oder Brunnen gewonnene Frischwasser durch die Siedlung fließt und als Abwasser in einen Fluss oder ein anderes Oberflächengewässer gelangt (Höll, 2002). Die abgeleiteten Abwässer wurden im Idealfall von den Trinkwasserquellen räumlich entfernt, sodass natürliche Barrierefunktionen, wie zum Beispiel Adsorption an Bodenpartikel oder biologische Degradation, pathogene Organismen und Verunreinigungen zurückhalten konnten. Dies diente bereits in vorchristlicher Zeit der Prävention von Krankheiten wie zum Beispiel Typhus, Bakterienruhr und Cholera, die von den im Abwasser vorkommenden Bakterien *Salmonella typhi*, *Shigella sp.* und *Vibrio cholerae* verursacht werden. Im 2. Jahrtausend vor Christi Geburt wurde in der antiken Hafenstadt Ugarit im heutigen Syrien bereits eine steinerne, geschlossene Abwasserkanalisation angelegt. Abbildung 1.1-1 zeigt erhaltene Reste.



Abbildung 1.1-1: Überreste eines Abwasserkanals im Ruinenfeld von Ugarit in Syrien aus dem 2. Jahrtausend vor Christus. Der Kanal besaß bereits Decksteine und führte unter bebautem Gebiet hindurch.

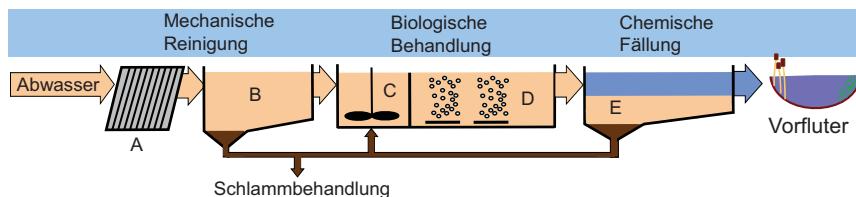
Bis heute ist die Cloaca Maxima in Rom (Ab-)Wasser führend, welche 600 vor Christus wahrscheinlich als offenes Kanalsystem für Frischwasser angelegt worden ist und später aus Platzgründen überbaut wurde und zur Entsorgung von Abwasser verwendet wurde (Hopkins, 2007). Die ältesten Kanäle zur Abwasserentsorgung in Deutschland wurden in Köln und Trier gefunden und stammen aus der Römerzeit.

Im Mittelalter wurden zumeist durch eine sogenannte Schwemmkanalisation häusliche Abfälle und Fäkalien auf der Straße entsorgt und durch Regen- oder Flusswasser in umliegende Gewässer gespült. In Freiberg im heutigen Sachsen wurde jedoch 1186 mit dem Bau einer unterirdischen Abwasserkanalisation, den sogenannten Anzüchten, begonnen, um die auf Grund des Bergbaus stark verschmutzten Abwässer aus der Stadt herauszuleiten (Mucke, 2004). Auch im Schlesischen Bunzlau wurden seit 1531 Abwässer gesammelt und auf Feldern verrieselt (Meurer, 2000). Wien war 1739 die erste Großstadt der Neuzeit, die innerhalb der Stadtmauern vollständig kanalisiert war. Aber auch diese Kanäle leiteten die Abwässer ungeklärt in die Wienerwaldbäche, die auch zum Waschen genutzt wurden und die in der Nähe von Trinkwasserbrunnen lagen. Im 19. Jahrhundert führte eine Kontamination des dort gewonnenen Trinkwassers mit Abwasser zu einer schweren Choleraepidemie, so dass man beschloss, die Abwasserkanäle vollständig abzudecken und das Abwasser durch Sammelkanäle in die Donau zu leiten. Die schweren Cholera- und Typhusepidemien im 19. Jahrhundert in Wien, Hamburg und London führten zu der Erkenntnis, dass nicht nur eine flächendeckende Abwasserkanalisation, sondern auch eine reinigende Behandlung von Abwasser notwendig ist. Eine Schlüsselrolle kam dabei dem Londoner Arzt John Snow zu, der die Ausbreitung der Erkrankungen in London mit verschmutzten Oberflächenbeziehungsweise Brunnenwasser in Verbindung brachte. Als Konsequenz entschied man in Berlin erstmals 1876 die Abwässer nicht wie bisher in die umliegenden Gewässer einzuleiten, sondern diese auf Rieselfelder aufzubringen oder in Senkgruben zu versickern und die Bodenpassage zur Reinigung zu verwenden.

Die Behandlung von Abwasser diente - und dient auch heutzutage - primär der Prävention von Krankheiten, die durch direkten oder indirekten Kontakt mit den Pathogenen im Abwasser ausgelöst werden. Neben den erwähnten bakteriellen Krankheitserregern finden sich im Abwasser pathogene Viren und Protozoen. Eine Gefahr für die menschliche Gesundheit geht aber auch von Substanzen aus, die in toxisch wirkenden Konzentrationen im Abwasser vorhanden sein können. Insbesondere das industrielle Abwasser war und ist auch heute noch oftmals stark mit chemischen Noxen belastet. Insbesondere die industrielle Revolution im 19. Jahrhundert belastete viele Abwasser empfängende Gewässer über ihre Fähigkeiten zur Selbstreinigung hinaus. Die die Industrialisierung begleitende Bevölkerungszunahme führte neben der erhöhten Belastung der Gewässer gleichzeitig zu einem steigendem Bedarf an Trinkwasser. Im Jahr 1911 wird der für das Ruhrgebiet namensgebende Fluss Ruhr mit "[...] eine braunschwarze Brühe, die stark nach Blausäure riecht, keine Spur Sauerstoff enthält und absolut tot ist." beschrieben (Thienemann, 1911).

Zwei Jahre später trat das Ruhrreinhaltungsgesetz in Kraft, dass auf einem Gutachten von Karl Imhoff zur Reinhaltung der Ruhr beruhte.

Die ersten technischen Kläranlagen im 19. Jahrhundert bestanden aus einer mechanischen Reinigung. Das vorgereinigte Abwasser wurde anschließend einem Vorfluter, oder zur weiteren Reinigung Abwasserrischteichen oder Rieselfeldern zugeführt. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden in Kläranlagen erstmals auch biologische und chemisch-physikalische Reinigungsverfahren eingesetzt. Die dafür in Großbritannien erfundenen und von Imhoff in ihrer Technik weiterentwickelten Tropfkörper- und Belebtschlammverfahren setzen auf mikrobielle Gemeinschaften, die die Schmutzstoffe aus dem Abwasser aufnehmen, metabolisieren und mineralisieren (Imhoff, 1906). Nach dem 2. Weltkrieg wurden in Deutschland, auch auf Grund des Erlasses und der Anwendung von wasserrechtlichen Vorschriften, vielerorts Kläranlagen errichtet, sodass heute 96% der Bevölkerung ihr Abwasser in eine Kläranlage leitet (Statistisches Bundesamt, 2004). Die Abbildung 1.1-2 zeigt schematisch eine Kläranlage, wie sie in Deutschland heute fast ausschließlich eingesetzt wird.



**Abbildung 1.1-2:** Schema einer Kläranlage mit mechanischer, biologischer und chemischer Reinigung.  
A: Rechen und Sieb, B: Primärsedimentation, C: vorgeschaltete Denitrifikation,  
D: Nitrifikation, E: Sekundärsedimentation

Die mechanische Reinigung entfernt durch Rechen und (Fein-)Siebe gröbere Partikel, sowie Sand durch Sedimentation und Fett durch Abscheidung. Nachfolgend findet eine biologische Behandlung statt, die mit Hilfe von in Flocken wachsenden Mikroorganismen, dem Belebtschlamm, Schmutzstoffe aus dem Abwasser in partikuläre sedimentierbare Biomasse umwandelt. Einige Schadstoffe werden in dieser Reinigungsstufe auch ohne Metabolisierung durch Adsorption zurückgehalten. Anstelle von Belebtschlamm werden auch Biofilme auf Aufwuchskörpern (Tropfkörper) zur biologischen Reinigung verwendet. Insbesondere zur Reduzierung der Stickstoffkonzentrationen werden aerobe (Nitrifikation) und anoxische (Denitrifikation) Bedingungen in verschiedenen Verfahren kombiniert. Während oder nach der der biologischen Behandlung wird das Abwasser oftmals noch einer chemischen Behandlung unterzogen, bei der zum Beispiel Phosphate durch Eisensalze präzipitiert werden. Die in der mechanischen Reinigung abgetrennten festen Bestandteile sowie der überschüssige Belebtschlamm werden einer Schlammbehandlung unterzogen. Diese besteht aus in der Regel aus einer Entwässerung und Faulung des Schlamms unter anaeroben Bedingungen.

Seit den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts spielen in Europa umweltpolitische Gedanken verstärkt eine Rolle in der Abwasserbehandlung. Im Jahr 1991 wurden Grenzwerte für die Konzentration der Hauptnährsalze Phosphat und Nitrat sowie die organische Fracht im Kläranlagen-Ablaufwasser festgelegt, um das ökologische Gleichgewicht der als Vorfluter genutzten Gewässer zu erhalten beziehungsweise wiederherzustellen (EU-91/271/EWG, 1991). Insbesondere einer Eutrophierung der Gewässer sollte damit entgegengewirkt werden. Tabelle 1.1-1 zeigt die gesetzlich verankerten Maximalkonzentrationen beziehungsweise die prozentuale Mindestverringerungen, die kommunales Kläranlagen-Ablaufwasser zu erfüllen hat.

**Tabelle 1.1-1:** Gesetzlich vorgeschriebene maximale Ablaufkonzentrationen bzw. minimale Entfernungsraten kommunaler Kläranlagen. BSB<sub>5</sub>: Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; EW: Einwohnerwert. Angaben gemäß Kommunalabwasserrichtlinie (EU-91/271/EWG, 1991).

Parameter	Konzentration	Prozentuale Mindestverringerung
BSB <sub>5</sub>	25 mg/l O <sub>2</sub>	70 - 90
CSB	125 mg/l O <sub>2</sub>	75
Suspendierte Schwebstoffe	35 mg/l (>10.000 EW)	90
	60 mg/l (<10.000 EW)	70
Gesamtphosphor	1 mg/l (>100.000 EW)	80
	2 mg/l (<100.000 EW)	
Gesamtstickstoff	10 mg/l (>100.000 EW)	70 - 80
	15 mg/l (<100.000 EW)	

Basierend auf der Erkenntnis, dass auch die diesen Kriterien entsprechenden Kläranlagenabläufe eine negativen Effekt auf die Vorfluter haben (Garric *et al.*, 1996), wurden in der Europäischen Union weitere Anstrengungen unternommen, Wasserkörper zu schützen. Mit der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft aus dem Jahr 2000 und ihrer Änderung aus dem Jahr 2006 wurden unter anderem folgende, weitergehende Ziele definiert: Die Verbesserung des Zustandes aquatischer Ökosysteme, Förderung nachhaltiger Wasserwirtschaft, Reduzierung der Konzentration von 33 prioritären und prioritär gefährlichen Stoffen in Gewässern (siehe Anhang, Kapitel 9.1). Die Richtlinie sieht vor, dass die Ziele bis 2015 erreicht werden sollen. Die Festlegung von prioritären Stoffen trägt der Erkenntnis Rechnung, dass bestimmte Einzelsubstanzen in auch geringeren Konzentrationen in Gewässern ein Risiko für aquatische Ökosysteme und die Gesundheit des Menschen auf Grund ihrer toxischen Eigenschaften bedeuten können. Intakte Ökosysteme sind für die Gesundheit und Lebensqualität der Bevölkerung notwendig und gewährleisten durch ihre Nutzung wirtschaftliche Vorteile. Da die aufgeführten Stoffe auch durch das Ablaufwasser von Kläranlagen in die Umwelt gelangen, stellt die Forderung nach der Reduzierung ihres Eintrags auch eine Herausforderung für die Aufbereitung von Abwasser dar (Petrovic *et al.*, 2003; Richardson *et al.*, 2005).

### 1.1.2 Verwendung von Abwasser

Obwohl das Durchflussprinzip in der Abwasserwirtschaft auch heute noch angewandt wird, findet in vielen Fällen eine indirekte Kreislaufwirtschaft statt. Zum Beispiel werden Flüsse stromaufwärts als Vorfluter von Kläranlagen verwendet, während stromabwärts das Flusswasser für die Brauch- und Trinkwasserproduktion verwendet wird. Eine Verschmutzung von Wasserkörpern durch Schadstoffe aus dem Abwasser erhöht dadurch das Risiko einer Kontamination von Wasser, das für die Trinkwasseraufbereitung verwendet wird. Dies gilt insbesondere für Schadstoffe, die gut wasserlöslich und schwer biologisch abbaubar sind, da sie schlecht durch natürliche Barrieren zurückgehalten werden und in der Natur nicht oder nur im geringen Umfang metabolisiert werden. Daher ist trotz der durch die Umweltgesetzgebung bewirkten Verringerungen der Schadstofffrachten des in Gewässer eingebrachten Abwassers im Allgemeinen in den letzten 25 Jahren in Europa ein stetig steigender Druck auf die Wasserressourcen zu verzeichnen. Die wachsende Bevölkerung, zunehmender Wohlstand und eine fortschreitende Industrialisierung führen zu einem wachsenden Bedarf an aufbereitetem Frischwasser und einem verstärkten Aufkommen an Abwasser mit einhergehender Belastung der Gewässer durch persistente Schadstoffe (Hochstrat *et al.*, 2003).

Obwohl Europa über reichhaltige Wasserressourcen verfügt, sind nahezu 70% der Bevölkerung durch Wasserverknappung und Wasserverschmutzung in ihrem Lebenswandel bedroht (Bixio *et al.*, 2006). Selbst im grundwasserreichen Deutschland sind umfassende Anstrengungen im Wassermanagement notwendig, um in der Zukunft eine Balance zwischen Verfügbarkeit und Verbrauch an Trink- und Brauchwasser zu gewährleisten (OECD, 2003). Es ist davon auszugehen, dass der prognostizierte Klimawandel in Regionen, die bereits heute unter Wasserknappheit leiden, den Druck auf bestehende Ressourcen noch steigern wird (Vairavamoorthy *et al.*, 2008). Neben der Verringerung des Wasserverbrauchs und damit möglicherweise einhergehenden Beschränkungen des Lebenswandels beziehungsweise der Wachstumsmöglichkeiten insbesondere von Schwellen- und Entwicklungsländern, ist der Wechsel vom Durchflussprinzip zu einer direkteren Kreislaufwirtschaft eine Möglichkeit, nachhaltig mit der Ressource Wasser umzugehen. Eine Wiederverwendung des Abwassers kann die natürlichen Wasservorkommen schonen und ermöglicht in wasserarmen Regionen eine Hebung des Lebensstandards, die mit herkömmlichen Methoden nicht zu gewährleiten wäre. Die Aufbereitung von Abwasser ist jedoch mit Kosten verbunden, die mit der erforderlichen Reinheit des behandelten Abwassers steigen. Sinnvoll ist deswegen, das Abwasser den Anforderungen des Einsatzzwecks entsprechend zu reinigen. Die Tabelle 1.1-2 gibt einen Überblick über einige der im von der europäischen Union geförderten Forschungsprojekts "Integrated Concepts for reuse of Upgraded Wastewater" (Aquarec) entwickelten nutzungsbedingten Anforderungen hinsichtlich ihrer mikrobiellen und chemischen Parameter (Aquarec, 2006).

**Tabelle 1.1-2:** Qualitätsstufen für unterschiedliche Anwendungen von aufbereitetem Abwasser. Es sind auszugsweise Ergebnisse des Aquarec-Projekts dargestellt (Aquarec, 2006). n. vorh.: nicht vorhanden; - nicht genannt; <sup>1</sup>Gesamtpestizidgehalt; <sup>2</sup>Endokrin wirksame Substanzen (E-Screen); <sup>3</sup>Gehalt der einzelnen Substanzen; <sup>4</sup>Gesamtchromgehalt; <sup>5</sup>Pro Einzelsubstanz.

Parameter \ Kategorie	Bewässerung	Einleitung in die Umwelt	Indirekte Einleitung in Trinkwasserquellen	Industrielles Kühlwasser
KBE/ml	<10.000- <100.000	<10.000- <100.000	<100.000	< 10.000
Coliforme/ml	n. vorh.	<10.000	<10.000	<10.000
Coliphagen/ml	<1-<100	-	-	-
pH	6,0 - 9,5	6,0 - 9,5	7,0 - 9,0	7,0 - 8,5
BSB <sub>5</sub> [mg/l]	10 - 20	10 - 20	-	-
CSB mg/l	100	70 - 100	70 - 100	70
AOX [mg/l]	-	-	0,025	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S}/\text{cm}$	3000	3000	700	-
Kjeldahl-N[mg/l]	15 - 20	10 - 20	-	10
Ammonium-N[mg/l]	2 - 20	1,5	0,2	1,5
Chlorid[mg/l]	250	250 - 400	100	400
Sulfat[mg/l]	500	500	100	-
Pestizide <sup>1</sup> [mg/l]	0,05	0,05	0,0001 <sup>5</sup>	-
Komplexbildner[mg/l]	0,0001	0,0001	0,0001	-
NDMA [mg/l]	0,03	0,03	0,0001	-
Benzo(a)pyren [mg/l]	0,1	0,00001	-	-
EDCs <sup>2</sup> [mg/l]	0,0001	0,0001	0,0001	-
Pharmaka <sup>3</sup> [mg/l]	-	0,0001	0,0001	-
Chrom <sup>4</sup> [mg/l]	0,1 - 0,01	0,1 - 0,01	0, 025	-
Cadmium [mg/l]	0,005	0,005	0,003	-
Quecksilber [mg/l]	0,001 - 0,002	0,001 - 0,002	0,0005	-

Während in der Landwirtschaft im Abwasser verbleibende Nährsalze als kostengünstiger Dünger eingesetzt werden können, sind in der Lebensmittelindustrie hygienische Aspekte dominant oder es müssen zum Beispiel für Textilindustrie insbesondere hohe Salzkonzentrationen reduziert werden (Tang *et al.*, 2002; Casani *et al.*, 2005). Auch die Einbringung von gereinigtem Abwasser in die Umwelt stellt zunehmend höhere Anforderungen an die Wasserqualität, um aquatische Ökosysteme und von diesen abhängige terrestrische Ökosysteme zu bewahren. Eine direkte Einspeisung von aufbereitetem Abwasser in Trinkwasserquellen erfordert die höchste Wasserqualität, die im Grunde derjenigen von Trinkwasser entspricht. Da dies nur unter Einsatz aufwändiger, mehrstufiger Verfahren möglich ist und zudem auf Ressentiments der mit dem so produzierten Trinkwasser versorgten Bevölkerung stößt (Dingfelder, 2004), ist eine indirekte Einspeisung zu bevorzugen. Diese nutzt zur Reinigung wiederum natürliche Barrieren und erfordert deswegen eine geringere Qualität des verwendeten Wassers.

Zusammenfassend fordert die im Sinne einer Kreislaufwirtschaft notwendige Verringerung der zwischen Abwasserentsorgung und Wassernutzung liegenden natürlichen Barrieren eine hohe Qualität des Abwassers, die auch mit den heutigen dreistufigen Kläranlagen nicht in jedem Fall zu gewährleisten ist (Salgot *et al.*, 2006). Insbesondere die Entfernung von persistenten Schadstoffen stellt eine große Herausforderung dar.

### 1.1.3 Zusammensetzung von Kläranlagen-Ablaufwasser

Der Ablauf einer in Kapitel 1.1.1 beschriebenen Kläranlage besteht neben einer ganzen Reihe von Mikroorganismen aus einer komplexen Mischung unterschiedlichster anorganischer und organischer Komponenten. Neben Karbonaten finden sich Phosphate, Nitrat, Sulfat, Calcium, Eisen, aber auch Schwermetalle wie Cadmium, Quecksilber, Blei und Chrom. Einen großen Anteil der gelösten wie partikulären Fracht des Ablaufs machen organische Verbindungen aus. Massenmäßig am häufigsten sind Substanzen biologischen Ursprungs, wie Huminstoffe, Kohlenhydrate, Fettsäuren, Proteine und Peptide (Manka *et al.*, 1974; Jarusutthirak *et al.*, 2007). Diese stammen bei einer Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe primär von den im Belebtschlamm lebenden Mikroorganismen (Barker *et al.*, 1999). Für die Beschreibung des organischen Anteils wird häufig der Begriff "Effluent Organic Matter", EfOM, verwendet. Eine Analyse der genauen Zusammensetzung ist auf Grund der Komplexität nicht möglich. Zur Quantifizierung werden deswegen Summenparameter, wie der gesamte (gelöste) organische Kohlenstoff (TOC/DOC), die Lichtadsorption bei 254 nm, oder der biologische oder chemische Sauerstoffbedarf verwendet (Mattson *et al.*, 1974). Eine Charakterisierung ist über eine Fraktionierung möglich, bei der die Bestandteile nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften getrennt werden. Zum Beispiel können mittels Gelpermeations-chromatographie Moleküle nach ihrer Größe getrennt werden (Manka *et al.*, 1982), oder durch die Verwendung von Ionen austauscherharzen geladene von ungeladenen Substanzen getrennt werden (Shon *et al.*, 2006).

Neben den biogenen Wasserinhaltsstoffen enthält Kläranlagen-Ablaufwasser auch eine Reihe anthropogener Schadstoffe, die durch die Reinigungsmechanismen nicht zurückgehalten wurden (Rebhun *et al.*, 1981). Neben polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Knutzen, 1995) finden sich Komplexbildner (Nirel *et al.*, 1998), organische Lösemittel, Flammenschutzmittel, Medikamente und natürliche und synthetische Hormone oder hormonähnliche Substanzen (Kolpin *et al.*, 2002). Viele dieser Substanzen werden in Kläranlagen zu einem hohen Prozentsatz zurückgehalten und gelangen aber dennoch in geringen Konzentrationen in den Kläranlagenablauf.

## 1.2 Spurenschadstoffe - Vorkommen und Entfernungsstrategien

### 1.2.1 Spurenschadstoffe oder Schadstoffspuren?

Die nahezu ubiquitäre Einbringung von Schadstoffen in die Umwelt ist einer der Haupteinflussfaktoren, mit denen der Mensch die Ökosysteme dieser Welt beeinflusst. Von den in unnatürlich hohen Konzentrationen eutrophierend wirkenden Nährstoffen wie Phosphat und Nitrat, über die aus der Petrolindustrie stammenden Polzyklischen Kohlenwasserstoffe bis hin zu Schwermetallen, die erst durch Akkumulation in der Nahrungskette in Vertebraten toxische Konzentrationen erreichen, erstreckt sich ein breites Spektrum an anthropogenen anorganischen und organischen Substanzen, die die Natur schädigen und damit in

zunehmenden Maße auch ökonomische Effekte zeigen (Edwards *et al.*, 1998; Dasgupta, 2001). Durch die Möglichkeit mit hochsensitiven analytischen Methoden organische und anorganische Schadstoffe in Umweltproben nachzuweisen, hat sich die Anzahl der gefundenen anthropogenen Substanzen in Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser und Trinkwasser stark erhöht und wächst stetig (Ternes, 2007). Mit Reinigungs- und Konzentrierungsmethoden wie der Festphasenextraktion, anschließender Analyse mittels Gas- oder Flüssigkeitschromatographie und Detektion zum Beispiel durch Quadrupol-Massenspektrometer sind Nachweisgrenzen für organische Verbindungen im Bereich von Picogramm pro Liter möglich. Es wurden Weichmacher in der Atmosphäre gemessen (Kamiura *et al.*, 1997), Flammschutzmittel in der Kanadischen Arktis (De Wit *et al.*, 2006) und Pharmaka im Trinkwasser (Webb *et al.*, 2003) gefunden. Die Entdeckung von anthropogenen Substanzen nahezu überall in der Umwelt führt zu der Frage, ob diese die Qualität von Ökosystemen beeinflussen und/oder die menschliche Gesundheit gefährden (Dorne *et al.*, 2007). Es stellt sich also die Frage, ob es sich um Spuren von Schadstoffen handelt, die höhere Konzentrationen als die gefundenen benötigen, um einen schädlichen Einfluss zu haben, oder ob es sich um Stoffe handelt, die in den geringen gefundenen Konzentrationen bereits negative Folgen haben. Solche Substanzen werden als Spurenschadstoffe bezeichnet.

Um eine diesbezügliche Risikoabschätzung durchführen zu können, ist es von Bedeutung, Informationen über das Umweltverhalten einer Substanz zu erlangen. Die Bestimmung von Konzentrationen in aquatischen Umgebungen und das Wissen über die chemische und biologische Degradation liefern Anhaltspunkte für Vorhersagen über die Halbwertszeit und das Ausmaß der Verbreitung. Sorptionscharakteristika liefern Informationen über mögliche Ausbreitungspfade beziehungsweise möglicher natürlicher Barrieren in der Natur, die eine Ausbreitung durch Rückhalt oder Immobilisierung verhindern. Es muss natürlich auch die Frage beantwortet werden, in welchen Konzentrationen Substanzen was für Schadwirkungen entfalten. Zum Beispiel können persistente organische (Spuren-)Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs) wie Polychlorierte Biphenyle sich ähnlich dem Verhalten von Schwermetallen in der Nahrungskette anreichern und in den Endverbrauchern toxische Konzentrationen erreichen können (Muir *et al.*, 1992; Tanabe *et al.*, 1994; Nygård *et al.*, 2001). Manche Spurenschadstoffe zeigen auch ohne Akkumulation Auswirkungen auf die Umwelt (Lay *et al.*, 1987; Ren *et al.*, 2008). Innerhalb der als potentiell umweltrelevanten Substanzen nimmt die Anzahl an Bestandteilen von Pflegeprodukten und Medikamenten zu und erregen in wachsendem Maße Besorgnis (Kolpin *et al.*, 2002; Schwarzenbach *et al.*, 2006). Für eine Vorhersage der umweltrelevanten Effekte und zur Vereinfachung von Risikoabschätzungen wird oftmals das Verhältnis zwischen der gemessenen oder vorhergesagten Umweltkonzentration (measured, predicted environmental concentration, MEC, PEC) und der Konzentration, von der vorhergesagt wird, dass die keine Auswirkung mehr auf die Umwelt hat (predicted no-effect concentration, PNEC). Dieser Risikoquotient

(PEC/PNEC) lässt eine Einschätzung zu, ob eine Substanz als schädlich für die Umwelt eingeschätzt werden sollte. Demnach kann die Frage, ob es sich bei niedrig konzentrierten anthropogenen Stoffen in der Umwelt um Schadstoffspuren oder Spurenschadstoffe handelt, damit beantwortet werden, dass bei einem PEC/PNEC kleiner eins es sich um Schadstoffspuren handeln kann, bei einem Wert größer eins die Substanz ein potentieller Spurenschadstoff ist.

### **1.2.2 Endokrin wirksame Substanzen**

Innerhalb der Spurenschadstoffe nehmen die sogenannten endokrin wirksamen Substanzen eine Schlüsselposition ein. Diese sind als "[...] an exogenous agent that interferes with the synthesis, secretion, transport, binding, action or elimination of natural hormones in the body that are responsible for the maintenance of homeostasis, reproduction, development, and/or behavior." definiert (EPA, 1997). Sie besitzen also als nicht körpereigene Substanzen eine Wirkung auf die hormongesteuerten Vorgänge auf molekularer Ebene, die für Fortpflanzung, Entwicklung und Aufrechterhaltung des Stoffwechsels verantwortlich sind.

Seit den 60iger Jahren des 20. Jahrhunderts ist bekannt, dass organische Verbindungen einen Einfluss auf die Reproduktion von Vertebraten haben können: Dichlordiphenyltrichlorehan (DDT) und das Metabolit Dichlordiphenyldichlorehen (DDE) führen zur Verringerung der Wandstärke von Eierschalen; Polychlorierte Biphenyle weisen östrogenes Verhalten bei Meeressäugern auf; Tributylzinn führt zur Vermännlichung von Schnecken; Dicofol, ein Pestizid, bewirkt eine Verringerung der Alligatorpopulation im Apokpa-See in Florida, USA. 1992 wurde auch Kläranlagen-Ablaufwasser eine östrogene Wirkung nachgewiesen. Endokrin wirksame Substanzen im Ablaufwasser von Kläranlagen können natürliche Hormone wie  $\beta$ -Estradiol, synthetische Hormone wie 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Pestizide, Phytoöstrogene wie Isoflavone aber auch Xenoöstrogene wie Nonylphenole, Phtalate oder Bisphenol A sein. Der vermehrte Nachweis von endokrin wirksamen Substanzen in der Umwelt führt zu der Frage, ob dieses Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit hat. Diese Frage wird bis heute kontrovers diskutiert: Einige Wissenschaftler sehen einen Zusammenhang zwischen abnehmender Fertilität und Spermienproduktion, Hyperaktivität bei Kindern sowie Hodenkrebs und der kontinuierlichen Aufnahme von geringen Mengen an endokrin wirksamen Substanzen. Andere postulieren, dass die natürlichen Hormonkonzentrationen die Effekte der aufgenommenen Substanzen sowohl bei Männern als auch Frauen überlagern (Sharpe *et al.*, 1993; Welshons, 2003; Gore *et al.*, 2006; Welshons *et al.*, 2006). Unbestritten ist jedoch, dass umweltrelevante Konzentrationen von endokrin wirksamen Substanzen die Abwasseraufbereitung passieren und von Menschen aufgenommen werden (Heberer, 2002; Webb *et al.*, 2003). Zwei von diesen Substanzen nehmen durch ihre ubiquitäre Verwendung und damit einhergehenden Eintrag in die Umwelt eine hervorgehobene Rolle ein: 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A.

### 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wird weltweit als wirksamer Bestandteil von Kontrazeptiva eingesetzt, aber auch in der Hormonersatztherapie oder der palliativen Behandlung von Prostatakrebs. Dieses synthetische Östradiol zeichnet sich durch seine hohe Effektivität und Stabilität gegenüber natürlichen Östradiolen aus. Es wurde zuerst 1938 von Hans Herloff Inhoffen und Walter Hohlweg bei der Berliner Schering AG synthetisiert (Inhoffen *et al.*, 1938). Die Tagesdosis bei der Verabreichung als Kontrazeptiva liegt heutzutage bei 20 bis 35 µg (Rote Liste, 2008). Wie Bisphenol A, besitzt 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol auf aquatische Lebewesen wie *Hydra vulgaris* mit einem LC<sub>50</sub>-Wert von 3,6 mg/L eine moderat bis geringe akute Toxizität (Pascoe *et al.*, 2002). Eine endokrine Wirkung auf aquatische Lebewesen konnte für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bereits in sehr viel niedrigeren Konzentrationen nachgewiesen werden. Bereits mehr als 0,31 ng/l stören die Reproduktion von Zebrafischen (*Danio rerio*) (Schafers *et al.*, 2007), 1 ng/l beeinflusst ihre Sexualproportion (Örn *et al.*, 2003). Die Überlebensrate von Embryonen der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) wird bereits ab Konzentrationen von 0,8 ng/l verringert (Brown *et al.*, 2007), 10 ng/l führen zu einer Verweiblichung von männlichen Reisfischen (*Oryzias latipes*) (Metcalfe *et al.*, 2001). Auch viele andere Organismen werden von Konzentrationen im Nanogrammbereich gestört (Caldwell *et al.*, 2008). Die Analyse von Massenbilanzen in der Abwasserbehandlung 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und seiner Glucuroniden zeigt, dass diese auf Grund ihres unpolaren Charakters in hohem Maße an Partikel des Abwassers und Belebtschlamm adsorbieren.

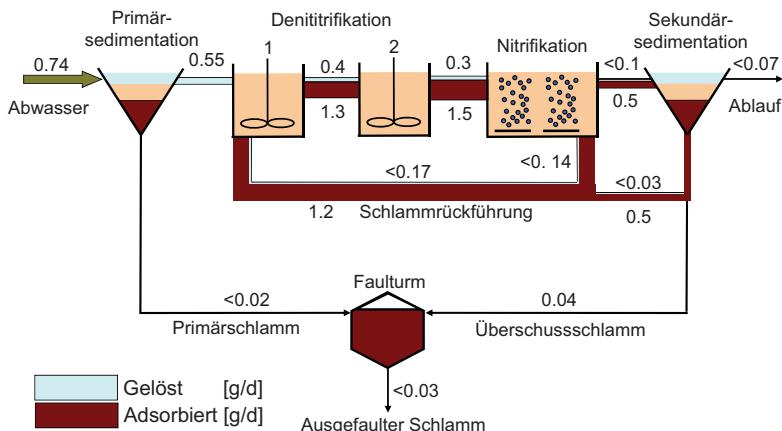


Abbildung 1.2-1: Massenströme von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in einer Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe. Die Abbildung basiert auf (Adler *et al.*, 2001; Andersen *et al.*, 2003).

Ein hoher Prozentsatz des über das Abwasser in eine Kläranlage gelangende 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zirkuliert durch die Schlammrückführung in der Kläranlage bis es biologisch abgebaut ist (Adler *et al.*, 2001; Andersen *et al.*, 2003). Abbildung 1.2-1 zeigt die berechneten Massenströme in einer Kläranlage mit biologischer Stufe. Trotz der hohen Rückhalte von

17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in der Abwasserreinigung wurden im Jahr 2001 in Deutschland pro Tag und Kläranlage 70 mg 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in die Umwelt eingebracht. Dies resultiert in Ablaufkonzentrationen zwischen 0,3 bis 35 ng/l (Tabelle 1.2-1), was Auswirkungen auf aquatische Organismen zeigt (Vethaak *et al.*, 2005) und sich auch in einem PEC/PNEC von 1,3 bis 5,4 wiederspiegelt (Grung *et al.*, 2008).

**Tabelle 1.2-1: In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie die zitierte Literatur.**

<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol in Kläranlagenablaufwasser</b>	
< 1 – 15 ng/l (Median 1 ng/l)	(Ternes <i>et al.</i> , 1999; Adler <i>et al.</i> , 2001)
0,3 – 0,5 ng/l	(Spengler <i>et al.</i> , 1999)
< 1 – 35 ng/l (Median < 1 ng/l)	(Wenzel <i>et al.</i> , 1998)

### Bisphenol A

Bisphenol A wird als Monomer für die Synthese von Polycarbonaten und Epoxidharzen verwendet. In der PVC Produktion findet es auch Verwendung als Polymerisationshemmer, des Weiteren wird es für aber auch für Beschichtungen von Thermopapier verwendet. Die Jahresproduktion lag im Jahre 2003 bei zwei Millionen Tonnen (Burridge, 2003). Durch seine Verwendung in Plastikgefäßen beziehungsweise -beschichtungen ist es in geringen Konzentrationen in Lebensmitteln zu finden (Biles *et al.*, 1997), löst sich durch Hydrolyse und wird vom Menschen aufgenommen (Wilson *et al.*, 2007). Auf aquatische Lebewesen wirkt Bisphenol A mit LC<sub>50</sub> bzw. EC<sub>50</sub> Werten von 1,0 (*Skelettonema costatum*) bis 10 mg/l (*Menidia menidia*) moderat toxisch (Alexander *et al.*, 1988). Neben akut toxischen Wirkungen zeigt Bisphenol A in weit geringeren Konzentrationen in Vertebraten und Amphibien Effekte auf das endokrine System, die verschiedene Auswirkungen haben können: Strukturelle und neurochemische Veränderungen, Verhaltensänderungen wie Hyperaktivität, Lernschwächen, gesteigerte Aggression oder erhöhte Gefahr von Drogensucht, Unregelmäßigkeiten in der Spermien- und Eizellproduktion, Störung des hormonellen Gleichgewichts und Fruchtbarkeit, Wachstumsstörungen und Immundefizite (Welshons, 2003; vom Saal *et al.*, 2006; Welshons *et al.*, 2006; Heimeier *et al.*, 2009). Die niedrigste in der Literatur genannte für aquatische Lebewesen effektive Konzentration von Bisphenol A ist 10 ng/l für Ostasiatische Schlammpitzger (*Misgurnus anguillicaudatus*) (Lv *et al.*, 2007) bei chronischer Belastung. Eine Konzentration von 7,3 µg/l führt bei Krallenfröschen zu einer Verschiebung der Sexualproportion (Kloas *et al.*, 1999). Männliche Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) reagieren auf 84 µg/l mit einer Produktion von Vitellogenin (Lindholst *et al.*, 2000). Die ubiquitäre Verwendung von Bisphenol A führt dazu, dass es zum einen durch die Degradation von Plastik flächig in die Umwelt eingetragen wird, zum anderen sind Deponiesickerwässer und Kläranlagen-Ablaufwasser Punktquellen für Bisphenol A. Im Kläranlagen-Ablaufwasser wurden Konzentration von bis zu 2500 ng/l detektiert (Hegemann *et al.*, 2002). Tabelle 1.2-2 zeigt Konzentrationen, die im Kläranlagen-Ablaufwasser gemessen wurden. Die Eintragungen führen trotz biologischem Abbaus von

Bisphenol A (Dorn *et al.*, 1987) zu Konzentrationen in Oberflächengewässern von bis zu 21 µg/l (Belfroid *et al.*, 2002).

**Tabelle 1.2-2: In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an Bisphenol A sowie die zitierte Literatur.**

<b>Bisphenol A in Kläranlagenablaufwasser</b>	
1 – 1000 ng/l (Median 83 ng/l)	(Spengler <i>et al.</i> , 1999)
< 0,1 – 700 ng/l (Median 70 ng/l)	(Wenzel <i>et al.</i> , 1998)
30 – 2500 ng/l (Median 490 ng/l)	(Hegemann <i>et al.</i> , 2002)
247 ng/L	(Koerner <i>et al.</i> , 2000)
86 ng/L	Tan <i>et al.</i> , 2007

### 1.2.3 Antibiotika

Diese Substanzen stellen eine besondere Klasse an anthropogenen Substanzen in der Umwelt dar. Der Sammelbegriff Antibiotika umfasst chemisch sehr unterschiedliche Substanzen, beziehungsweise Stoffgruppen, deren einzige Gemeinsamkeit ihr antibiotisches Verhalten ist. Ihr wichtigstes Umweltverhalten und ihre daraus resultierende, mögliche Schädigung der menschlichen Gesundheit findet durch das Fördern von Antibiotika-resistenten pathogenen Mikroorganismen, zumeist Bakterien, statt. Diese Bakterien können schwere Infektionen auslösen, die nur schwer zu behandeln sind und zum Tode des Infizierten führen können. Das Einleiten von Antibiotika steht bereits seit den 70iger Jahren des 20. Jahrhunderts unter dem Verdacht, zu einer verstärkten Resistenzbildung von pathogenen Bakterien wie zum Beispiel Klebsiella-Stämmen oder Coliformen Bakterien zu führen (Cooke, 1976; Stelzer *et al.*, 1985) und bis heute werden mögliche Wirkungsmechanismen kontrovers diskutiert (Heinemann *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2007; Baquero *et al.*, 2008). Das Vorkommen an Resistzenzen tritt vor allen Dingen in verschmutzten Gewässern auf (Pathak *et al.*, 1993), und ist fernab von menschlichen Einflüssen nicht feststellbar (Glad *et al.*, 2010). Antibiotika konnten in Konzentrationen von bis zu 6 µg/l (Erythromycin-H<sub>2</sub>O) in Kläranlagen-Ablaufwasser detektiert werden (Hirsch *et al.*, 1999). Eines der im Abwasser dominierenden Antibiotika ist Ciprofloxacin (Watkinson *et al.*, 2007).

#### Ciprofloxacin

Ciprofloxacin ist ein Antibiotikum aus der Familie der Fluorchinolone, welche sich chemisch von Chinolin ableiten. Es wirkt als Gyrasehemmer und inhibiert somit die DNA-Replikation aller Bakterien, insbesondere jedoch von gramnegativen Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa*. Es wurde 1981 von der Bayer GmbH entwickelt und wird unter den Handelsnamen Ciprobay® und Ciproxin® vertrieben. Das oral oder intravenös eingenommene Medikament wird zu 50-55% unverändert ausgeschieden. Die akute Toxizität ist für höhere Lebewesen gering und der EC<sub>50</sub> liegt bei Wasserflöhen (*Daphnia magna*) beziehungsweise Zebrafischen (*Danio rerio*) bei mehr als 60 mg/l und 100 mg/l. Auf Bakterien besitzt es naturgemäß eine starke Toxizität: Für *Pseudomonas putida* liegt der IC<sub>50</sub> bei 80 µg/l, für Cyanobakterien (*Microcystis aeruginosa*) konnte ein EC<sub>50</sub> von 5 µg/l gemessen werden (Halling-Sorensen *et al.*, 2000). Es wird in kommunalen Abwässern in Es ist schlecht

biologisch abbaubar (Al-Ahmad *et al.*, 1999) und wird daher in Kläranlagen vor allen Dingen durch Sorption zurückgehalten (Lindberg *et al.*, 2005). Tabelle 1.2-3 zeigt Ablaufwerte von Ciprofloxacin in Kläranlagen. In Oberflächengewässern wurden Konzentrationen von bis zu 30 ng/l gemessen (Kolpin *et al.*, 2002). Für Ciprofloxacin werden in der Literatur PEC/PNEC-Werte 12,7 bis 13,3 (Halling-Sorensen *et al.*, 2000) und 52 bis 1401 (Grung *et al.*, 2008) genannt. In welchen Konzentrationen Ciprofloxacin, beziehungsweise Antibiotika im Allgemeinen, in der Umwelt zur Verbreitung von Resistenzgenen betragen, kann noch nicht determiniert werden, es finden sich jedoch Antibiotika-resistente Bakterien in Kläranlagenabläufen und Vorflutern (Auerbach *et al.*, 2007; Faria *et al.*, 2009).

**Tabelle 1.2-3: In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an Ciprofloxacin sowie die zitierte Literatur.**

<b>Ciprofloxacin in Kläranlagen-Ablaufwasser</b>	
<38 - 742 ng/l (Median <38 ng/l)	(Thomas <i>et al.</i> , 2007)
5,6 µg/l	(Batt <i>et al.</i> , 2006)
720 ng/l (Median 640 ng/l)	(Watkinson <i>et al.</i> , 2007)
62 - 106 ng/l	(Golet <i>et al.</i> , 2003)
30 - 70 ng/l	(Andreozzi <i>et al.</i> , 2003)

### 1.2.4 Strategien und Mechanismen zur Entfernung

Die Entfernung von Spurenenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser nimmt im Bezug auf eine nachhaltige Wasserwirtschaft mit einer Wiederverwendung des gereinigten Abwassers eine Schlüsselposition ein (Schwarzenbach *et al.*, 2006). Die geringen Konzentrationen im Wechselspiel mit den höher konzentrierten biogenen Wasserinhaltstoffen erfordern entweder einen Abbau der Substanzen mit Schadwirkung, so dass diese keinen schädlichen Einfluss auf die Mensch und Natur ausüben können oder eine möglichst vollständige Reinigung des Abwassers, also auch einen Rückhalt der unschädlichen Verbindungen. Zur Erreichung dieser Anforderungen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die in Kombination mit herkömmlicher Kläranlagentechnik (primäre und sekundäre Behandlung) als tertiäre Behandlung verwendet werden können.

#### Nachklärteiche und künstliche Feuchtgebiete

Insbesondere für die Landwirtschaft von Mittelmeearainerstaaten werden Kläranlagenabläufe in Nachklärteiche oder in künstliche, mit Macrophyten bewachsene Feuchtgebiete geleitet, in denen vor allen Dingen eine Hygienisierung des Abwassers in mikrobieller Hinsicht erreicht werden kann. Die dafür verwendeten, künstlichen Gewässer dienen gleichzeitig als Wasserreservoir. Bakterien und Viren können in ihrer Anzahl um bis zu 6 log-Stufen verringert werden. Protozoen und Nematoden können vollständig entfernt werden (Juanico *et al.*, 2004). Auch Nährstoffe können in signifikantem Ausmaß reduziert werden (Mara *et al.*, 1992). Die Ablaufqualität von Nachklärteichen ist abhängig von Temperatur und Sonneneinstrahlung, somit kann diese im jahreszeitlichen Wechsel unterschiedlich ausfallen. Die Aufbereitung mittels Nachklärteichen verbessert die

Wasserqualität soweit, dass von der WHO spezifizierte Anforderungen für zur Bewässerung genutzten Wasser erfüllt werden (Kamizoulis, 2006). Das Verfahren ist flächenintensiv, jedoch technisch simpel und einfach zu betreiben. Eine Reduzierung der organischen Fracht und damit von organischen Schadstoffen ist gering, von einigen Spurenschadstoffen wurden sogar höhere Ablaufkonzentrationen als Zulaufkonzentrationen gemessen (Reif *et al.*, 2009).

### ***Erweiterte Oxidation***

Zur Elimination von Pathogenen und Schadstoffen können Oxidationsprozesse verwendet werden. Dazu wird Kläranlagen-Ablaufwasser mit Ozon versetzt oder in Anwesenheit eines Katalysators mit UV-Strahlung beschienen. Als Katalysator wird Titandioxid verwendet. Die Oxidation kann zusätzlich durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid verstärkt und mehr als 90% der vorhandenen Substanzen oxidiert werden (Zwiener *et al.*, 2000). Selbst schwer abbaubare Substanzen werden in diesen Verfahren von den entstehenden Hydroxyl-Radikalen durch eine Fenton-Reaktion oxidiert (Swaim *et al.*, 2008). Effektive Konzentrationen an Ozon liegen zwischen 3 und 15 mg/l, Wasserstoffperoxid zeigt bei Zugabe von mindestens 1,4 bis 10 mg/l einen positiven Einfluss auf die Oxidationsrate (Zwiener *et al.*, 2000; Ternes *et al.*, 2003). Endokrin wirksame Substanzen werden bereits bei geringeren Ozonkonzentrationen (1,25 mg/l) bis zu 99% oxidiert, so dass sie keine östrogene Wirkung mehr zeigen (Snyder *et al.*, 2006). Neben den Betriebskosten für die Produktion von Ozon, der Dosierung von Wasserstoffperoxid und der Erzeugung von UV-Strahlung in ausreichender Intensität weisen die Oxidationsprozesse den Nachteil der Entstehung von Reaktionsprodukten, die wiederum eine Schadwirkung auf Mensch und Umwelt besitzen können (Stalter *et al.*, 2010).

### ***Membranfiltrationsverfahren***

Die Verwendung von druckgetriebenen Membranen zur Reinigung von Abwasser umfasst den Einsatz unterschiedlicher Porengrößen, die mit abnehmendem Porenradius einen höheren transmembranen Druck benötigen (siehe Tabelle 1.2-4). In der biologischen Stufe der Abwasserreinigung kommen Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsverfahren in sogenannten Membranbioreaktoren zum Einsatz, die durch einen hohen Rückhalt von pathogenen Mikroorganismen und geringen Rückhalt an Nährsalzen ein für die landwirtschaftliche Bewässerung gut geeignetes Filtrat erzeugen (Alonso *et al.*, 2001).

**Tabelle 1.2-4: Überblick über typische Membranfiltrationsverfahren, ihr Rückhaltevermögen und die benötigten Drücke (Melin, 1999).**

	Mikro-filtration	Ultra-filtration	Nano-filtration	Umkehr-osmose
Abtrennbare Partikel- und Molekülgrößen [µm]	11 - 0,07	0,15 - 0,0035	0,008- 0,0007	0,003 - 0,0001
Transmembrane Druckdifferenz [bar]	0,1 - 2	0,1 - 5	3 - 20	10 - 100

Durch ein höheres Alter des Belebtschlammes werden einige Pharmaka in Membranbioreaktoren besser eliminiert als in herkömmlichen biologischen Reinigungsstufen (Radjenovic *et al.*, 2009). Für die Behandlung von Kläranlagen-Ablaufwasser können Ultra-

und Nanofiltrationsverfahren neben der Umkehrosmose eingesetzt werden bedingen jedoch durch die höheren benötigten transmembranen Drücke höhere Betriebskosten. Die dichteren Membranen der Nanofiltration und Umkehrosmose können 65-80% beziehungsweise 85-99% des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) zurückhalten (Wintgens *et al.*, 2005). Durch ihre in der Regel negative Oberflächenladung können die in der Nanofiltration eingesetzten Membranmaterialien auch ladungstragende Substanzen zurückhalten, die auf Grund ihrer Größe die Membran passieren würden (Ariza *et al.*, 2000). Auch Spurenschadstoffe werden durch Nanofiltrationsverfahren zurückgehalten (Yoon *et al.*, 2007), wobei vor allen Dingen der Größenauschluss, bei ionisierten Substanzen aber auch elektrostatische Wechselwirkungen die Rückhalte bewirken (Nghiem *et al.*, 2005). Insbesondere bei unpolaren Stoffen, wie vielen endokrin wirksamen Substanzen, findet ein Rückhalt durch Adsorption an die Membran selbst statt (Nghiem *et al.*, 2004; Comerton *et al.*, 2007).

Dies führt bei fortschreitender Laufzeit zu einer Verschlechterung der durch das Membranverfahren erreichten Rückhalte für unpolare Spurenschadstoffe und kann zu signifikant höheren Schadstoffkonzentrationen im Permeat führen. Ein weiteres Problem der Membrantechnologien ist das Membranfouling. Neben der Ausbildung von Biofilmen ist die Anlagerung von Stoffen an die Membranoberfläche oder innerhalb ihrer Poren dafür verantwortlich (Broeckmann *et al.*, 2006). Diese bilden Schichten aus, die das Permeationsverhalten der Membran verschlechtern und eine Erhöhung des transmembranen Drucks erfordern, um dieselbe Permeatausbeute zu erreichen. Zur Vermeidung werden Membranen in regelmäßigen Abständen rückgespült, um die Foulingschichten zu reduzieren. Dennoch nimmt über die Betriebszeit der nötig transmembrane Druck zu (Wintgens *et al.*, 2005). Zur Vermeidung dieser Effekte werden Membranverfahren oft in Kombination mit anderen eingesetzt. Dies kann der Einsatz von zwei unterschiedlich dichten Membranen sein, aber auch Flokkulation, UV- oder Chlorid-Desinfektion, Sandfilter und Adsorption an Aktivkohle werden in Kombination mit der Membranfiltration eingesetzt (Meier *et al.*, 2002; López-Ramírez *et al.*, 2003).

## ***Adsorption***

Die Reinigung von vorbehandeltem Abwasser mittels adsorptiver Verfahren findet bereits Anwendung. Nachgeschaltete Sandfilter oder auch die Bodenpassage einer Verrieselung reinigt das Abwasser mittels Sorption an Partikel. Die Kläranlage Aachen Soers besitzt als letzte Reinigungsstufe einen Tiefenfilter aus Sand und Anthrazit. Wie in der Produktion von Trinkwasser, kann auch für die Behandlung von vorgereinigtem Abwasser Adsorption an Aktivkohle als Reinigungsschritt verwendet werden (Chaudhary *et al.*, 2003). In der Wasseraufbereitung verwendete Aktivkohle mittleren Aktivierungsgrads besitzt durch ihre Poren eine Oberfläche, die bei kommerziell erhältlichen Sorten mehr als 1000 m<sup>2</sup> pro Gramm betragen kann. Zum Einsatz können Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle oder Suspensionen mit pulverisierter Aktivkohle kommen. Insbesondere organische Substanzen werden gut an Aktivkohle adsorbiert und durch beide Verfahrensarten effektiv aus-

Kläranlagen-Ablaufwasser entfernt. Die Entfernungsleistung für Schadstoffe einer Abwasserbehandlung mit Aktivkohle ist abhängig von dessen Zusammensetzung (Wang *et al.*, 1998; Site, 2001) und den physikalisch chemischen Eigenschaften sowohl der Aktivkohle als auch der Schadstoffe (Coughlin *et al.*, 1968; Sontheimer *et al.*, 1985).

Eine zunehmende Beladung der eingesetzten Kohle mit Schadstoffen und anderen Molekülen des Kläranlagenablaufs (EfOM, siehe Kapitel 1.1.3) resultiert in einer Verringerung der für eine weitere Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche beziehungsweise der Adsorptionskapazität und damit zu einer Abnahme des Rückhalts (Matsui *et al.*, 2003). Die Ko-Adsorption von EfOM-Bestandteilen führt also zu einer Erhöhung der benötigten Kohledosierungen. Als mögliche Einflussfaktoren kommen Porengrößenverteilungen sowie elektrostatische Kräfte, chemische Bindungen, aromatische Wechselwirkungen zwischen der Aktivkohleoberfläche, den Schadstoffen und den EfOM-Bestandteilen in Frage. Die involvierten Mechanismen sind sehr komplex, noch nicht vollständig aufgeklärt und deswegen Bestandteil aktueller Forschung (To *et al.*, 2008; Plazinski *et al.*, 2009b; Qi, 2009). Das folgende Kapitel 1.3 beschreibt die Grundlagen und Modellvorstellungen der Adsorption.

## 1.3 Adsorption

### 1.3.1 Grundlagen

Als Adsorption wird die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an eine Oberfläche bezeichnet. Bei der Adsorption aus wässrigen Lösungen diffundieren im Wasser gelöste anorganische und organische Substanzen, die Adsorptive, zur Oberfläche des adsorbierenden (fest)Stoffs, des Adsorbens, und lagern sich dort durch verschiedene Mechanismen an. Das angelagerte Adsorptiv wird als Adsorbat bezeichnet. Die auf der Adsorbensoberfläche für eine Anlagerung zur Verfügung stehenden Stellen werden, aktive Zentren oder Bindungsplätze genannt. Die Adsorption wird nach den dominierenden Mechanismen der Anlagerung häufig in physikalische Adsorption (Physisorption) und der Chemisorption unterteilt. Bei der Physisorption binden die Moleküle des Adsorbats reversibel an die Adsorptivoberfläche durch van der Waals Kräfte. Die Adsorptionsenergie liegt dabei im Bereich von bis zu 50 kJ/mol. Durch die reversiblen Charakter der Bindung ähnelt die Physisorption einer chemischen Gleichgewichtsreaktion. Bei der Chemisorption findet die Sorption an aktiven Zentren, beziehungsweise an funktionalen Gruppen, analog einer chemischen Bindung durch Elektronentransfer oder gemeinsame Elektronen statt. Die Reaktionsenthalpie liegt dabei bei über 100 kJ/mol. Damit sind die Moleküle im chemisorbierten Zustand fester an das Adsorbens gebunden als bei der Physisorption und dadurch weniger beweglich (Weber *et al.*, 1981). Bei Stofftrennungen, wie zum Beispiel der Adsorption von Schadstoffen aus Wasser, ist die Physisorption dominierend, wohingegen die Chemisorption vor allen Dingen in der heterogenen Katalyse eine große Bedeutung besitzt.

Als Adsorbentien können verschiedenste Materialien eingesetzt werden. Man unterscheidet zwischen hydrophilen Adsorbentien wie Silicagel, Aluminiumoxiden, Zeolithen oder verschiedenen Tonarten und hydrophoben Adsorbentien wie Graphit, Aktivkohlen oder Kohlenstoffmolekularsieben. Auf Grund seines Charakters als Grenzflächenphänomen sind insbesondere für technische Anwendungen Adsorbentien mit einer großen Oberfläche pro Masse wichtig, da sie in der Lage sind, große Mengen an Adsorbat zu binden. Dies kann durch eine kleine Partikelgröße erreicht werden. Viele Adsorbentien sind jedoch von Poren, also kanalförmigen Hohlräumen durchzogen, die neben der äußeren Oberfläche auch eine sogenannte innere Oberfläche bieten. Aktivkohle ist durch verschiedene Aktivierungs-techniken mit einem zweigten Netzwerk solcher Poren durchzogen und kann pro Gramm 2500 m<sup>2</sup> Oberfläche für adsorptive Vorgänge zu Verfügung stellen. Die Größe und Struktur der Poren besitzt einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften eines Adsorbens (Hölzel, 1980). Aber auch die chemischen Eigenschaften des Adsorbens beeinflussen die Adsorption. Im Falle der Aktivkohle können neben unvollständig abgesättigten Valenzelektronen auch Heteroatome über Verschiebungen der Elektronenkonfiguration das Adsorptionsverhalten beeinflussen. Sowohl saure als auch basische funktionelle Gruppen konnten nachgewiesen werden: Kaboxyl-, Hydroxyl-, Karbonyl- sowie Lactongruppen finden sich an der Oberfläche von Aktivkohlen (Cookson, 1980). Bei der Adsorption stellt sich nach hinreichend langer Kontaktzeit, ähnlich zu einem chemischen Gleichgewicht, ein von den jeweiligen Bedingungen abhängiges Gleichgewicht zwischen Adsorptiv- und Adsorbatkonzentration ein. Folgende Massenbilanz muss dabei erfüllt sein:

$$L(c_0 - c) = m(q - q_0) \quad \text{Gleichung 1.3-1}$$

$L$	= Lösungsmenge
$c_0$	= Adsorptivkonzentration
$c$	= Lösungskonzentration
$m$	= Adsorbensmenge
$q_0$	= Initialbeladung des Adsorbens
$q$	= Gleichgewichtsbeladung

Zur Beschreibung dieses Gleichgewichtszustandes werden in der Regel Adsorptionsisothermen verwendet, die bei konstanter Temperatur einen Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbens mit Adsorbat und der (Rest-)Konzentration des Adsorptivs herstellt. Um eine Adsorptionsisotherme zu erhalten, werden in verschiedenen Experimenten entweder verschieden stark konzentrierte Lösungen des Adsorptivs mit immer der gleichen Menge an Adsorbens versetzt, oder es werden zu immer gleichen Adsorptivkonzentrationen unterschiedliche Mengen an Adsorbens hinzugegeben.

### 1.3.2 Adsorptionsgleichgewichte

Für die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten werden in der Literatur verschiedene Modelle verwendet, die, je nach Anwendungsfall, mit den experimentell gewonnenen Daten

korrelieren. Die gebräuchlichsten Modelle zur Ermittlung der Adsorptionsgleichgewichte von Einzelsubstanzen in wässrigen Lösungen basieren auf Langmuir und Freundlich. Zur Vorhersage der Adsorption von Substanzen in Mehrkomponentensystemen wurde die "Ideal Adsorbed Solution" Theorie (IAST) entwickelt, die auf einer thermodynamischen Betrachtungsweise basiert. Durch die Verknüpfung von auf Langmuir oder Freundlich basierenden Vereinfachungen der IAST mit dem Konzept des "Equivalent Background Compound" (EBC), welches eine organische Hintergrundbelastung als eine einzige Komponente betrachtet, wird versucht, diese auf die Adsorption von Schadstoffen aus natürlichen Wässern anzuwenden und anwendbar zu machen (Knappe *et al.*, 1998; Qi *et al.*, 2007).

### **Isothermen nach Langmuir**

Die Gleichung nach Langmuir wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen an feste Oberflächen entwickelt (Langmuir, 1918). Sie ist aus einfachen kinetischen Betrachtungen aber auch mit den Methoden der statistischen Thermodynamik herzuleiten (Adamson *et al.*, 1967). Gleichung zeigt die Funktion.

$$q = q_m \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad \text{Gleichung 1.3-2}$$

$q$	= Beladung
$q_m$	= Maximale Beladung
$c$	= Adsorptivkonzentration
$K_L$	= Konstante

Zur Bestimmung der Isothermenkonstanten  $q_m$  und  $K_L$  wird diese Gleichung linearisiert und wie in Gleichung 1.3.3 und 1.3.4 dargestellt werden.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{c} \quad \text{Gleichung 1.3-3}$$

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} c \quad \text{Gleichung 1.3-4}$$

Eine reziproke Auftragung der Beladungen und verbleibenden Adsorptivkonzentrationen ergibt eine Gerade, falls sich die Adsorption mit dem Modell von Langmuir beschreiben lässt. Bei kleinen Restkonzentrationen geht auch die nicht linearisierte Langmuir-Isotherme in eine Gerade über, bei hohen Adsorptivkonzentrationen wird eine maximale Beladung angenommen, weil das Modell von Langmuir von einer homogenen Oberfläche des Adsorbens ausgeht. Dies ist bei Aktivkohlen in wässrigen Lösungen nicht gegeben, da die Kohleoberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen besetzt ist. Eine intensive Wechselwirkung eines Adsorptivs an das Adsorbens wird durch einen hohen  $K_L$ -Wert

angezeigt. Das Produkt des  $K_L$ -Werts und der maximalen Beladung  $q_m$  ist ein Maß für die Adsorbierbarkeit einer Substanz an das verwendete Adsorbens (Haghseresht *et al.*, 1998).

### **Isothermen nach Freundlich**

Das von Freundlich vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der Adsorption verwendet eine einfache Potenzfunktion zu Verknüpfung der in der flüssigen Phase verbleibenden Konzentration des Adsorptivs mit der an der festen Phase adsorbierten Menge des Adsorbats (Freundlich, 1906). Gleichung 1.3-5 zeigt die Funktion. Die beiden Parameter der Isothermengleichung können über eine Regression oder über die doppeltlogarithmische Auftragung der Equilibriumbeladung gegenüber der Restkonzentration ermittelt werden (Gleichung 1.3-6). Über die resultierende Gerade kann bei  $c=1$  ( $\log c=0$ ) aus der Beladung  $q$  der Freundlich-Koeffizient  $K$  ermittelt werden. Die Steigung der Geraden ergibt den Freundlich-Exponenten. Da im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme es keinen linearen Bereich bei niedrigen Restkonzentrationen und ebenso wenig eine maximale Beladung gibt, können die Parameter  $K$  und  $n$  nur für begrenzte Konzentrationsbereiche gelten.

$$q_e = K c^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gleichung 1.3-5}$$

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log c \quad \text{Gleichung 1.3-6}$$

$q_e$	= Equilibriumbeladung
$c$	= Restkonzentration
$K$	= Freundlich-Koeffizient
$\frac{1}{n}$	= Freundlich-Exponent

Die von Freundlich rein empirisch entwickelte Gleichung bildet das Adsorptionsverhalten an heterogene Adsorbenoberflächen ab. Die Freundlich-Isotherme und ihre Parameter lassen Aussagen zu den Vorgängen auf molekularer Ebene zu. Unter der Annahme einer logarithmischen Abnahme der differentiellen Adsorptionenthalpie bei zunehmender Beladung kann die Freundlich-Gleichung aus der Langmuir-Gleichung abgeleitet werden (Adamson *et al.*, 1967). Verschiedene Ableitungen der Freundlich-Isotherme verknüpfen die diese mit der Thermodynamik der Adsorption an eine heterogene Oberfläche, der Verteilung der aktiven Zentren und deren unterschiedlichen Bindungsenergien (Sips, 1948; Sposito, 1980). Andere Ableitungen benutzen die statistische Mechanik, um eine Verbindung zwischen dem makroskopischen Verhalten und den mikroskopischen Eigenschaften eines Adsorptionsvorgangs zu schaffen (Yang, 1998). Der Freundlich-Koeffizient ( $K$ ) ist als Maß für die Adsorptionskapazität zu betrachten, welche von den zur Verfügung stehenden Bindungsplätzen abhängig ist. Der Freundlich-Exponent wird in der Literatur als abhängig von der Heterogenität der Adsorbenoberfläche bezeichnet (Haghseresht *et al.*, 1998). Er wird in vergleichenden Studien als Maß für die Affinität einer Substanz zum Adsorbens verwendet (Holford, 1982). Eine anschaulichere Beschreibung der physikalischen Bedeutung des Freundlich-Koeffizienten führt dies weiter aus: Die Verringerung des Exponenten vom Wert 1

zeigt einen größer werdenden Einfluss räumlicher Grenzen auf die Adsorption. Der Exponent ist also ein Abbild der dreidimensionalen Oberflächenmorphologie und der Fähigkeit des Adsorptivmoleküls, die Oberfläche zu erreichen und dort zu adsorbieren (Skopp, 2009). Im Zuge dieser Arbeit soll diese Fähigkeit als Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens bezeichnet werden.

#### **"Ideal Adsorbed Solution" Theorie**

Die IAS-Theorie basiert, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Modellen von Langmuir und Freundlich, auf einer thermodynamischen Betrachtungsweise der Adsorptionsvorgänge. Die IAS-Theorie wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasgemischen entwickelt (Myers *et al.*, 1965) und später für die Beschreibung der Adsorption in wässrigen abgewandelt (Radke *et al.*, 1972). Neuere Ableitungen erweitern die IAS-Theorie um den Fall, dass sich die Adsorption der einzelnen Substanzen im Mehrstoffgemisch nach Freundlich beschreiben lassen (Crittenden *et al.*, 1985; Crittenden *et al.*, 1986). Zur Beschreibung der adsorbierten Phase wird in dieser Theorie der Spreizungsdruck eingeführt. Dieser beschreibt die Differenz der Oberflächenspannung, die sich an der Grenzfläche zwischen Feststoff und reinem Lösemittel einerseits und der Sorptivlösung andererseits ergibt. Der Spreizungsdruck ist deswegen proportional zur Änderung der Oberflächenspannung und damit zur Konzentration des Adsorbats. Der Spreizungsdruck kann, unter Zuhilfenahme der Gibbschen Adsorptionsgleichung (Gleichung 1.3-7) (Gibbs, 1906) mit der Gleichung 1.3-8 beschrieben werden (Sontheimer *et al.*, 1985).

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{Gleichung 1.3-7}$$

$\gamma$	= Oberflächenspannung
$\Gamma_i$	= Oberflächenzugang der Komponente i
$\mu_i$	= Chemisches Potential der Komponente i

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{c_i^0} f(c_i^0) \frac{dc_i^0}{c_i^0} \quad \text{Gleichung 1.3-8}$$

$\pi_i$	= Spreizungsdruck der Komponente i
$R$	= Universelle Gaskonstante
$T$	= Absolute Temperatur
$A$	= Adsorptionsfläche pro Masseneinheit des Adsorbens

#### **1.3.3 Kinetik der Adsorption**

Der durch die Adsorptionsisothermen beschriebene Gleichgewichtszustand stellt sich nicht spontan ein, sondern erfordert eine Zeitspanne, in der sich die Adsorptivmoleküle durch Diffusion zur Adsorbenoberfläche gelangen müssen, um dort zu adsorbieren. Diesen zeitlichen Ablauf der Adsorption nennt man Kinetik der Adsorption. Der durch die Kinetik

beschriebene Stofftransport ist abhängig von den Eigenschaften der flüssigen Phase, aber auch von den physikalischen Eigenschaften des Adsorbens. Die mathematischen Modelle zur Beschreibung der Kinetik befassen sich mit den Adsorptionsvorgängen am einzelnen Adsorbenskorn beziehungsweise an einem Kollektiv. Für die Adsorption von Substanzen aus wässrigen Lösungen können die Modelle nach Langmuir, nach der „Statistical Rate“-Theorie und „Absolute Rate“-Theorie, nach der pseudo-ersten beziehungsweise nach der pseudo-zweiten Ordnung sowie nach dem Modell der intrapartikel Porendiffusion zur Beschreibung der zeitlichen Abläufe benutzt werden (Rudzinski *et al.*, 2002; Plazinski *et al.*, 2009a; Plazinski *et al.*, 2009b; Rudzinski *et al.*, 2009). In dieser Arbeit soll auf die Modelle der pseudo-zweiten Ordnung und der intrapartikel Porendiffusion näher eingegangen werden, da sie hohe Übereinstimmungen mit Adsorptionsvorgängen von Schadstoffen aus wässrigen Phasen zeigen (Ho *et al.*, 1999) beziehungsweise Informationen über die die Adsorption an Aktivkohle limitierenden Transportmechanismen liefern (Weber *et al.*, 1963).

### **Modell der pseudo-zweiten Ordnung**

Ebenso wie für die Reaktionsordnungen von chemischen Reaktionen kann aus der Analyse von experimentellen Daten von Adsorptionsversuchen ein entsprechendes Geschwindigkeitsgesetz formuliert werden. Für die Darstellung von Adsorptionskinetiken werden vor allen Dingen die Geschwindigkeitsgesetze pseudo-erster und pseudo-zweiter Ordnung verwendet (Ho *et al.*, 1999). Während das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung gut bei der Adsorption von hohen Adsorptivkonzentrationen korreliert, gibt es bessere Übereinstimmungen zwischen der Adsorption von niedrigen Adsorptivkonzentrationen und dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-zweiter Ordnung (Azizian, 2004). Die Gleichung pseudo-zweiter Ordnung ist in Gleichung 1.3-9 dargestellt (Blanchard *et al.*, 1984; Ho *et al.*, 1999). Zumeist wird die integrierte Form (Gleichung 1.3-10) verwendet, deren Konstanten durch eine Auftragung experimenteller Daten von  $t/q_t$  gegenüber der verstrichenen Zeit bestimmt werden können.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Gleichung 1.3-9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Gleichung 1.3-10}$$

$t$	= verstrichene Zeit
$q_t$	= Beladung zum Zeitpunkt $t$
$q_e$	= Equilibriumsbeladung
$k_2$	= Geschwindigkeitskonstante

Die Analyse von experimentellen Daten mit Hilfe der Gleichung pseudo-zweiter Ordnung besitzt den Vorteil, dass die Adsorptionskapazität und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden können, ohne dass einer der Parameter bekannt ist (Ho, 2006).

### **Modell der intrapartikel Porendiffusion**

Das von Weber und Morris entwickelte Modell der intrapartikel Porendiffusion beschreibt die Adsorption eines Adsorptivs an ein poröses Adsorbens (Weber *et al.*, 1963). Gleichung 1.3-11 zeigt die Gleichung. Die Konstante  $k_{int}$  ist ein Maß für die Geschwindigkeit der intrapartikulären Diffusion, während die Konstante  $B$  mit der Grenzschichtdicke des Adsorbenskorn im Zusammenhang steht.

$$q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} + B \quad \text{Gleichung 1.3-11}$$

$t$	= verstrichene Zeit
$q_t$	= Beladung zum Zeitpunkt t
$B$	= Konstante, abhängig von der Grenzschichtdicke
$k_{int}$	= Intrapartikuläre Diffusionskonstante

Eine graphische Auftragung von experimentellen Daten kann drei lineare Abschnitte mit unterschiedlichen Steigungen aufweisen. Diese Abschnitte deuten auf unterschiedliche Schritte der Adsorption hin. Der erste, steilste Abschnitt wird der Diffusion des Adsorptivs zur Adsorbensoberfläche oder der Grenzflächendiffusion zugeschrieben. Der zweite, weniger steile Abschnitt beschreibt die graduelle Adsorption, welche durch die intrapartikuläre Diffusion des Adsorptivmoleküle in die Poren des Adsorbens geprägt ist. Der dritte Abschnitt mit einer geringen oder keiner Steigung entspricht dem Gleichgewichtszustand. Diese Art der Beschreibung der Adsorptionskinetik konnte insbesondere für die hochporöse Aktivkohle erfolgreich angewandt werden (Chen *et al.*, 2003; El-Khaiary, 2007; Cabal *et al.*, 2009).

### **1.4 Ziele dieser Arbeit**

Die Entfernung von Spurenschadstoffen aus dem Ablaufwasser von Kläranlagen stellt eine bedeutende Aufgabe für die Wasserwirtschaft dar. Insbesondere die Verknappung von Wasserressourcen und deren zunehmende Verschmutzung weltweit machen eine Aufbereitung und Wiederverwendung von Abwasser notwendig. Die Adsorption an Aktivkohle stellt ein vielversprechendes Verfahren dar, um eine zu den bereits vorhandenen Kläranlagen ergänzende Wasserbehandlung zu ermöglichen. Das Kläranlagen-Ablaufwasser enthält jedoch neben den Schadstoffen, die einen Einfluss auf aquatische und terrestrische Ökosysteme und die menschliche Gesundheit haben, eine Reihe von unschädlichen biogenen Inhaltsstoffen, die einen Einfluss auf die Entfernung von Schadstoffen durch Adsorption besitzen können. Um die Entfernung von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser und den Einfluss der Bestandteile des Kläranlagen-Ablaufwassers auf die Adsorption dieser Spurenschadstoffe an Pulverkohle zu untersuchen, wurden drei als umweltrelevant eingestufte Spurenschadstoffe ausgewählt, die aus der Gruppe der endokrin wirksamen Substanzen und der Antibiotika kommen. Die untersuchten Substanzen unterscheiden sich zudem in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften: das polare Ciprofloxacin, das moderat unpolare

Bisphenol A sowie das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. Dies sollte es ermöglichen, die gewählten Substanzen als Indikatoren für das Verhalten ähnlicher Substanzen zu verwenden.

Im Zuge dieser Arbeit sollten folgende Schritte unternommen werden:

- Versuche mit einer Pilotanlage zur Reinigung von Kläranlagen-Ablaufwasser sollten durchgeführt werden, die eine Adsorption an Pulverkohle mit einem Rückhalt durch Nanofiltration kombiniert.
- Die Auswirkungen von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionskinetik und die Adsorptionsisothermen von Ciprofloxacin, Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sollten untersucht werden. Dazu mussten Verfahren zur experimentellen Durchführung, insbesondere der Abtrennung der Pulverkohle aus wässrigen Lösungen, sowie zur Auswertung der gewonnenen Daten etabliert werden.
- Der Ablauf der Kläranlage Aachen Soers sollte im Hinblick auf die dominierenden biogenen Wasserinhaltstoffe analysiert werden. Das Ergebnis dieser Analyse sollte verwendet werden, um Substanzen auszuwählen, die in Laborexperimenten zur Adsorption als Substituenten für biogene Wasserinhaltstoffe verwendet werden können.
- Zur Analyse des Einflusses von biogenen Wasserinhaltstoffen sollten Adsorptionsisothermen der drei ausgewählten Spurenschadstoffe in Anwesenheit der Substituenten aufgezeichnet und ausgewertet werden.

Die im Labor- und Pilotmaßstab gewonnenen Erkenntnisse sollten zu einem besseren Verständnis der wirkenden Mechanismen und der technischen Einsetzbarkeit von Adsorption an Pulverkohlen in der Abwasserwiederverwendung führen.



## 2 Material und Methoden

### 2.1 Ausgewählte Spurenschadstoffe, Substituenten und Adsorbentien

#### 2.1.1 Bisphenol A

Bisphenol A, Chemical Abstracts Index Name: 4,4'-(1-methylethyldene)bis-phenol, ist bei Raumtemperatur ein moderat wasserlöslicher Feststoff mit einem geringen Dampfdruck, welcher aus zwei Mol Phenol und einem Mol Aceton synthetisiert wird. Bei neutralen pH-Wert liegt Bisphenol A protoniert vor. Die Verteilungskoeffizienten für Oktanol/Wasser ( $\log K_{OW}$ ) und organischer Kohlenstoff/Wasser ( $\log K_{OC}$ ) zeigen, dass Bisphenol A moderat unpolar ist und eine signifikante Adsorption an organische Materialen aber auch Aktivkohle zu erwarten ist. Abbildung 2.1-1 zeigt die Struktur von Bisphenol A, Tabelle 2.1-1 gibt einen Überblick über die physikalisch-chemischen Parameter.

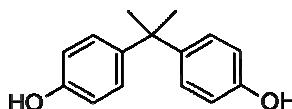


Abbildung 2.1-1: Strukturformel von Bisphenol A

Tabelle 2.1-1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Bisphenol A. \*Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben

Parameter	Wert	Quelle
CAS-Nummer	80-05-7	
Molekulargewicht	228,29 g/Mol	
Formel	$C_{15}H_{16}O_2$	
pKa	9,52; 10,2	(Kosky <i>et al.</i> , 1991)
Siedepunkt *	363°C	(Stein <i>et al.</i> , 1994)
Schmelzpunkt *	150-155°C	(Howard, 1989)
Wasserlöslichkeit	120 mg/l	(Dorn <i>et al.</i> , 1987)
$\log K_{OW}$ *	3,32	(Hansch <i>et al.</i> , 1995)
$\log K_{OC}$ *	3,10	(Meylan <i>et al.</i> , 1992)
Henry Konstante *	$9,16 \cdot 10^{-12}$ atm·m <sup>3</sup> /Mol	(Meylan <i>et al.</i> , 1991)

#### 2.1.2 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Chemical Abstracts Index Name: (17 $\alpha$ )-19-Norpregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diol, liegt bei Raumtemperatur als weißer Feststoff vor, der als unpolare Verbindung schlecht wasserlöslich ist. Es liegt wie Bisphenol A bei neutralem pH-Wert protoniert vor. Die Verteilungskoeffizienten  $K_{OW}$  und  $K_{OC}$  weisen eine gute Adsorbierbarkeit an Organik und Aktivkohle aus. Abbildung 2.1-2 zeigt die Struktur von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Tabelle 2.1-2 gibt einen Überblick über die physikalisch-chemischen Parameter.

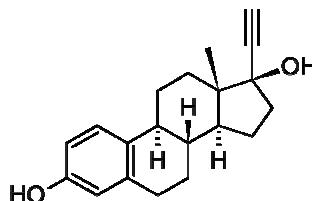


Abbildung 2.1-2: Strukturformel von 17α-Ethinylestradiol

Tabelle 2.1-2: Physikalisch-chemische Eigenschaften von 17α-Ethinylestradiol. \*Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben

Parameter	Wert	Quelle
CAS-Nummer	57-63-6	
Molekulargewicht	296,41 g/Mol	
Formel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	
pKa	10,46-10,70	(Paumann <i>et al.</i> , 2003)
Siedepunkt *	411°C	(Stein <i>et al.</i> , 1994)
Schmelzpunkt *	183°C	(Howard, 1989)
Wasserlöslichkeit	11,3 mg/l	(Yalkowsky <i>et al.</i> , 1990)
log K <sub>OW</sub>	4,15	(Lai <i>et al.</i> , 2000)
log K <sub>OC</sub>	3,8	(Lai <i>et al.</i> , 2000)
Henry Konstante *	7,94*10 <sup>-12</sup> atm·m <sup>3</sup> /Mol	(Meylan <i>et al.</i> , 1991)

### 2.1.3 Ciprofloxacin

Ciprofloxacin, Chemical Abstracts Index Name: 3-Quinolinecarboxylic acid, ist ein Antibiotikum aus der Familie der Fluorchinolone, welche sich chemisch von Chinolin ableiten. Es wirkt als Gyrasehemmer und inhibiert somit die DNA-Replikation aller Bakterien, insbesondere jedoch von gramnegativen Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa*. Es wurde 1981 von der Bayer GmbH entwickelt und wird unter den Handelsnamen Ciprobay® und Ciproxin® vertrieben. Bei Raumtemperatur liegt Ciprofloxacin als weißlich-gelblicher Feststoffstoff vor und besitzt eine niedrige Dampfdruck. Es ist moderat wasserlöslich und liegt bei neutralem pH-Wert positiv geladen vor. Die Verteilungskoeffizienten indizieren eine schlechte Adsorption an organischen Kohlenstoff. Abbildung 2.1-3 zeigt die Struktur von Ciprofloxacin, Tabelle 2.1-3 gibt einen Überblick über die physikalisch-chemischen Parameter.

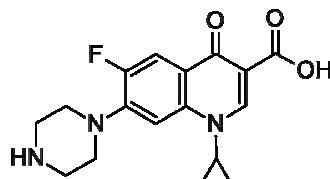


Abbildung 2.1-3: Strukturformel von Ciprofloxacin.

**Tabelle 2.1-3:** Physikalisch-chemische Eigenschaften von Ciprofloxacin. \*Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben

Parameter	Wert	Quelle
CAS-Nummer	85721-33-1	
Molekulargewicht	331,35 g/Mol	
Formel	$C_{17}H_{18}FN_3O_2$	
pKa	3,64	(De Witte <i>et al.</i> , 2007)
Siedepunkt *	567°C	(Stein <i>et al.</i> , 1994)
Schmelzpunkt *	317°C	(Howard, 1989)
Wasserlöslichkeit	30 g/l	(Nowara <i>et al.</i> , 1997)
log K <sub>ow</sub>	0,28	(Takacsnovak <i>et al.</i> , 1995)
log K <sub>OC</sub> *	1,0	(Meylan <i>et al.</i> , 1992)
Henry Konstante *	$5,09 \cdot 10^{-19}$ atm·m <sup>3</sup> /Mol	(Meylan <i>et al.</i> , 1991)

### 2.1.4 Substituenten

Als Substituenten für biogene Inhaltsstoffe von Kläranlagen-Ablaufwasser wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Substanzen beziehungsweise Substanzgemische verwendet.

**Tabelle 2.1-4: Substanzen und Substanzgemische, die als Substituenten für biogene Inhaltsstoffe verwendet wurden**

Huminsäuren	Leonardite Huminsäurestandard, International Humic Substances Society
Fulvinsäuren	Pahokee Peat Fulvinsäurestandard, International Humic Substances Society
Albumin	Albumin aus Hühnereiweiß, Fluka
Caseinhydrolysat	Säurehydrolysiert, für die Molekularbiologie, vitaminfrei, Carl Roth
Dextrane	Dextrane, 342 Da und 148 kDa, PSS Suprema

### 2.1.5 Adsorbentien

Für die Labor- und Pilotversuche wurde eine handelsübliche Pulveraktivkohle SAE Super der Firma Norit Deutschland GmbH ausgewählt. Die aus Holz und Torf gewonnene Kohle wird durch Dampf aktiviert. Die Pulveraktivkohle wurde mit einem günstigeren, mahlaktivierten Herofenkoks der Firma RWE Power verglichen. Diese besitzt eine geringere spezifische Oberfläche und eine größere durchschnittliche Korngröße, sowie laut mündlicher Aussage des Herstellers eine größere durchschnittliche Porengröße als die SAE Super. Die Eigenschaften der Pulverkohlen finden sich in Tabelle 2.1-5.

**Tabelle 2.1-5: Eigenschaften der verwendeten Pulverkohlen. Angaben aus: <sup>(1)</sup>(Kazner *et al.*, 2008), <sup>(2)</sup>(Schouten *et al.*, 2007), <sup>(3)</sup>nach Aussage von RWE Power, n.b.: nicht bekannt.**

Parameter	SAE Super	Herofenkoks
Hersteller	Norit	RWE Power
Rohstoff	Holz, Torf <sup>(2)</sup>	Braunkohle <sup>(1)</sup>
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	1368 <sup>(2)</sup>	300 <sup>(1)</sup>
d <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	15 <sup>(1)</sup>	24 <sup>(1)</sup>
Preis [€/t]	1200 <sup>(1)</sup>	350 <sup>(1)</sup>
Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	0,88 <sup>(2)</sup>	n.b.
Durchschnittliche Porengröße [nm]	2,6 <sup>(2)</sup>	>2,6 <sup>(4)</sup>

## 2.2 Analytische Verfahren

### 2.2.1 HPLC-FLD-Analytik von Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

Zur Quantifizierung von Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin in den wässrigen Proben der Adsorptionsversuche im Labormaßstab (siehe ) musste auf Grund der großen Probenzahl auf eine kostengünstige, zuverlässige und schnelle Analysemethode zurückgegriffen werden. Auf Grund der in den Versuchen verwendeten, sehr unterschiedlichen Hintergrundbelastungen durch die Verwendung von Kläranlagen-Ablaufwasser oder dessen Nanofiltrationsretentat sollte die verwendete Methode eine ausreichende Sensitivität für die untersuchten Substanzen aufweisen, ohne Matrixeffekte aufzuweisen. Durch die Separation mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) und der anschließenden Detektion durch einen Fluoreszenzdetektor konnten diese Ziele weitgehend erreicht werden. Da es sich bei den Proben um wässrige Proben handelte, wurden diese für die Quantifizierung mittels einer Umkehrphasenchromatographie aufgetrennt. Dabei diente mit C<sub>18</sub>-beschichtetes Kieselgel als stationäre Phase und ein Gradientengemisch aus Acetonitril und Wasser für die Analyse von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol als mobile Phase, während für Ciprofloxacin Acetonitril und 50mM Ammoniumacetatpuffer mit pH 4 verwendet wurde. Die Methode für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wurde von Weber (2004) übernommen und angepasst. Die Parameter der Methoden sind in Tabelle 2.2-1 und in aufgeführt. Tabelle 2.2-2 zeigt die nach der "Signal to Noise"-Methode bestimmten Nachweisgrenzen.

**Tabelle 2.2-1: HPLC-FLD Methode für die Quantifizierung von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol**

HPLC	1100 Agilent® mit binärem Pumpensystem
Software	HP-Chemstation für LC und LC/MS-Systeme, Rev. A.04.03
Säule	HyPurity C18, 150 mm x 2,1 mm, Partikelgröße 3 µm
Vorsäule	Phenomenex C18, 2 mm, Partikelgröße 3 µm
Temperatur des Säulenofens	35°C
Injektionsvolumen	100 µl
Mobile Phase	Acetonitril / Wasser
Fluss	0,2 ml/min
Gradient	0 min 30% Acetonitril 7 min 60% Acetonitril 15 min 70% Acetonitril 16 min 95% Acetonitril 18 min 95% Acetonitril 20 min 30% Acetonitril 30 min 30% Acetonitril
Detektion	Fluoreszenzdetektor, Emission 220 nm, Extinktion 315 nm

**Tabelle 2.2-2: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in der HPLC-FLD Analytik**

	Nachweisgrenze [µg/l]	Erfassungsgrenze [µg/l]	Bestimmungsgrenze [µg/l]
Bisphenol A	3,0	6,0	8,75
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	3,0	6,0	8,75

### 2.2.2 HPLC-MS/MS-Analytik von Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

Zur Analyse der aus den Pilotversuchen gewonnenen Proben wurden vor der Extraktion mit Glasfaserfiltern (Whatman, GF/F, 0,7  $\mu\text{m}$  Porengröße) filtriert. Zur Quantifizierung von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wurden diese aus den Proben mittels Festphasenextraktion (SPE) selektiv extrahiert und konzentriert. Zur Kompensation von unterschiedlichen Wiederfindungen wurden als interne Standards  $^{13}\text{C}$ -markiertes Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol verwendet. Die Parameter der Extraktion sind in Tabelle 2.2-3 aufgeführt. Die Eluate wurden im Stickstoffstrom bis auf 250 $\mu\text{l}$  abgedampft und mit 750  $\mu\text{l}$  Acetonitril/Wasser (30/70 vv) versetzt.

**Tabelle 2.2-3: Parameter der Festphasenextraktion (SPE) für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol.**

Kartuschen	Waters Oasis HLB
Volumen	6 ccm
Füllmenge	200 mg
Konditionierung	6 ml n-Hexan
	6 ml MTBE/Isopropanol (1:1 vv)
	6 ml Methanol
	6 ml hochreines Wasser
Beladungsmenge	1000 ml Probe
Beladungsfluss	Maximal 10 ml/min
Waschschritt	3 ml hochreines Wasser
Trocknung	30 min im Stickstoffstrom
Elution	3 ml Isopropanol/MTBE (1:1 vv)
	3ml n-Hexan

Die Analyse erfolgte mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen HPLC-Methode und einer Detektion mittels Triple-Quadrupol Massenspektrometers (API 3000, Applied Biosystems MDS SCIEX, Foster City, USA). Die Parameter der Detektion sind in Tabelle 2.2-4 aufgeführt, die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nennt Tabelle 2.2-5.

**Tabelle 2.2-4: MS/MS Parameter für die Analyse von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A .**

Software	Agilent Analyst 1.42
Ionenquelle	Elektrospray-Ionisierung
Detektion	API 3000, Applied Biosystems MDS SCIEX
<b>Bisphenol A</b>	
Molekülion	227,0 Da
Fragment 1	211,7 Da
Fragment 2	132,9 Da
Fragment 3	92,9 Da
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>	
Molekülion	295,2 Da
Fragment 1	198,7 Da
Fragment 2	145,0 Da
Fragment 3	142,9 Da

**Tabelle 2.2-5:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in der HPLC-MS/MS Analytik in Kläranlagen-Ablaufwasser

	Nachweis-grenze [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erfassungs-grenze [ $\mu\text{g/l}$ ]	Bestimmungs-grenze [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentrierungs-faktor
Bisphenol A	0,002	0,003	0,005	1000
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	0,003	0,006	0,010	1000

### 2.2.3 UPLC-MS/MS-Analytik von Ciprofloxacin

Zur quantitativen Erfassung von Ciprofloxacin in Adsorptionsexperimenten wurde dieses mittels "Ultra Performance Liquid Chromatographie" (UPLC) von den anderen gelösten Bestandteilen des Versuchsansatzes getrennt und mittels Massenspektrometer detektiert. Die Tabelle 2.2-6 zeigt die verwendeten Parameter und Tabelle 2.2-7 gibt die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen in 5 mM Phosphatbuffer an.

**Tabelle 2.2-6:** UPLC-MS/MS Methode für die Quantifizierung von Ciprofloxacin.

UPLC	Water Acuity Ultra Performance Liquid Chromatograph
Software	Waters MassLynx 4.0
Säule	Waters C18, 150 mm, Partikelgröße 1,7 $\mu\text{m}$
Temperatur des Säulenofens	35°C
Injektionsvolumen	10 $\mu\text{l}$
Ionenquelle	Elektrospray-Ionisierung
Mobile Phase	25% Acetonitril mit 0,1% Methansäure / 75% Wasser 0,1% Methansäure
Laufzeit	60 Sekunden
Fluss	0,5 ml/min
Detektion	Waters Acuity Triple Quadrupol Detektor
<b>Ciprofloxacin</b>	
Molekülion	332,1 Da
Fragment 1	314,1 Da
Fragment 2	288,1 Da
Fragment 3	245,1 Da

**Tabelle 2.2-7:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Ciprofloxacin mittels UPLC-MS/MS Analytik.

	Nachweisgrenze [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erfassungsgrenze [ $\mu\text{g/l}$ ]	Bestimmungsgrenze [ $\mu\text{g/l}$ ]
Ciprofloxacin	0,6	1,3	2,0

### 2.2.4 GPC-HPLC zur Analyse des Kläranlagenablaufs

Zur qualitativen Untersuchung des Kläranlagenablaufs wurde mittels eines HPLC-Systems (Agilent 1100) eine Analyse durch Größenauschlusschromatographie (GPC) durchgeführt. Die Detektion erfolgte im ultravioletten Spektrum mit einem Dioden Array Detektor (DAD). Tabelle 2.2-8 zeigt die verwendeten Parameter. Dextrans standards (PSS Suprema) mit Molekulargewichten von 180 Da bis 277 kDa wurden zur Kalibrierung eingesetzt und mittels Evaporation-Light-Scattering-Detector (ELSD) gemessen.

**Tabelle 2.2-8: Materialien und Parameter der GPC-Analytik**

HPLC	1100 Agilent® mit binärem Pumpensystem
Software	HP-Chemstation für LC und LC/MS-Systeme, Rev. A.04.03
Säulen	PPS Suprema (1000 Å, 10 µ; 30 Å, 10 µ; beide 8 mm x 300 mm)
Vorsäule	PPS Suprema 1000, Å, 10 µ, 8 mm x 30 mm
Temperatur des Säulenofens	25°C
Injektionsvolumen	50 - 100 µl
Mobile Phase	25 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> , pH 7
Fluss	1 ml/min
Detektion (Dextranstandards)	ELSD 2000 (Alltech)
Detektion (Proben)	UV-DAD, 190 - 400 nm

## 2.2.5 Gesamter organischer Kohlenstoff

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (Total Organic Carbon, TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (Dissolved Organic Carbon, DOC) wurde nach DIN EN 1484 mittels Direktmethode bestimmt. Für die DOC-Analytik wurden die Proben Filtriert (0,45 µm, Pall Acrodisk PES). Als Analysegerät wurde ein DIMATOC 100 (Dimatec, Essen) verwendet. Tabelle 2.2-8 führt die Messparameter auf.

**Tabelle 2.2-9: Messparameter der Analyse auf organischen Kohlenstoff**

Injektionsvolumen	100 - 400 µl
Ansäuerung	5 µl 20% HCl (Merck Suprapur)
Ausgasen	10 min mit Sauerstoff 4.5 (Linde)
Bestimmungsgrenze	0,14 mg/l

## 2.2.6 Analyse von Metallgehalten

Die Konzentrationen von Metallen wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma quantifiziert. Dazu wurde ein Elan DRC II (Perkin Elmer, Waltham USA) verwendet. Die wässrigen Proben wurden mit 65% HNO<sub>3</sub> (Merck Suprapur) angesäuert und mit 100 µl eines internen Standards (Rhodium, 1 µg/l) versetzt. Zur Kalibrierung wurde ein Gemisch aus 30 Elementen (Merck 110580) verwendet. Die Messungen wurden von Dipl.-Ing. (FH) Sven Thoröe durchgeführt.

## 2.2.7 Photometrische Bestimmungen von Protein und Huminsäuren

Die Protein- und Huminsäurekonzentrationen wurden nach der in (Al-Halbouni, 2008) beschriebenen Methode von (Froelund *et al.*, 1995) bestimmt, welche eine Weiterentwicklung der Methode von (Lowry *et al.*, 1951) ist. Für Proteinbestimmungen wurden die Proben mit 1% SDS versetzt, um die Löslichkeit von Lipoproteinen zu erhöhen (Flemming *et al.*, 2001) und um Störungen durch Detergentien und Lipide zu vermeiden (Peterson, 1979). Tabelle 2.2-10 enthält die verwendeten Reagenzien.

**Tabelle 2.2-10: Reagenzien zur Bestimmung von Protein- und Huminstoffkonzentrationen**

Lösung 1	0,143 M NaOH und 0,27 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in hochreinem Wasser
Lösung 2	0,057 M Kupfersulfat in hochreinem Wasser
Lösung 3	0,124 M di-Natrium-Tartrat in hochreinem Wasser
Lösung 4	Hochreines Wasser
Reaktionsmix für die Proteinbestimmung	Lösungen 1, 2 und 3 werden im Verhältnis 100:1:1 gemischt
Reaktionsmix für die Huminstoffbestimmung	Lösungen 1, 3 und 4 werden im Verhältnis 100:1:1 gemischt
Phenolreagenz	5 ml Folin Phenol-Reagens in 6 ml hochreinem Wasser

Die Nachweisreaktion wurde wie folgt durchgeführt: 0,5 ml Probe wurden mit 0,7 ml des entsprechenden Reaktionsmix versetzt und 20 min bei Raumtemperatur inkubiert. Danach wurden 100 µl des Phenolreagens hinzugefügt und der Ansatz gemischt. Nach 30 min Inkubation wurde die Extinktion der Proben gegen Wasser bei 750 nm im Photospektrometer gemessen. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Als Standards wurden Bovines Serum-Albumin (BSA), Caseinhydrolysat und Huminsäure (IHSS, Leonardite) verwendet. Die Nachweissgrenzen lagen bei 0,1 mg/l für Proteine und 1,2 mg/l für Huminsäuren, die Bestimmungsgrenzen bei 0,3 mg/l und 3,6 mg/l (DIN 32645).

### 2.2.8 Photometrische Bestimmungen von Kohlenhydraten

Kohlenhydrate wurden nach der Methode in (Al-Halbouni, 2008) beschriebenen Methode von (Dubois *et al.*, 1956) bestimmt. Dabei werden Polysaccharide gespalten und als Monosaccharid gemessen. Alkohole sowie 2-amino- und 2-acetaminodesoxy-Zucker werden dabei nicht erfasst. Es wurden 0,25 ml Probe mit dem gleichen Volume Phenolreagens (5% w/v in Wasser) und 1,25 ml konzentrierter Schwefelsäure vermischt und für 10min bei Raumtemperatur inkubiert, gefolgt von einer 15 minütigen Inkubation bei 30°C. Nach weiteren 5-15 min wurden Proben und Standards gegen Wasser bei 490 nm gemessen. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 lagen bei 1,3 mg/l und 4,1 mg/l.

## 2.3 Methoden zur Bestimmung der Adsorptionscharakteristika

### 2.3.1 Kinetik

Zur Erfassung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption der drei ausgewählten Stoffe wurden Ansätze mit einer Adsorptivkonzentration von 200 µg/l und Adsorbenskonzentrationen bei definierter Adsorbenskonzentration 24 h bei 20°C inkubiert. Für 17α-Ethinylestradiol und Bisphenol A wurden in 1000 ml Erlenmeyerkolben mit Schikanen 500 ml, für Ciprofloxacin wurden 750 ml flüssige Phase mit 170 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Dies gewährleistete eine turbulente Durchmischung der Ansätze und damit konstante und reproduzierbare Strömungsbedingungen, die das 1-Sekunden-Kriterium erfüllten. Dies

bedeutet, dass kein Kohlepartikel länger als eine Sekunde am Boden des Gefäßes verweilt. In Intervallen wurden Proben aus den Ansätzen entnommen, deren Gesamtvolumen 2,5% des Gesamtvolumens nicht überschritt, um einen möglichst geringe Änderung des Versuchsansatzes durch die Probennahme zu vermeiden. Für die Abtrennung der Pulverkohlen wurden die genommenen Proben filtriert. Die Parameter der Versuche sind in Tabelle 2.3-1 dargestellt.

**Tabelle 2.3-1: Parameter der Versuche zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption mit 100 ml und 10 ml Volumen**

Volumen des Ansatzes	500 - 750 ml
Volumenprozent Probennahme	2,5%
Pulverkohledosierung	Volumetrisch (Suspension)
Pulverkohlekonzentrationen	5 - 20 mg/L
Durchmischung	Schüttler (170 UPM)
Probennahme	0 h, (0,25 h), 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 24 h
Max. Inkubationszeit	24 h
Adsorptivkonzentration	200 µg/l
Abtrennung der Pulverkohle	Filtration Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol: 0,7 µm Glasfaserfilter (Whatman, GF/F) Ciprofloxacin: 0,45µm PES Spritzenvorsatzfilter (Pall, Acrodisc)

Jeder Versuch wurde in 2 Parallelen durchgeführt. Die Ermittlung der Restkonzentration nach den diskreten Zeitintervallen erfolgte mit chromatographischen Verfahren, wie in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Auswertung erfolgte computergestützt mit der Software OriginPro 8.0891. Es wurden Regressionen nach den Modellen der pseudo-zweiten Ordnung (siehe Gleichung 1.3-10) sowie der intrapartikulären Porendiffusion (Gleichung 1.3-11) durchgeführt. Für die Ermittlung der Parameter nach pseudo-zweiter Ordnung wurde der Quotient von Zeit durch Beladung gegenüber der Zeit aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die Parameter der Grenzfilmdiffusion wurden durch die Auftragung von der Beladung gegenüber der Wurzel der Zeit und deren linearer Regression bestimmt.

### 2.3.2 Isothermen

Die Versuche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden mittels Variation der Pulverkohledosierungen bei einer gleichbleibenden Initialkonzentration des Adsorbats von 200 µg/l durchgeführt. Dies gewährleistete die Detektion mittels der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Analytik von 1% der Initialkonzentration. Alle Versuche fanden bei 20°C statt und wurden 24 h bis zur Gleichgewichtseinstellung inkubiert. Dabei wurden mittels Schütteln so durchmischt, dass augenscheinlich das 1-Sekunden-Kriterium erfüllt war (siehe Kapitel 2.3.1) Diese fand zum einen in verschließbaren 250 ml Erlenmeyerkolben (Duranglas) mit 100 ml wässriger Phase, zum anderen in 13 ml Zentrifugengräsrchen (Duranglas) mit 10 ml wässriger Phase statt. Als Modellwasser für Experimente ohne Kläranlagen-Ablaufwasser wurde 5 mM Phosphatpuffer mit einem pH Wert von 7,8 verwendet. Dieser entsprach mit einer Leitfähigkeit von 820 µS/cm dem Kläranlagen-Ablaufwasser. Zur Auswertung der

Versuche wurde die in der Flüssigphase verbleibende Konzentration an Adsorbat bestimmt. Dazu wurde die Pulverkohle der 100 ml Ansätze durch Filtration, die der 10 ml Ansätze mittels Zentrifugation abgetrennt. Die Parameter der Versuche sind in Tabelle 2.3-2 zusammengestellt.

**Tabelle 2.3-2: Parameter der Adsorptionsversuche zur Bestimmung der Isothermen mit 100 ml und 10 ml Volumen**

Parameter	100 ml Ansatz	10 ml Ansatz
Pulverkohledosierung	Volumetrisch (Suspension)	Volumetrisch (Suspension)
Pulverkohlekonzentrationen	5 - 100 mg/L	0,25 - 10 mg/l
Durchmischung	Schüttler (120 UPM)	Schüttler (250 UPM)
Inkubationszeit	24 h	24 h
Adsorptivkonzentration	200 µg/l	200 µg/l
Abtrennung der Pulverkohle	Filtration (0,7 µm Glasfaserfilter)	Zentrifugation (3800 x g, 35 min)

Jeder Versuch wurde in 2 Parallelen durchgeführt. Die Ermittlung der Restkonzentration nach der Gleichgewichtseinstellung erfolgte mit chromatographischen Verfahren, wie in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Auswertung erfolgte mit computergestützt mit der Software OriginPro 8.0891 mit einer nichtlinearen Kurvenregression durch die von Freundlich eingeführte Gleichung (siehe Formel 1.3-5 und Kapitel 1.3) beziehungsweise nach Langmuir (siehe Gleichungen 1.3-3 und 1.3-4). Messwerte, die nach einer ersten Berechnung außerhalb des Vorhersageintervalls (95%ige Sicherheit) wurden nicht in die Regression mit einbezogen. Die Darstellung erfolgte mittels doppellogarithmischer Auftragung.

## 2.4 Pilotanlagenversuche mittels Kombination von Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt durch Nanofiltration

### 2.4.1 Aufbau und Betriebsparameter der Pilotanlage

Das Institut für Verfahrenstechnik der RWTH-Aachen betreibt auf dem Betriebsgelände der Kläranlage Aachen Soers am Ablaufkanal eine Pilotanlage zur Behandlung des Kläranlagen-Ablaufwassers mittels Adsorption an Pulverkohle und Retention durch Nanofiltration. Während der Versuche mit dieser Pilotanlage wurde diese von Herrn Dipl.-Ing. Christian Kazner betrieben. Die Abbildung 2.4-1 zeigt das Fließbild der Pilotanlage.

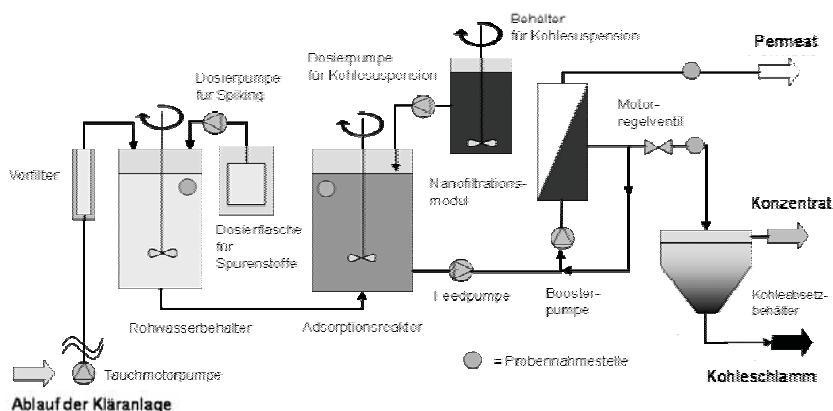


Abbildung 2.4-1: Fließbild der Pilotanlage. Die Abbildung wurde von Dipl.-Ing. C. Kazner zur Verfügung gestellt.

Die Entnahme des Kläranlagen-Ablaufwassers erfolgte mit Hilfe einer Tauchpumpe aus dem Ablauftank und wurde vor der Bevorratung in einem Rohwasserbehälter (150 l Volumen) mit einem Nylonfilter (100 µm Maschenweite) filtriert. Die Spurenschadstoffe Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wurden aus einer konzentrierten wässrigen Lösung mit einer geregelten Peristaltikpumpe (Firma Ismatec, Reglo Analog) in den Rohwasserbehälter in einer Konzentration von etwa 1 µg/l dosiert und vermischt. Das so mit den Spurenschadstoffen versetzte Kläranlagen-Ablaufwasser wurde intermittierend in den Adsorptionsreaktor gepumpt. Dort wurde für die entsprechenden Versuche Pulverkohle in Form einer hoch konzentrierten Suspension zudosiert. Das mit Pulverkohle versetzte Kläranlagen-Ablaufwasser wurde anschließend in die Membrananlage eingebracht. Das verwendete kapillare Cross-Flow Membranmodul wurde bei einem konstanten Permeatfluss betrieben. Das verbleibende Konzentrat wurde zur Sedimentierung der Pulverkohle in einen Kohleabsetzbehälter gegeben. Zur Entfernung von entstehenden Foulingschichten auf der Membran wurden periodisch alle 30 bis 45 min Permeatrückspülungen durchgeführt. Zwischen den zweiwöchigen Versuchsreihen wurden Anlage und Membranmodul chemisch gereinigt. Es wurden Versuchsreihen mit Herdofenkoks und Norit SAE Super (siehe Kapitel 2.1.5) durchgeführt. Tabelle 2.4-1 zeigt die verwendeten Betriebsparameter und Materialien.

**Tabelle 2.4-1: Betriebsparameter und Materialien der Pilotanlage. HOK: Herdofenkoks; SAE: Norit SAE Super Aktivkohle**

Membranmodul	Norit X-Flow NF50 M10
Membranfläche	20 m <sup>2</sup>
Membranmaterial	Polyamid (aktive Schicht) Polyethersulfon (Stützschicht)
Trenngrenze	200 Da (lt. Hersteller)
Maximal zulässiger Betriebsdruck	6 bar
Permeatfluss	20 l/(m <sup>2</sup> h)
Permeatausbeute	75%
Kohledosierungen SAE:	10, 25, 50, 100 mg/l
Kohledosierungen HOK:	50, 100, 200, 350 mg/l

Zur Analyse der Entfernungsleistung der Pilotanlage für Spurenschadstoffe wurden Proben des mit Spurenschadstoffen versetzten Kläranlagen-Ablaufwassers, der Suspension im Adsorptionsreaktor, des Konzentrats und des Permeats genommen und wie in Kapitel 2.2 beschrieben auf ihre Konzentration an Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol untersucht. Die Probennahmen erfolgten als 24 h Mischproben mit Hilfe von automatischen Probennehmern (Fa. Maxx GmbH) in eine bei 7°C gelagerte 10 l Duranglasflasche. Proben mit Aktivkohle wurden als manuelle Mischproben entnommen und zeitnah mit Glasfaserfiltern (0,7 µm, GF/F Whatman) zur Pulverkohleabtrennung filtriert.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Entfernung von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser mittels Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt mittels Nanofiltration

Die Aufbereitung von Abwasser zur Wiederverwendung als Prozesswasser in der Industrie, zur Wiederauffüllung von Grundwasser oder zur Bewässerung erfordert im Bezug auf Spurenschadstoffe eine höhere Wasserqualität als moderne Abwasseraufbreitungsanlagen mit biologischen Stufen sie liefern. Die Kombination von Adsorption an Pulver(aktiv)kohle und Rückhalt durch Nanofiltration ist eine der für eine weiterreichende Aufbereitung vorgeschlagenen Techniken (siehe Kapitel 1.2.4). In Zusammenarbeit mit dem Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen wurden Untersuchungen mit einer Pilotanlage (siehe Kapitel 2.4) durchgeführt, um die Entfernungsraten dieser Verfahrenskombination zu evaluieren. Die Versuche wurden mit Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol durchgeführt. Diese Substanzen können in Kläranlagen-Ablaufwasser in umweltrelevanten Konzentrationen nachgewiesen werden und können auf Grund ihrer Größe zwischen 200 und 300 Dalton und ihren unpolaren (17 $\alpha$ -Ethinylestradiol) beziehungsweise moderat polaren (Bisphenol A) Eigenschaften als beispielhaft für endokrin wirksame Substanzen in ihrer Entfernung durch die eingesetzten Mechanismen betrachtet werden.

##### 3.1.1 Rückhalt von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A durch direkte Nanofiltration

Zur Beurteilung der einzelnen Verfahrensschritte wurden neben den Versuchen mit Pulverkohledosierung auch solche durchgeführt, bei denen die Pilotanlage ohne Pulverkohledosierung betrieben und damit eine direkte Nanofiltration durchgeführt wurde. In den Zulaufstrom der Anlage wurden über einen Zeitraum von 13 Tagen aus einer Vorratslösung kontinuierlich Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in einer Endkonzentration von  $0,6 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$  beziehungsweise  $0,5 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$  dosiert (siehe auch Kapitel 2.4). In dem Zeitraum wurden keine chemische Reinigung der Pilotanlage beziehungsweise der Membran durchgeführt. Die Analyse und Auswertung der flussproportionalen Probennahmen von Zulauf, Konzentrat und Permeat ergab konzentrationsbezogene Rückhalte durch die Pilotanlage für Bisphenol A zwischen 21% und 49% und für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zwischen 34% bis 70%. Diese Werte stimmen mit anderen experimentellen Entfernungsraten in der Literatur überein (Bellona *et al.*, 2004). Tabelle 3.1-1 zeigt die gemessenen Konzentrationen, die zur Errechnung der Entfernungsraten herangezogen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass für beide Spurenschadstoffe die Entfernungsraten bei direkter Nanofiltration nach 24 stündiger Dosierung höher liegen, als nach 9 und 13 Tagen. Beide Substanzen weisen nach 9 Tagen ein Maximum bezüglich der Permeat-Konzentration auf. Die Konzentrat-Konzentrationen fallen zwischen der ersten Probennahme nach 24 Stunden und der zweiten

nach 9 Tagen ab, bleibt aber trotz veränderter Permeatkonzentration nach 13 Tagen auf einem ähnlichem Niveau.

**Tabelle 3.1-1: Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol nach 24 stündiger, 9 tägiger und 13 tägiger Dosierung der Spurenschadstoffe in den Zulaufstrom der Pilotanlage.**

	1 d	9 d	13 d
<b>Bisphenol A [µg/l]</b>			
Zulauf	0,660	0,607	0,636
Konzentrat	0,777	0,601	0,635
Permeat	0,334	0,478	0,418
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol [µg/l]</b>			
Zulauf	0,580	0,552	0,522
Konzentrat	0,818	0,757	0,772
Permeat	0,177	0,364	0,310

Die Berechnung der Massenbilanzen für die Spurenschadstoffe anhand der Stoffströme in der Pilotanlage weist deutliche Verluste für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol innerhalb der Pilotanlage auf. Nach 24 Stunden kontinuierlicher Dosierung von insgesamt 8436 µg Bisphenol A und 7426 µg 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol lassen sich 32,6%, beziehungsweise 2752 µg, des zugebenen Bisphenol A weder in Konzentrat noch im Permeat wiederfinden. Für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol ist der Verlust noch höher: 41,9% (3114 µg) verbleiben in der Pilotanlage. Nach 9 Tagen liegen sie mit 16,2% (1259 µg) für Bisphenol A und 16,4% (1155 µg) für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol deutlich niedriger. Nach dreizehn Tagen ist der Verlust wiederum gestiegen: 25,7% (2091 µg) Bisphenol A und 18,4% (1229 µg) 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol finden sich nicht in den Stoffströmen wieder. Abbildung 3.1-1 zeigt die prozentualen Verteilungen der Stoffströme. Um mögliche Ursachen für die Verluste an Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol innerhalb der Pilotanlage zu finden wurde eine biologische Degradation der Spurenschadstoffe in Kläranlagen-Ablaufwasser bei 20°C untersucht. Es wurde dabei kein signifikanter Abbau der Spurenschadstoffe innerhalb von 24 Stunden beobachtet (siehe Tabelle 3.1-2). Auch eine Adsorption an Membranmaterialien wurde evaluiert. Die in der Pilotanlage verwendete Membran besitzt eine aktive Schicht aus Polyamid und eine Stützschicht aus Polyethersulfon. Um beide Materialien auf ihre Adsorptionskapazität zu untersuchen, wurde ein Membranmaterial aus Polyamid (DOW Filmtec NF270) und aus Polyethersulfon (Norit X-Flow CAP-UF) verwendet und in Batchansätzen mit Kläranlagen-Ablaufwasser mit 1 µg/l Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol inkubiert. Tabelle 3.1-3 zeigt die ermittelten Mengen, die pro Quadratmeter adsorbiert werden konnten. Beide getesteten Membranmaterialien zeigen eine Adsorptionskapazität für die Spurenschadstoffe. Das für die Stützschicht verwendete Polyethersulfon weist die höhere Adsorptionskapazität unter den Versuchsbedingungen auf. Die prozentualen Entfernungswerte der Spurenschadstoffe von 56% bis 95% zeigen, dass signifikante Mengen des zur Verfügung stehenden Spurenstoffs aus der flüssigen Phase durch Membranmaterialien adsorbiert werden kann.

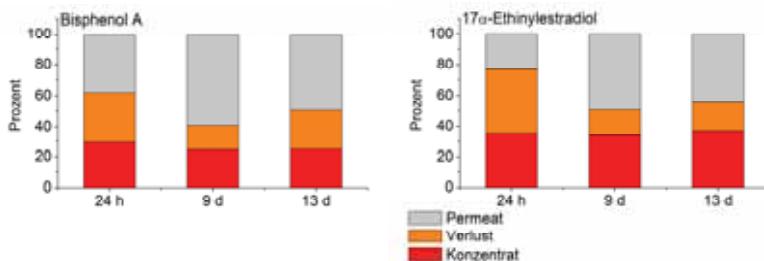


Abbildung 3.1-1: Prozentuale Verteilung von Bisphenol A bzw. 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in den Massenströmen der Pilotanlage nach 24 stündiger, 9 tägiger und 13 tägiger Dosierung in den Zulaufstrom (Kazner *et al.*, 2008). Als Verlust ist derjenige Prozentsatz der im Zulauf vorhandenen Spurenstoffmenge bezeichnet, der weder in Konzentrat noch Permeat wiedergefunden wurde.

Tabelle 3.1-2: Degradation von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Kläranlagen-Ablaufwasser bei 20°C in 24 Stunden. Die angegebenen Werte zeigen die prozentuale Wiederfindungsrate der dosierten Stoffmengen.

	Wiederfindung nach 24 h
Bisphenol A	102%
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	99%

Tabelle 3.1-3: Adsorbierte Mengen an 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A an verschiedene Membranmaterialien: Polyamid (DOW Filmtec NF270) und Polyethersulfon (Norit X-Flow CAP-UV). In Klammern sind die prozentualen Entfernungsraten angegeben.

	Polyamid	Polyethersulfon
Bisphenol A		
Adsorbiert [ $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ]	2,9 (74%)	21,1 (56%)
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol		
Adsorbiert [ $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ]	3,2 (95%)	27,4 (86%)

### 3.1.2 Entfernung von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A durch Nanofiltration und Dosierung unterschiedlicher Pulveraktivkohlekonzentrationen

Für die Versuche mit Dosierung von unterschiedlichen Konzentrationen an Pulveraktivkohle wurden die Norit SAE Super Pulveraktivkohle und mahlaktivierter Herdofenkoks (HOK) verwendet. Der Vergleich der beiden Kohlen sollte zeigen, ob es möglich ist, die hochpreisige Pulveraktivkohle bei gleicher Permeatqualität durch den günstigeren, mahlaktivierten Herdofenkoks ersetzen zu können.

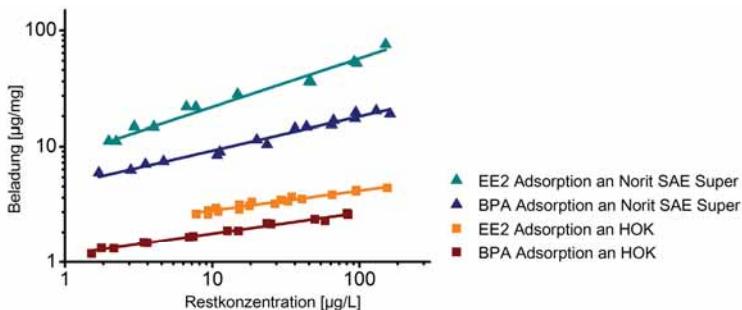


Abbildung 3.1-2: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A in Kläranlagen-Ablaufwasser unter Einsatz zweier verschiedener Pulverkohlen. BPA: Bisphenol A, EE2: 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, HOK: Herdofenkoks

Tabelle 3.1-4: Parameter der Freundlich-Isothermen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super und Herdofenkoks in Kläranlagen-Ablaufwasser.

	Herdofenkoks	Norit SAE Super
<b>Bisphenol A</b>		
K	1,2 $\pm$ 0,03	4,7 $\pm$ 0,3
n <sup>-1</sup>	0,18 $\pm$ 0,01	0,29 $\pm$ 0,02
R <sup>2</sup>	0,9825	0,9646
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
K	1,9 $\pm$ 0,06	8,3 $\pm$ 1,1
n <sup>-1</sup>	0,17 $\pm$ 0,01	0,42 $\pm$ 0,03
R <sup>2</sup>	0,9549	0,9583

Die beiden Kohlearten wurden vor den Versuchen im Pilotmaßstab im Labor auf ihre Adsorptionskapazität für die Spurenschadstoffe in Kläranlagen-Ablaufwasser untersucht. Dazu wurden Freundlich-Isothermen aufgezeichnet, die sowohl für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol als auch für Bisphenol A eine vierfach geringere Adsorptionskapazität für den Herdofenkoks zeigen (siehe Abbildung 3.1-1 und Tabelle 3.1-4). Für beide Spurenschadstoffe weist Herdofenkoks jedoch eine geringere Oberflächenheterogenität auf. Als Folge der Ergebnisse der Laborversuche wurden die Pilotanlagenversuche mit 10 mg/l bis 100 mg/l Norit SAE Super und 50 mg/l bis 350 mg/l Herdofenkoks durchgeführt. Die Pilotanlage wurde jeweils 10 Tage mit derselben Pulverkohlekonzentration betrieben, mit Ausnahme der Herdofenkokskonzentration von 350 mg/l; diese konnte aus verfahrenstechnischen Gründen nur 5 Tage dosiert werden. Daraus folgte, dass nur eine Probennahme durchgeführt werden konnte. Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wurden vier Tage in Endkonzentrationen zwischen 1 µg/l und 0,7 µg/l in den Zulaufstrom dosiert, und nach einem und nach drei Tagen flussproportionale Proben über 24 Stunden genommen. Bei einer Konzentration von 350 mg/l Herdofenkoks wurde nur zwei Tage dosiert und nach einem Tag die Probennahme begonnen.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit einer Pulverkohledosierung von 350 mg/l Herdofenkoks oder 100 mg/l die Entfernungsraten von maximal 49% für Bisphenol A und 70% für 17 $\alpha$ -

Ethinylestradiol bei direkter Nanofiltration auf 99,9% beziehungsweise 99,8% verbessert werden konnten. Die Entfernungseleistung der Pilotanlage für die untersuchten Spuren schadstoffe nahm proportional zur Erhöhung der Pulveraktivkohle-Konzentration zu. Bereits bei den niedrigsten verwendeten Kohlekonzentrationen konnte eine Verbesserung des Rückhalts beobachtet werden. Bei Dosierung der Pulverkohlen ist der Rückhalt der Pilotanlage hauptsächlich auf die Adsorption zurückzuführen: Bei Einsatz von Herofenkoks sind zwischen 86% und 100% der Entfernung durch die Adsorption bedingt; Bei der Verwendung von Norit SAE Super sind es zwischen 80% und 100% (siehe Abbildung 3.1-3 und Abbildung 3.1-4, sowie Tabelle 3.1-5 und Tabelle 3.1-6).

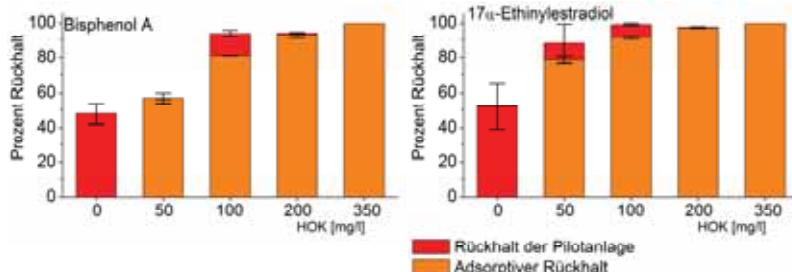


Abbildung 3.1-3: Prozentuale Rückhalte A durch die Pilotanlage bei direkter Nanofiltration (0 mg/l Pulverkohle) und bei Dosierung unterschiedlicher Konzentrationen von Herofenkoks für Bisphenol A (linke Seite) und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (rechte Seite). Fehlerbalken geben ggf. die Unterschiede der zwei durchgeführten Probennahmen an.

Tabelle 3.1-5: Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bei unterschiedlichen Pulverkohledosierungen (HOK). Angegeben sind die Mittelwerte aus zwei Probennahmen sowie deren Standardabweichung. Bei 350 mg/l HOK wurde nur eine Probennahme durchgeführt.

HOK	50 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	350 mg/l
<b>Bisphenol A [μg/l]</b>				
Zulauf	0,710 ± 0,016	0,778 ± 0,004	0,996 ± 0,246	0,881
Suspensionskessel	0,305 ± 0,014	0,148 ± 0,001	0,070 ± 0,004	0,002
Konzentrat	0,139 ± 0,030	0,096 ± 0,021	0,048 ± 0,001	0,005
Permeat	0,322 ± 0,019	0,047 ± 0,015	0,057 ± 0,018	0,008
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol [μg/l]</b>				
Zulauf	0,799 ± 0,006	0,681 ± 0,080	0,814 ± 0,170	0,881
Suspensionskessel	0,169 ± 0,013	0,057 ± 0,001	0,023 ± 0,004	0,003
Konzentrat	0,166 ± 0,013	0,027 ± 0,005	0,016 ± 0,001	0,005
Permeat	0,095 ± 0,092	0,004 ± 0,004	0,019 ± 0,006	0,008

Die genannten Adsorptionswerte errechneten sich aus der Differenz zwischen der Zulaufkonzentration und der Ablaufkonzentration des Suspensionskessels, in welchem die Pulverkohle zugegeben wurde. Die verbesserte Entfernung im Vergleich zur direkten Nanofiltration ist also auf die Adsorption an die Pulverkohle im Suspensionskessel zurückzuführen. Im nachfolgenden Membranmodul wurde eine weitere Verringerung der gelösten Konzentration von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol gemessen, obwohl sich

dort die von der Membran zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe um den Faktor vier konzentrieren. Der Vergleich der Rückhalte von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigt, dass die erreichten Entfernungsraten mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Spurenschadstoffe korrelieren.

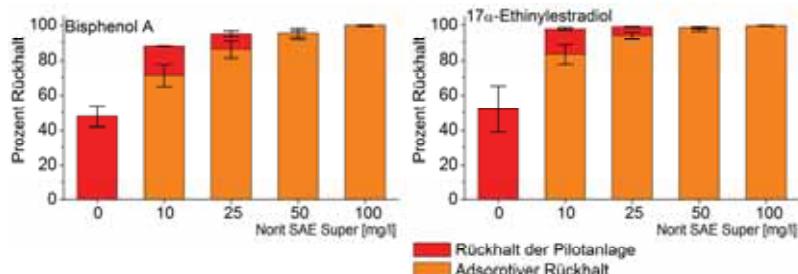


Abbildung 3.1-4: Prozentuale Rückhalte A durch die Pilotanlage bei direkter Nanofiltration (0 mg/l Pulveraktivkohle) und bei Dosierung unterschiedlicher Konzentrationen von Norit SAE Super für Bisphenol A (linker Seite) und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (rechter Seite). Fehlerbalken geben die Unterschiede der zwei durchgeföhrten Probennahmen an.

Tabelle 3.1-6: Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bei unterschiedlichen Pulveraktivkohledosierungen (Norit SAE Super). Angegeben sind die Mittelwerte aus zwei Probennahmen sowie deren Standardabweichung. Bei einer Dosierung von 350 mg/l HOK wurde nur eine Probennahme durchgeföhrte.

Norit SAE Super	10 mg/l	25 mg/l	50 mg/l	100 mg/l
<b>Bisphenol A [µg/l]</b>				
Zulauf	1,033 ± 0,019	0,984 ± 0,100	0,904 ± 0,093	0,997 ± 0,037
Suspensionskessel	0,298 ± 0,063	0,134 ± 0,034	0,042 ± 0,028	0,002 ± 0,001
Konzentrat	0,146 ± 0,110	0,067 ± 0,046	0,012 ± 0,006	0,002 ± 0,001
Permeat	0,125 ± 0,004	0,049 ± 0,011	0,055 ± 0,027	0,007 ± 0,002
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol [µg/l]</b>				
Zulauf	0,952 ± 0,004	0,993 ± 0,119	0,911 ± 0,115	0,834 ± 0,005
Suspensionskessel	0,160 ± 0,051	0,059 ± 0,013	0,014 ± 0,007	0,003 ± 0,002
Konzentrat	0,054 ± 0,049	0,011 ± 0,009	0,002 ± 0,001	0,003 ± 0,001
Permeat	0,022 ± 0,008	0,010 ± 0,003	0,027 ± 0,010	0,003 ± 0,001

Das stärker unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol besitzt höhere Rückhalte, beziehungsweise benötigt geringere Kohlekonzentrationen als das moderat unpolare Bisphenol A. Insbesondere bei einer niedrigen Kohledosierung (50 mg/l Herdofenkoks, 10 mg/l Norit SAE Super) zeigt Bisphenol A um 10% beziehungsweise 20% schlechtere Entfernungsraten.

### **3.1.3 Diskussion über die Pilotanlagenversuche zur Adsorption an Pulverkohle und Rückhalt durch Nanofiltration**

#### ***Reine Nanofiltration***

Die Evaluation der Rückhalte bei direkter Nanofiltration zeigte, dass die dosierten Substanzen mit Molmassen von 296 Da ( $17\alpha$ -Ethinylestradiol) und 228 Da (Bisphenol A) durch die verwendete Membran mit einer durchschnittlichen Porengröße von 200 Da maximal zu 70 Prozent zurückgehalten werden. Die Rückhalte waren jedoch nicht konstant, sondern nahmen über die Zeit ab. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Rückhalt nicht nur über die Porengröße erfolgte. Diskrepanzen zwischen den in den Zulauf dosierten und in Permeat und Konzentrat wiedergefunden Spurenstoffmengen führen zu der Annahme, dass diese entweder an Teile der Pilotanlage adsorbierten oder durch mikrobiologische Aktivität modifiziert oder degradiert wurden, und sich somit den verwendeten Analyse- beziehungsweise Quantifizierungstechniken entziehen (Belfroid *et al.*, 1999):

Da selbst in 24 Stunden keine signifikante Änderung der detektierbaren Spurenstoffkonzentration in Laborversuchen zur Degradation in Kläranlagenablauf messbar war, ist es unwahrscheinlich, dass innerhalb der maximal zwei stündigen Verweilzeit des zu klärenden Wassers in der Pilotanlage die Biodegradation von Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol zu den Verlusten nennenswert beiträgt. Es ist jedoch möglich, dass die Spurenenschadstoffe von Biofilmen, die sich an den Innwänden von Schläuchen, Rohren oder anderen Bauteilen der Pilotanlage gebildet haben, absorbiert werden beziehungsweise in die EPS-Matrix diffundieren (Clara *et al.*, 2004). Durch die Einlagerung in Biofilme würde sich zudem die Verweilzeit der Substanzen in der Pilotanlage soweit erhöhen, dass eine Degradation durch die mikrobielle Gemeinschaft der Biofilme nicht auszuschließen ist.

Für eine Adsorption der Substanzen an Teile der Pilotanlage spricht die zeitliche Abnahme der Verluste in der Massenbilanz zwischen der ersten Probennahme nach einem Tag und der Zweiten nach neun Tagen. Da bei einer Adsorption mit zunehmender Belegung der zur Verfügung stehenden Bindungsplätze durch das Adsorbat eine Abnahme der aus der flüssigen Phase entfernbaren Adsorbtivmenge auftritt (Sontheimer *et al.*, 1985), könnte der beobachtete Rückgang darauf zurückzuführen sein. Da die Membran mit  $20 \text{ m}^2$  einen großen Teil der vom Kläranlagen-Ablaufwasser benetzten Oberfläche der Pilotanlage ausmacht, besteht die Möglichkeit, dass diese eine Rolle bei adsorptiven Vorgängen spielt (Xu *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2006). Die Membran besitzt zudem nicht nur die äußere, aus der aktiven Schicht aus Polyamid bestehende, Oberfläche, sondern zusätzlich durchströmt das Permeat nach dem Passieren der aktiven Schicht auch die poröse Stützschicht aus Polyethersulfon, in der, vergleichbar mit Aktivkohle, Poren eine große Oberfläche für eine Adsorption zur Verfügung stellen. Die Laboruntersuchungen zur Adsorption von

Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol an die Materialien, die in der Pilotanlagenmembran Anwendung fanden, zeigten, dass zwischen 56% und 95% der Spurenschadstoffe aus Kläranlagen-Ablaufwasser adsorbiert werden können, was die Vermutung unterstützt, dass es sich um Verluste durch Adsorption handelt. Ähnliche Werte finden sich in der Literatur für die Adsorption anderer Spurenschadstoffe an Membranen mit verschiedenen Porengrößen (Nghiem *et al.*, 2004; Comerton *et al.*, 2007). Für  $17\beta$ -Estradiol konnte vor allen Dingen die Stützschicht als Adsorbens bei Nanofiltration identifiziert werden (McCallum *et al.*, 2008). Das Ansteigen der Verluste zwischen dem neunten und 13. Tag der Zudosierung von Spurenschadstoffen könnte auf Veränderungen des Kläranlagen-Ablaufwassers oder der chemischen Eigenschaften der Membran sein (Yoon *et al.*, 2006). Der kontinuierliche Betrieb über zwei Wochen ohne chemische Reinigung der Membran führte zu einer Verblockung der Membran durch eine Foulingschicht und zu einem höheren transmembranen Druck, um dieselbe Permeatausbeute zu erreichen. Diese Foulingschicht könnte die Spurenschadstoffe absorbieren und damit als Senke für diese fungieren (Xu *et al.*, 2006).

Sollten adsorptive Vorgänge für die Verluste, und damit auch zu einem wesentlichen Anteil an den beobachteten Rückhalten der Spurenschadstoffe bei direkter Nanofiltration verantwortlich sein, besteht die Möglichkeit, dass sich bei erreichter Sättigung die Rückhalte weiter verringern und eine anfänglich erreichte Entfernung von unpolaren oder moderat unpolaren Spurenschadstoffen aus dem Kläranlagenablauf nicht repräsentativ für einen Dauerbetrieb ist.

#### ***Kombination von Adsorption an Pulverkohle und Retention durch Nanofiltration***

Die in den Versuchen mit Dosierung von Pulverkohlen eingesetzten Adsorbentien Herdofenkoks und Norit SAE Super wiesen sowohl in Laborexperimenten als auch in der Pilotanlage deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität auf. Die Pulveraktivkohle Norit SAE Super zeigte eine vierfach höhere Kapazität als der Herdofenkoks. Dies korreliert mit der spezifischen Oberfläche der beiden Kohlearten. Die Freundlich-Isothermen zeigen, dass die beiden Spurenschadstoffe eine bessere Adsorptionsaffinität zum Herdofenkoks besitzen: Für die Spurenschadstoffe besitzt der Herdofenkoks eine homogener Oberfläche. In den Pilotversuchen wurde der Herdofenkoks als Konsequenz der geringeren Adsorptionskapazität höher dosiert und zeigt in Korrelation zu den Laborversuchen erst bei einer vierfach höheren Dosierung ähnliche Entfernungsraten der Spurenschadstoffe. Bei Dosierung von 100 mg/l Norit SAE Super und 350 mg/l Herdofenkoks konnten 99,9% beziehungsweise 99,8% des Bisphenol A und des  $17\alpha$ -Ethinylestradiols aus dem Kläranlagen-Ablaufwasser entfernt werden. Bei den in der Versuchsperiode zuletzt durchgeführten Versuchen mit den höchsten Kohlekonzentrationen ist im Permeat eine höhere Konzentration der Spurenschadstoffe zu verzeichnen als im Konzentrat. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei geringerer Kohledosierung und höherer Restkonzentration an die Membran adsorbiertes Bisphenol A und  $17\alpha$ -

Ethinylestradiol auf Grund der Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen desorbieren und ins Permeat gelangen (McCallum *et al.*, 2008).

Die für die Pilotversuche eingesetzten Konzentrationen an 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol liegen um ein Vielfaches über den Konzentrationen, die im Kläranlagenablauf gemessen wurden (siehe Kapitel 1.2.2). Die prozentuale Entfernung der Adsorptive von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, und ebenso von Bisphenol A, ist in Anwesenheit einer Hintergrundmatrix bei einer diskreten Menge an Adsorbens unabhängig von der initialen Konzentration des Adsorptivs (Knappe *et al.*, 1998; Matsui *et al.*, 2003; Quinlivan *et al.*, 2005). Demnach können die Entfernungsraten der Pilotversuche auf eine Behandlung von Kläranlagen-Ablaufwasser mit niedrigeren Konzentrationen übertragen werden. Für das in der aquatischen Umwelt bereits in Konzentrationen von mehr als 0,35 ng/l wirksame 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (Caldwell *et al.*, 2008) kann, geht man von der höchsten in der Literatur verzeichneten Kläranlagen-ablaufkonzentration von 35 ng/l aus (Wenzel *et al.*, 1998), ist bei einer Verringerung der Ablaufkonzentration durch die Pilotanlage um 99,8% die NOEC mit 0,07 ng/l um den Faktor fünf unterschritten. Dies bedeutet, dass nach dem heutigen Stand der Wissenschaft 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in ausreichendem Maße aus dem Kläranlagen-Ablaufwasser entfernt werden konnte. Für Bisphenol A liegen die eingesetzten Konzentrationen im Bereich dessen, was in Kläranlagen-Ablaufwasser in der Literatur als Maximalwerte angegeben wird (siehe Kapitel 1.2.2). Die niedrigste in der Literatur genannte für aquatische Lebewesen effektive Konzentration von Bisphenol A ist 10 ng/l für *Misgurnus anguillicaudatus* (Lv *et al.*, 2007) bei chronischer Belastung. Setzt man eine hohe maximale Kläranlagenablaufkonzentration von 2500 ng/l voraus (Hegemann *et al.*, 2002), kann die Pilotanlage bei einem 99,9%igen Rückhalt eine ausreichende Verringerung auf 2,5 ng/l erreichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Kohledosierung der Rückhalt durch die Pilotanlage fast ausschließlich auf eine Adsorption der Spurenschadstoffe an die Pulverkohle im Suspensionsrührkessel zurückzuführen ist. Dadurch wird die in der flüssigen Phase verbleibende Konzentration der Spurenschadstoffe stark abgesenkt, so dass potentielle Sorptionsvorgänge an die Membran minimiert werden. Die Nanofiltration nimmt bei der Entfernung der Spurenschadstoffe eine passive Rolle ein, in dem sie vornehmlich die mit Spurenschadstoffen beladenen Aktivkohlepartikel zurückhält. Die Verfahrenskombination von Adsorption an Pulverkohle mit Retention durch Nanofiltration erreicht für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol eine Reduzierung der Konzentrationen auf ein für die Umwelt unbedenkliches Maß, und ist in ihrer Entfernungsleistung der reinen Nanofiltration überlegen. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen sollten in weiteren Versuchen Einflussfaktoren auf die Adsorption von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser näher untersucht werden. Da auch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der beiden untersuchten Spurenschadstoffe in den Pilotanlagenversuchen einen Einfluss zeigten, sollte neben dem unpolaren 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und dem moderat unpolaren Bisphenol A zusätzlich Versuche mit dem polaren Ciprofloxacin durchgeführt werden. Die beobachtete Adsorption von

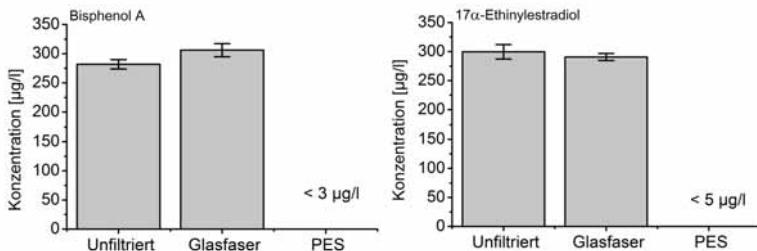
Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Membranmaterialien erforderte außerdem die Etablierung von geeigneten experimentellen Verfahren zur Abtrennung der Pulverkohle im Labor ohne Beeinflussung der Adsorptivkonzentration.

### **3.2 Etablierung der experimentellen Verfahren**

Die Durchführung von Experimenten zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen erforderte die Inkubation unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse von Adsorptiv zur Adsorbens. Dies kann durch Variation der Adsorptiv- oder der Adsorbenskonzentration erreicht werden. In dieser Arbeit wurde durchgängig die Adsorbenskonzentration variiert, da diese bei einem Einsatz von Pulverkohle zur Wasseraufbereitung in unterschiedlichen Mengen eingesetzt werden kann, während die zu verringernde Spurenstoffkonzentration nicht direkt beeinflussbar ist. Um eine Reproduzierbarkeit und Belastbarkeit der in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse zu gewährleisten, musste die Probenahme und -aufarbeitung für die quantitative Bestimmung der Restkonzentrationen der Spurenschadstoffe mittels HPLC im Hinblick auf ihre möglichen Fehler untersucht werden. Dabei sollte ein besonderes Augenmerk auf die Abtrennung des Adsorbens von der flüssigen Phase gelegt werden, da die vorrausgegangen Pilotanlagenversuche eine Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Membranfilter-Materialien, wie sie auch im Laboralltag zur Verwendung kommen, gezeigt hatten. Für die Auswertung der Messwerte sollte zudem ein Modell zur Berechnung der Isothermen ausgewählt werden, und dessen Tauglichkeit für die in dieser Arbeit durchgeföhrten Experimente überprüft werden.

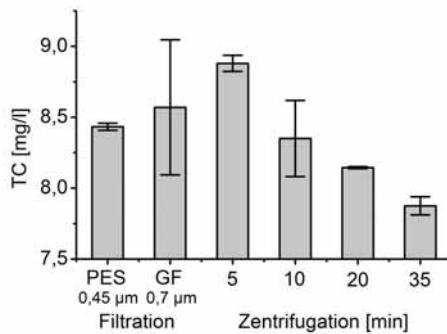
#### **3.2.1 Abtrennung der Pulverkohle**

Die Abtrennung der Pulverkohle wurde hinsichtlich ihrer Einflussnahme auf die Ergebnisse der Adsorptionsversuche untersucht. Dazu wurden zum einen verschiedene Filtermaterialien untersucht, um für die Experimente zur Evaluation der Adsorptionsisothermen eine schnelle Abtrennung der Pulverkohle zu ermöglichen, zum anderen wurde untersucht, ob mittels Zentrifugation eine vergleichbare Abtrennung erfolgen konnte. Die Filtration der Adsorptionsexperimente sollte zwei verschiedenen Bedingungen entsprechen: Die Pulverkohle musste möglichst vollständig abgetrennt werden und die in der Flüssigphase verbleibende Konzentration der Spurenschadstoffe durfte nicht verändert werden. Abbildung 3.2-1 zeigt die verbleibenden Konzentrationen an Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol nach Filtration mit unterschiedlichen Filtermaterialien.



**Abbildung 3.2-1:** Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol vor und nach Filtration mittels Glasfaserfilter (GF/F, Whatman) und PES/Polykarbonat-Filter (Acrodisc 0,45 $\mu$ m, Pall), n=3.

Zur Verwendung kamen Glasfaserfilter (0,7  $\mu$ m, GF/F Whatman) mit einem Metallgehäuse und Spritzenvorsatzfilter mit einer Membran aus Polyethersulfon (PES) und einem Gehäuse aus Polycarbonat (0,45  $\mu$ m, Acrodisc Pall). Die Filtration der Spurenstofflösungen zeigte, dass die Verwendung des PES/Polykarbonat-Filters zu einer Verringerung der Konzentration von 280  $\mu$ g/l Bisphenol A und 300  $\mu$ g/l 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol auf weniger als 3  $\mu$ g/l beziehungsweise 5  $\mu$ g/l führte. Für Ciprofloxacin wurde keine Konzentrationsänderung festgestellt. Der Einsatz von Glasfaserfiltern zeigte auch für die unpolaren Spurenschadstoffe keine signifikante Reduktion der Konzentration im Filtrat.



**Abbildung 3.2-2:** Abtrennung der Pulverkohle. Dargestellt ist die Filtration (links) bzw. Zentrifugation (rechts) einer Kohlesuspension mit 500 mg/l. Die Filtrate wurden mittels TOC-Messung auf ihren Gehalt an Gesamtkohlenstoff analysiert. n=3. PES: Polyethersulfon-membranfilter, GF: Glasfaserfilter, TC: Gesamtkohlenstoff.

Zur Beurteilung der Abtrennungseffizienz von Pulverkohle wurden ebenfalls die beiden Filtermaterialien mit ihren Porengrößen von 0,45  $\mu$ m beziehungsweise 0,7  $\mu$ m getestet. Zusätzlich wurden Suspensionen bei 3800 x g unterschiedlich lange zentrifugiert. Abbildung 3.2-2 zeigt den nach der Abtrennung verbleibenden Gesamtkohlenstoff, bestimmt mit Hilfe eines TOC-Messgeräts (siehe Kapitel 2.2.5). Die Filter erreichten durchschnittlich eine

Verringerung der Kohlenstoffkonzentration auf 8,5 mg/l, wobei der Glasfaserfilter eine höhere Schwankungsbreite aufwies. Bei einer Zentrifugation von mehr als zehn Minuten unterschritt diese Abtrennungsart die Werte der Filtration und erreichte bei einer Zentrifugation von 35 min eine Kohlenstoffkonzentration von 7,9 mg/l.

### 3.2.2 Vergleich der Regression mittels Freundlich- und Langmuirgleichungen

Die in Kapitel 1.3.2 dargestellten Modelle von Freundlich und Langmuir wurden mit Messwerten der Adsorption von Bisphenol A, Ciprofloxacin und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in 5 mM Phosphatpuffer sowie in Kläranlagen-Ablaufwasser zur Erstellung von Isothermen verwendet. Abbildung 3.2-3 zeigt die graphischen Darstellungen der Isothermen nach Langmuir und Freundlich für Bisphenol A. Die Graphen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin finden sich im Anhang, Kapitel 9.2. Dazu wurden nach Gleichung 1.3-4 für eine lineare Auftragung nach Langmuir die Restkonzentration ( $c$ ) gegenüber dem Quotienten der Restkonzentration und der Beladung ( $q$ ) aufgetragen. Die für die Regressionen bestimmten quadratischen Korrelationskoeffizienten für die verschiedenen Auftragungen sind in Tabelle 3.2-1 zusammengestellt. Für die reziproke Darstellung nach Langmuir wurden die Kehrwerte der Restkonzentration gegenüber den Kehrwerten der Beladung aufgetragen (siehe Gleichung 1.3-3). Die Darstellung nach Freundlich - also die Auftragung von Restkonzentration gegenüber der Beladung (Gleichung 1.3.5) - erfolgte mit doppellogarithmischer und linearer Skalierung, um in den Graphen eine bessere visuelle Vergleichbarkeit mit den linearen Auftragungen der Langmuirisothermen zu erreichen.

**Tabelle 3.2-1:** Quadratische Korrelationskoeffizienten für die Adsorptionsisothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer und Kläranlagen-Ablaufwasser dargestellt nach Langmuir und Freundlich.

	Langmuir (reziprok)	Langmuir	Freundlich
<b>Bisphenol A</b>			
5 mM Phosphatpuffer	0,87867	0,96864	0,97667
Kläranlagen-Ablaufwasser	0,79224	0,98235	0,9642
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
5 mM Phosphatpuffer	0,87127	0,98219	0,94864
Kläranlagen-Ablaufwasser	0,95236	0,89817	0,95832
<b>Ciprofloxacin</b>			
5 mM Phosphatpuffer	0,83587	0,88514	0,94001
Kläranlagen-Ablaufwasser	0,89609	0,96281	0,94927
<b>Arithmetischer Mittelwert</b>	0,871083	0,94655	0,956185

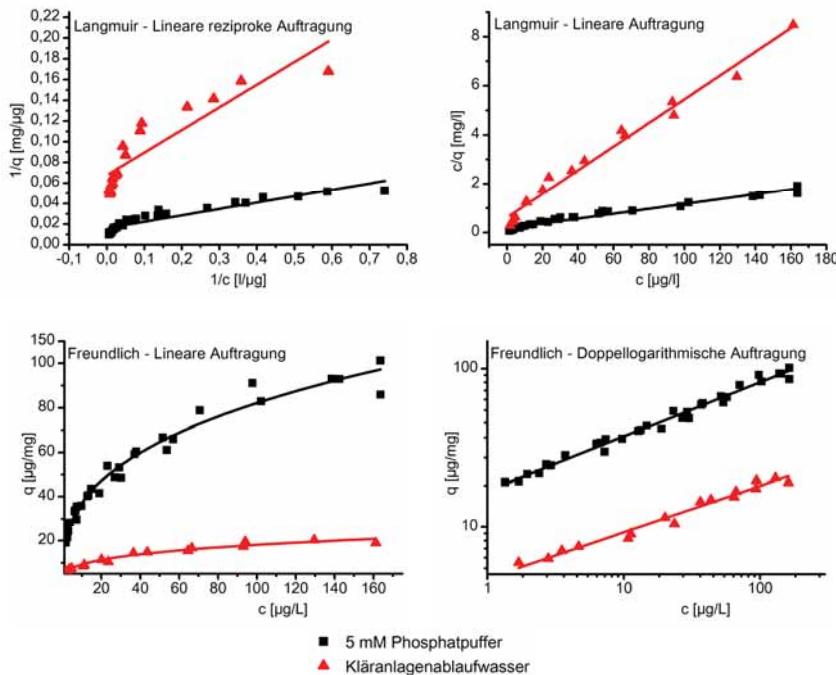


Abbildung 3.2-3: Auftragung der Adsorptionsisothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablaufwasser nach Freundlich und Langmuir.

Die lineare reziproke Auftragung nach Langmuir zeigte eine geringe Übereinstimmung der linearen Regressionsgerade mit den gewonnenen Daten, dies war auch an den im Vergleich zu den anderen Modellen niedrigeren quadratischen Korrelationskoeffizienten sichtbar. Eine bessere Übereinstimmung erreichte die lineare Auftragung nach Langmuir, welche jedoch im Mittel einen niedrigeren Bestimmtheitsmaß aufwies als die doppeltlogarithmische Auftragung nach Freundlich. Die lineare Auftragung nach Langmuir zeigte bei niedrigen Restkonzentrationen ein nichtlineares Verhalten, das durch die lineare Regression nicht wiedergegeben wurde.

### 3.2.3 Diskussion über die Etablierung der experimentellen Verfahren

Die Versuche zur Abtrennung der Pulverkohle zeigten, dass diese, anders als zum Beispiel bei Adsorptionsversuchen mit granulierter Aktivkohle, für die verschiedenen Experimente bezüglich der Adsorptionskinetik und der Erstellung von Adsorptionsisothermen von unpolaren Spurenschadstoffen nur mit verschiedenen, den Aufgaben angepassten Methoden möglich war. Obwohl eine 35 minütige Zentrifugation die geringste Restkonzentration an Gesamtkohlenstoff im Überstand aufwies, war diese Methode der Abtrennung nicht für die

Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs verwendbar, da es innerhalb der Zentrifugationszeit zu einer Nachadsorption gekommen wäre, die eine Verfälschung der Ergebnisse zur Folge gehabt hätte. Die Zentrifugation war damit nur geeignet, um Experimente aufzubereiten, die sich bereits im Adsorptionsgleichgewicht befanden. Dies war bei den Versuchen zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen der Fall. In diesen Fällen wurde die Zentrifugation über 35 min zur Abtrennung der Pulverkohle verwendet. Für die kinetischen Untersuchungen blieb damit nur die Filtration der Proben, da diese eine sofortige Abtrennung gewährleistete. Die Filter mit Porengrößen von 0,45 µm und 0,7 µm trennten in vergleichbarem Maße die Pulverkohle ab, wobei die Restkonzentration an Gesamtkohlenstoff bei einer Filtration mit 0,7 µm stärker variierte. Dies kann zum einen durch Schwankungen in der effektiven Porengrößenverteilung der als Tiefenfilter ausgelegten Glasfaserfilter liegen. Zum anderen könnten unterschiedlich starke Verunreinigungen des Filtrats durch organische Verunreinigungen, die den Glasfasern anhaften, zu den Schwankungen führen. Für die Filtration von Experimenten mit Bisphenol A oder 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol konnten trotz der geringeren Auswaschung keine Filter mit PES-Membran und Polycarbonatgehäuse verwendet werden, da diese die Spurenschadstoffe in hohem Maße adsorbieren. Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurden für die kinetischen Untersuchungen Glasfaserfilter verwendet, die vor Benutzung mit ausreichend Probe gespült wurden.

Die Analyse der Regressionen nach Langmuir und Freundlich zeigte, dass die Regression der reziproken Auftragung nach Langmuir die schlechteste Korrelation mit den experimentellen Daten auswies. Die lineare Auftragung nach Langmuir und die Darstellung nach Freundlich zeigten gute Korrelationen zwischen den Messwerten und den berechneten Isothermen. Dies ist sowohl für die Adsorption in Abwesenheit als auch in Anwesenheit einer organischen Hintergrundbelastung zu beobachten. Die quadratischen Korrelationskoeffizienten zeigten in im Durchschnitt eine bessere Übereinstimmung, wenn das Modell von Freundlich verwendet wurde. Die graphische Auftragung zeigte zudem, dass bei der lineare Auftragung nach Langmuir bei niedrigen Restkonzentrationen die Isotherme von den Messwerten abwich. Diese Werte sind insbesondere für die Entfernung von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser relevant, da sie mit hohen Kohledosierungen, geringen Beladungen sowie Restkonzentrationen der Spurenschadstoffe in der flüssigen Phase das Adsorptionsverhalten im Kläranlagenablauf repräsentieren. Die Isotherme nach Freundlich zeigte in dem genannten Bereich keine Abweichung zwischen Modell und Messwerten. Die gute Übereinstimmung mit Freundlich und die Abweichung bei linearer reziproker Auftragung nach Langmuir, lässt die Interpretation zu, dass es sich bei der in dieser Arbeit eingesetzten Aktivkohle um ein Adsorbens mit heterogener Oberfläche handelt (Freundlich, 1906; Sontheimer *et al.*, 1985).

### 3.3 Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin aus Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulverkohle

Um beurteilen zu können, ob der Einsatz von Pulverkohle zur Entfernung der ausgewählten Spurenschadstoffe sinnvoll ist, wurden Experimente zur Bestimmung der Adsorptionskinetik und der Adsorptionsisothermen in Kläranlagen-Ablaufwasser und zum Vergleich in einem Modellwasser ohne Hintergrundbelastung durchgeführt.

#### 3.3.1 Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionskinetik

Die zeitlichen Verläufe der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin wurden in Reinstwasser und in Kläranlagen-Ablaufwasser aufgenommen, um einen Einfluss der Hintergrundbelastung auf die Adsorptionsgeschwindigkeit zu untersuchen und um den Zeitraum abzuschätzen, der nötig ist, um eine hohe Entfernung der Substanzen aus Kläranlagen-Ablaufwasser zu gewährleisten.

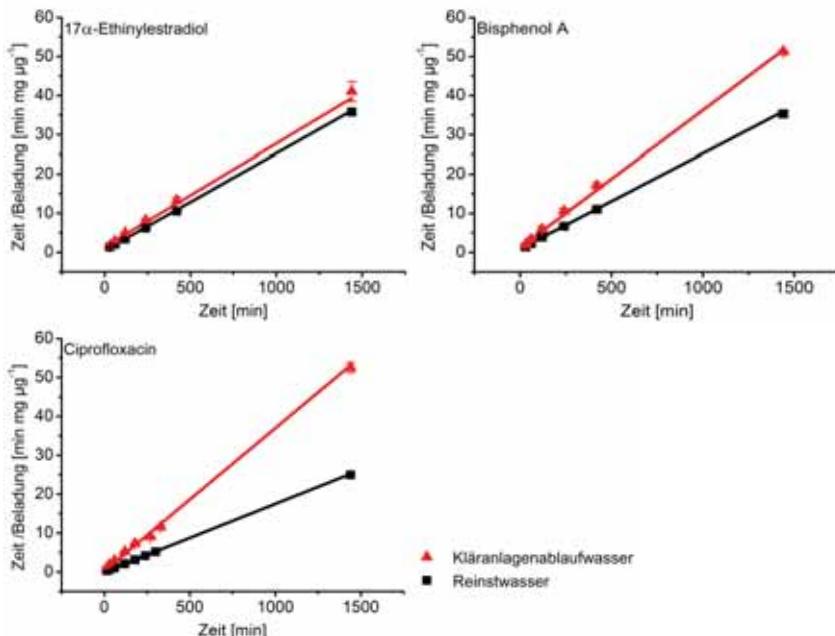


Abbildung 3.3-1: Beladung des Adsorbens (Norit SAE Super, 5 mg/L) mit Bisphenol A, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bzw. Ciprofloxacin gegenüber der Zeit. Der Fehlerbalken gibt die Differenzen zwischen den durchgeführten Parallelversuchen an.

Dazu wurden Analysen der experimentellen Daten nach den Modellen der pseudo-zweiten Ordnung und der Intrapartikel-Porendiffusion durchgeführt (siehe Kapitel 1.3.3). Dies ermöglichte zum einen eine Analyse der auf die Equilibriumsbeladung bezogenen Gesamtbetrachtung der Kinetik durch die Regression nach dem Modell der pseudo-zweiten

Ordnung und zum anderen eine Analyse der für die Adsorption in den Meso- und Mikroporen geschwindigkeitsbestimmenden intrapartikulären Diffusion. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.3-1 und Tabelle 3.3-2 zusammengestellt. Die Abbildung 3.3-1 zeigt die linearen Regressionen zur Ermittlung der Parameter des Modells der pseudo-zweiten Ordnung, die mit Bestimmtheitsmaßen ( $R^2$ ) von 0,9999 bis 9982 hohe Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen aufwiesen.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-zweiter Ordnung ( $k_2$ ) der drei untersuchten Adsorptive bei einer Adsorbenskonzentration von 5 mg/l Pulveraktivkohle (SAE Super) zeigte, dass in Reinstwasser das polare Ciprofloxacin die höchste Geschwindigkeitskonstante aufwies, gefolgt von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A. Die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ), nach denen die Hälfte der Adsorptivmoleküle adsorbiert war, lagen für alle Substanzen unterhalb von 60 min und waren für Ciprofloxacin 19 beziehungsweise 38mal kleiner als für die unpolareren Adsorptive (siehe Tabelle 3.3-1).

**Tabelle 3.3-1:** Parameter nach Pseudo-zweiter Ordnung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super (5 mg/l) in Reinstwasser und Kläranlagen-Ablaufwasser.

	Reinstwasser	Kläranlagen-Ablaufwasser
<b>Ciprofloxacin</b>		
$k_2 \times 10^{-3}$ [mg $\mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]	29,00 $\pm$ 6,75	4,99 $\pm$ 5,79
$t_{1/2}$ [min]	1	7
$R^2$	0,9999	0,9982
<b>Bisphenol A</b>		
$k_2 \times 10^{-3}$ [mg $\mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]	0,65 $\pm$ 0,095	0,71 $\pm$ 0,11
$t_{1/2}$ [min]	38	36
$R^2$	0,9999	0,9993
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
$k_2 \times 10^{-3}$ [mg $\mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]	1,27 $\pm$ 0,24	0,5 $\pm$ 0,06
$t_{1/2}$ [min]	19	52
$R^2$	0,9996	0,9995

Ähnliche Werte konnten für  $\beta$ -Estradiol an granulierte Pulveraktivkohle (Fuerhacker *et al.*, 2001) und für Bisphenol A gezeigt werden (Liu *et al.*, 2009). Der Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf der Adsorption in Kläranlagen-Ablaufwasser zeigte für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin eine Verlangsamung durch die Anwesenheit einer Hintergrundbelastung. Die Halbwertszeiten lagen auch in Anwesenheit einer Hintergrundbelastung unterhalb von 60 min. Die Geschwindigkeitskonstanten ( $k_2$ ) nahmen um das 6fache für Ciprofloxacin und um das 2,6fache für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol ab. Für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin führte dies analog zu einer 2,3fach beziehungsweise einer 7fach längeren Halbwertszeit. Bisphenol A wies keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstante und der Halbwertszeit auf. Das Modell der pseudo-zweiten Ordnung stellt die Gesamtgeschwindigkeit der Adsorption dar und berücksichtigt die Höhe Equilibriumsbeladung. Für Ciprofloxacin und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol änderte sich die

Adsorptionsgeschwindigkeit stärker als die Equilibriumskonzentration, die damit später erreicht wurde.

Im Falle von Bisphenol A verringerte sich Beladung und Geschwindigkeit in gleichem Maße, so dass das Equilibrium mit und ohne Hintergrundbelastung gleich schnell erreicht wurde. Das Modell der Grenzflächendiffusion wies für die Adsorption der drei Adsorptive eine Multilinearität auf (siehe Abbildung 3.3-2), deren zweiter Teil durch die intrapartikuläre Diffusion bestimmt ist. Für diesen Teil der Grenzflächendiffusion wurden Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) von 0,9806 bis 0,9120 bestimmt (siehe Tabelle 3.3-2). Zur Einschätzung der externen Diffusion wurde die Beladung pro Zeiteinheit in der ersten halben Stunde für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie Bisphenol A und in den ersten 15 Minuten für Ciprofloxacin bestimmt. Die Regression des zweiten linearen Teils im Modell der Grenzflächendiffusion zeigte, dass für die Adsorption an 5 mg/l Pulveraktivkohle (SAE Super) ohne Hintergrundbelastung 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol die höchste intrapartikuläre Diffusionskonstante ( $k_{int}$ ) besaß, gefolgt von Ciprofloxacin und Bisphenol A. In Anwesenheit von Kläranlagen-Ablaufwasser verringerten sich die Diffusionskonstanten für alle drei Adsorptive: Ciprofloxacin wies mit 0,7  $\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$  den geringsten Rückgang auf, gefolgt von Bisphenol A mit 0,8  $\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$  und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol mit 1,4  $\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ . Hier ergibt sich also eine Korrelation von Polarität und dem Einfluss einer Hintergrundbelastung auf die intrapartikuläre Diffusion.

Das polare Ciprofloxacin besaß damit in Anwesenheit von Kläranlagen-Ablaufwasser die höchste intrapartikuläre Diffusionskonstante, während ohne Hintergrundbelastung das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol diese aufwies. Die Betrachtung der anfänglichen Adsorptionsrate ( $k_{ext}$ ), welche durch die Diffusion der Adsorptive zur äußeren Adsorbensoberfläche bestimmt ist, zeigte, dass ohne Hintergrundbelastung Ciprofloxacin auch hier die größte Geschwindigkeit aufwies, jedoch mit 0,43  $\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  auch den stärksten Rückgang in Anwesenheit von einer Hintergrundbelastung zu verzeichnen hatte. Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol wiesen Rückgänge um 0,22 und 0,14  $\mu\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  in Kläranlagen-Ablaufwasser auf. In Kläranlagen-Ablaufwasser verlangsamte sich also die Diffusion zur äußeren Adsorbensoberfläche für alle Adsorpive. Im Vergleich zur intrapartikulären Diffusion zeigte sich hier eine gegenläufige Korrelation mit der Polarität: Je polarer das Adsorptiv, desto größer ist der Einfluss.

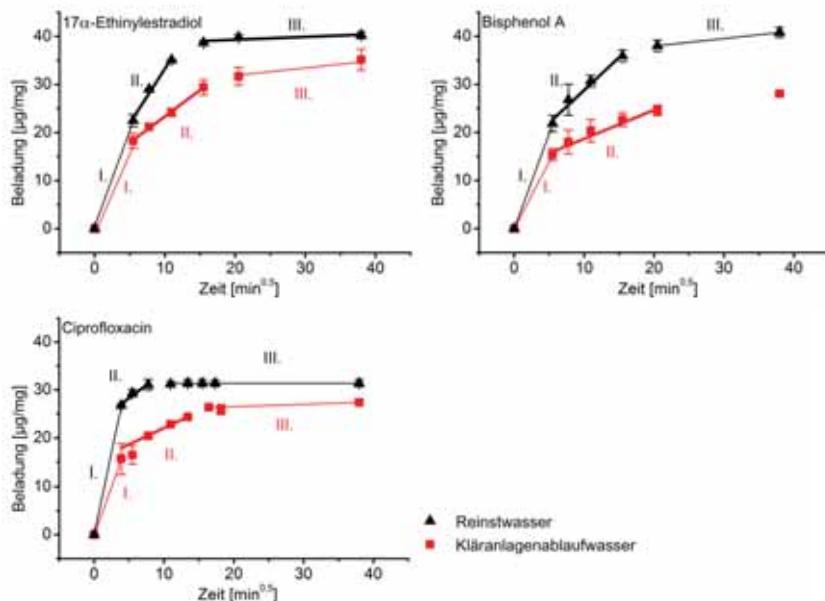


Abbildung 3.3-2: Auftragung der Beladung des Adsorbents (Norit SAE Super, 5 mg/l) mit Bisphenol A, bzw. 17α-Ethinylestradiol gegenüber der Wurzel der Zeit. Mit I., II., und III. sind die unterschiedlichen linear verlaufenden Teile gekennzeichnet. Der Fehlerbalken gibt die Differenzen zwischen den durchgeföhrten Parallelversuchen an.

Der bei dem Modell der Grenzflächendiffusion mittels des Absolutglieds der linearen Regression ermittelten Faktor  $B$  kann als Maß für die Grenzschichtdicke interpretiert werden. Der Vergleich dieses Faktors im Hinblick auf die unterschiedlichen Adsorptive zeigte, dass mit zunehmender Polarität die Grenzschichtdicke in Reinstwasser zunahm. In Kläranlagen-Ablaufwasser näherten sich die Faktoren der drei Adsorptive aneinander an. Die Grenzschichtdicke für Ciprofloxacin nahm ab, wohingegen sie für 17α-Ethinylestradiol zunahm. Bei Bisphenol A war keine signifikante Änderung zu erkennen.

Der Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Adsorption mittels pseudo-zweiter Ordnung an 20 mg/l Pulveraktivkohle (SAE Super) beziehungsweise Herdofenkoks von Bisphenol A und 17α-Ethinylestradiol in Kläranlagen-Ablaufwasser zeigte, dass eine Erhöhung der Pulveraktivkohlekonzentration um den Faktor 4 zu einer Abnahme der Halbwertszeit um denselben Faktor führte (Siehe Tabelle 3.3-3 und Tabelle 3.3-1). Der Einfluss der Pulverkohlenart war abhängig vom Adsorptiv: Während die Adsorption von 17α-Ethinylestradiol an Herdofenkoks im Bezug auf die Halbwertszeit um den Faktor 10 langsamer verlief als an die Pulveraktivkohle (SAE Super), besaß Bisphenol A bei der Adsorption an Herdofenkoks dieselbe Halbwertszeit. Tabelle 3.3-3 zeigt die ermittelten

Werte. Die Geschwindigkeitskonstante ( $k_2$ ) für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol nahm bei Verwendung von Herdofenkoks ab, bei Bisphenol A nahm sie hingegen zu (siehe Tabelle 3.3-4).

**Tabelle 3.3-2:** Parameter des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super (5 mg/l) in Reinstwasser und Kläranlagen-Ablaufwasser nach dem Modell der intrapartikulären Porendiffusion.

	Reinstwasser	Kläranlagen-Ablaufwasser
<b>Ciprofloxacin</b>		
$k_{int}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ]	1,7 ± 0,01	1,0 ± 0,1
$B$ [μg mg <sup>-1</sup> ]	22,9 ± 1,39	15,3 ± 0,64
R <sup>2</sup>	0,9120	0,9806
$k_{ext}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	0,98 ± 0,01	0,55 ± 0,1
<b>Bisphenol A</b>		
$k_{int}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ]	1,4 ± 0,09	0,60 ± 0,06
$B$ [μg mg <sup>-1</sup> ]	14,1 ± 1,36	12,7 ± 1,23
R <sup>2</sup>	0,9564	0,9667
$k_{ext}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	0,73 ± 0,06	0,51 ± 0,04
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
$k_{int}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ]	2,3 ± 0,18	0,90 ± 0,08
$B$ [μg mg <sup>-1</sup> ]	10,6 ± 1,49	14,0 ± 1,08
R <sup>2</sup>	0,9699	0,9313
$k_{ext}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	0,75 ± 0,04	0,61 ± 0,05

**Tabelle 3.3-3:** Geschwindigkeitskonstanten nach Pseudo zweiter Ordnung-Regression des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bzw. Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser bei Einsatz unterschiedlicher Pulverkohlen (20 mg/l).

	SAE Super	Herdofenkoks
<b>Bisphenol A</b>		
$k_2 \times 10^{-3}$ [mg μg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	9,52 ± 0,97	23,9 ± 8,56
$t_{1/2}$ [min]	10	10
R <sup>2</sup>	0,9999	0,9998
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
$k_2 \times 10^{-3}$ [mg μg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	23,8 ± 18,8	3,68 ± 2,09
$t_{1/2}$ [min]	4	43
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9829

**Tabelle 3.3-4:** Parameter des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bzw. Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser bei Einsatz unterschiedlicher Pulverkohlen (20 mg/l) nach dem Modell der intrapartikel Porendiffusion.

	SAE Super	Herdofenkoks
<b>Bisphenol A</b>		
$k_{int}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ]	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,05
$B$ [μg mg <sup>-1</sup> ]	8,1 ± 0,18	2,5 ± 0,07
R <sup>2</sup>	0,8740	0,7647
$k_{ext}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	0,25 ± 0,006	0,10 ± 0,005
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
$k_{int}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ]	0,2 ± 0,03	0,1 ± 0,01
$B$ [μg mg <sup>-1</sup> ]	7,3 ± 0,28	3,5 ± 0,19
R <sup>2</sup>	0,8860	0,9470
$k_{ext}$ [μg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	0,27 ± 0,02	0,16 ± 0,02

Die Regression mittels des Modells der Intrapartikel-Porendiffusion zeigte jedoch, dass die Diffusion zur externen Oberfläche des Herdofenkoks für beide Adsorptive langsamer verlief als bei der Pulveraktivkohle.

Die intrapartikuläre Diffusion war bei  $17\alpha$ -Ethinylestradiol bei Adsorption an Herdofenkoks verringert, wohingegen sie bei Bisphenol A gleich blieb. Für beide Adsorptive war die Grenzschichtdicke im Falle der Adsorption an Herdofenkoks geringer. Dies deutete darauf hin, dass die Vergrößerung des Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  im Falle von Bisphenol A im Zusammenhang mit der verringerten Beladung des Herdofenkoks stand, da sie direkt in die Berechnung der Konstante  $k_2$  einflloss, bei der Berechnung von  $k_{int}$  und  $k_{ext}$  jedoch nicht berücksichtigt wurde.

### 3.3.2 Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionsisothermen

Neben der zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts benötigten Zeit ist auch die maximal erreichbare Beladung ein wichtiger Faktor, um die adsorptive Entfernung von Schadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser beurteilen zu können. Um den Einfluss der Hintergrundbelastung aus Kläranlagen-Ablaufwasser einzuschätzen, wurde die Adsorption der drei ausgewählten Adsorptive in Kläranlagen-Ablaufwasser mit der Adsorption in 5 mM Phosphatpuffer (siehe auch Kapitel 3.2) verglichen. Als Adsorbens wurde Pulveraktivkohle (SAE Super) eingesetzt. Betrachtete man die Freundlich-Isothermen von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer, so zeigte sich, dass der Freundlich-Koeffizient, der als Maß für die Adsorptionskapazität des Adsorbens für das entsprechende Adsorptiv gilt, mit zunehmender Polarität abnahm: Die höchste Kapazität wies die Pulveraktivkohle für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, die geringste für Ciprofloxacin auf. Bisphenol A nahm sowohl hinsichtlich der Polarität als auch im Bezug auf die Adsorptionskapazität eine Mittelstellung ein. Die Isothermen sind in Abbildung 3.3-3 dargestellt; die Freundlich-Koeffizienten und -Exponenten sind in Tabelle 3.3-5 zusammengestellt. Die Abnahme der Adorptionskapazität mit zunehmender Polarität wies einen linearen Zusammenhang mit den Verteilungskoeffizienten  $K_{OW}$  und  $K_{OC}$  (siehe Kapitel 2.1) auf. In Abbildung 3.3-4 ist diese Korrelation dargestellt. Die Adsorptionsisothermen in Kläranlagen-Ablaufwasser zeigen für alle drei Adsorptive eine verringerte Adsorptionskapazität, dargestellt durch niedrigere Freundlich-Koeffizienten. Die größte Verringerung zeigte  $17\alpha$ -Ethinylestradiol mit einem 4,5-mal geringerem Koeffizienten, gefolgt von Bisphenol A und Ciprofloxacin mit 3,4-beziehungsweise 1,2-mal niedrigerem Koeffizienten. Im Vergleich mit den unpolaren Substanzen wies Ciprofloxacin in Kläranlagen-Ablaufwasser damit die höchste Kapazität auf. Das moderat unpolare Bisphenol A zeigte bei Anwesenheit einer Hintergrundbelastung die geringste Kapazität.

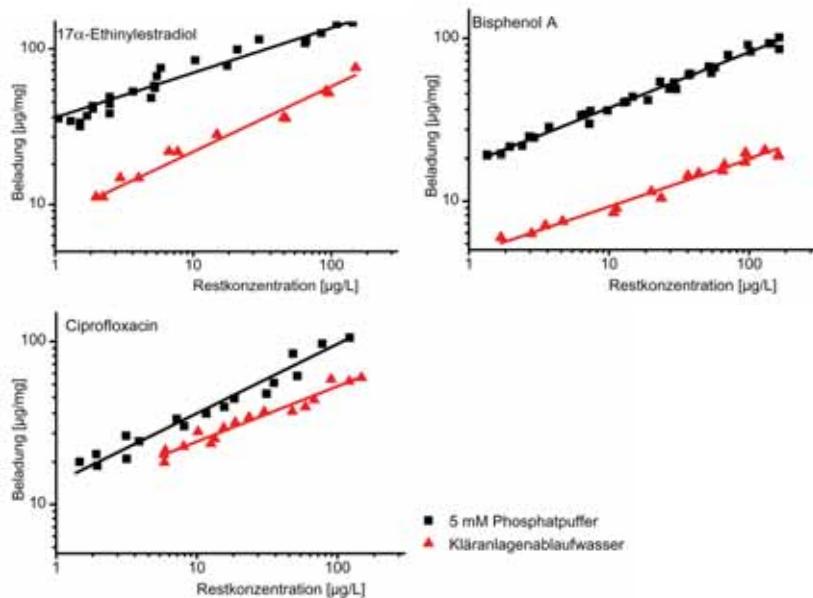


Abbildung 3.3-3: Adsorptionsisothermen der der Adsorptive  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablaufwasser.

Tabelle 3.3-5: Parameter der Freundlich-Isothermen von Ciprofloxacin, Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super in 5 mM Phosphatpuffer und Kläranlagen-Ablaufwasser.

	5 mM Phosphatpuffer	Kläranlagen-Ablaufwasser
<b>Ciprofloxacin</b>		
$K$	$13,6 \pm 1,4$	$11,1 \pm 0,9$
$n^{-1}$	$0,43 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,02$
$R^2$	0,9400	0,9493
<b>Bisphenol A</b>		
$K$	$16,8 \pm 0,8$	$4,70 \pm 0,3$
$n^{-1}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
$R^2$	0,9767	0,9646
<b><math>17\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>		
$K$	$36,2 \pm 1,9$	$8,30 \pm 1,1$
$n^{-1}$	$0,29 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,03$
$R^2$	0,9486	0,9583

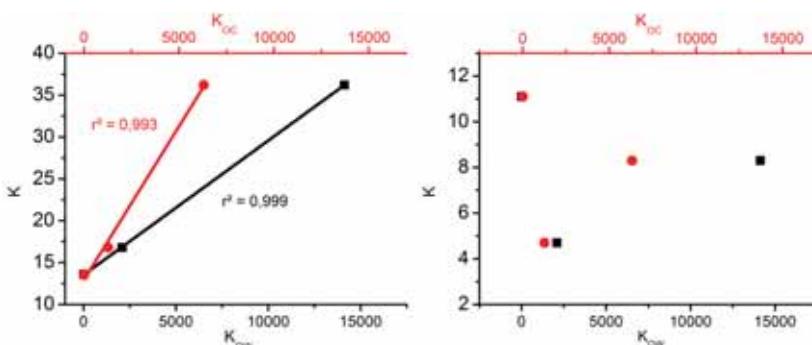


Abbildung 3.3-4: Korrelation zwischen den Absorptionskapazitäten der Pulveraktivkohle (SAE Super) für Ciprofloxacin, Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und den  $K_{OC}$ -Werten (schwarz dargestellt) sowie den  $K_{OC}$ -Werten (rot dargestellt). Linke Seite: Adsorption in 5 mM Phosphatpuffer, rechte Seite: Adsorption in Kläranlagen-Effluent.

Die Betrachtung der Freundlich-Exponenten, als reziprokes Maß für die Adsorptionsaffinität beziehungsweise Heterogenität der Adsorbensoberfläche, der Adsorption in 5 mM Phosphatpuffer zeigte, dass je unpolarer das Adsorptiv ist, desto größer ist die Adsorptionsaffinität beziehungsweise geringer die Heterogenität der Adsorbensoberfläche. In Kläranlagen-Ablaufwasser zeigt sich ein anderes Bild: Für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol erhöhte die Hintergrundbelastung die Oberflächenheterogenität der Kohle, während für Ciprofloxacin die Adsorbensoberfläche homogener wurde. Für Bisphenol A änderte sich die Affinität nicht signifikant. Die ermittelten Freundlich-Koeffizienten und -Exponenten bestätigten die von Y. Yoon ermittelten Werte für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A in für die Trinkwasserherstellung bestimmtem Wasser (Yoon *et al.*, 2003). Die Bestandteile des Kläranlagen-Ablaufwassers zeigten also sehr unterschiedliche Wirkungen auf die Adsorption der untersuchten Adsorptive. Deren Polarität wies einen Zusammenhang zur Höhe der möglichen Beladung und zur Intensität und Art des Einflusses der Hintergrundbelastung auf.

### 3.3.3 Diskussion über den Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorption

Der Vergleich der Adsorption in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablaufwasser zeigte, dass die Adsorption vom polaren Ciprofloxacin und von den unpolaren Adsorptiven Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol bei Anwesenheit einer Hintergrundbelastung langsamer verlief und sich die Adsorptionskapazität verringerte, wie es auch für verschiedene andere Spuren schadstoffe gezeigt werden konnte (Pelekani *et al.*, 1999; Matsui *et al.*, 2003). Es müssen jedoch mehrere Mechanismen beteiligt gewesen sein, die die Adsorption der verschiedenen Adsorptive unterschiedlich stark beeinflussten (Newcombe *et al.*, 1997a; Newcombe *et al.*, 1997b; Matsui *et al.*, 2001). Dies wurde durch die Verringerungen der externen und intrapartikulären Diffusionskonstanten für die verwendeten Adsorptive durch die Anwesenheit einer Hintergrundbelastung deutlich: Für die unpolaren Adsorptive nahm die intrapartikuläre Diffusion stärker ab als die externe Diffusion zur Partikeloberfläche, wohingegen für das polare Ciprofloxacin die externe Diffusionskonstante stärker abnahm als

die intrapartikuläre. Die Abnahme der intrapartikulären Diffusion lässt sich mit einer Verblockung der Poren der Aktivkohle durch Bestandteile des Kläranlagenablaufs erklären (Carter *et al.*, 1994; Pelekani *et al.*, 1999; Ebie *et al.*, 2001). Dies würde zu der beobachteten Verlangsamung durch verringerte Porenradien und eine komplett Blockierung der Meso- und Mikroporen zu einer geringeren Equilibriumsbeladung führen (Ding *et al.*, 2006). Dies war in den Experimenten mit Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zu beobachten. Für das polare Ciprofloxacin nahm die intrapartikuläre Diffusion in geringerem Ausmaß ab und lag im Falle des Kläranlagen-Ablaufwassers sogar höher als die der anderen Adsorptive. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die blockierenden Bestandteile des Kläranlagen-Ablaufwassers auf polarere Verbindungen einen geringeren Einfluss haben. Die verringerten externen Diffusionsraten könnten auf eine geringere Mobilität der Adsorptive in Kläranlagen-Ablaufwasser, zum Beispiel durch veränderte Hydrathüllen oder eine erhöhte Viskosität an der Partikeloberfläche (Carter *et al.*, 1994) aber auch auf eine konkurrierende Adsorption hinweisen, die durch Reduktion der freien Bindungsstellen auch die Adsorptionsgeschwindigkeit verringerten. Die Versuche mit Herdofenkoks zeigten jedoch, dass diese nicht nur von der zur Verfügung stehenden Adsorbensoberfläche (siehe Kapitel 2.1.5) abhängt, sondern auch andere Faktoren wie Oberflächenladungen oder Porengrößenverteilungen eine Rolle spielen müssen (Bjelopavlic *et al.*, 1999).

Die Veränderungen der Freundlich-Isothermen in Kläranlagen-Ablaufwasser deuteten darauf hin, dass die Polarität der Adsorptive auch einen Einfluss auf die Mechanismen hat, welche zu der Verringerung der Adsorptionskapazität führten: Das polare Ciprofloxacin zeigte die geringste Abnahme der Kapazität und wies in Kläranlagenablauf eine höhere Affinität zum Adsorbens auf. Dies könnte auf eine geringere Konkurrenz um Bindungsstellen mit den Bestandteilen der Kläranlagen-Ablaufwassers aber auch auf den oben beschriebenen geringeren Einfluss durch ein Blockieren der Poren durch Bestandteile des Kläranlagenablaufs zurückzuführen sein (Quinlivan *et al.*, 2005). Bisphenol A zeigte eine verringerte Kapazität aber eine unveränderte Affinität, wohingegen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol eine verringerte Affinität und Kapazität zeigte. Dies führte dazu, dass Kapazität in 5mM Phosphatpuffer und die relative Verringerung dieser in Effluent mit der Polarität einhergehen, wie es auch in der Literatur postuliert beziehungsweise berichtet wurde (Liu *et al.*, 1995; Poerschmann *et al.*, 2000; Rao *et al.*, 2001). Die absoluten Adsorptionskapazitäten in Effluent zeigten jedoch keine Korrelation mit der Polarität auf. Die unpolaren Substanzen waren scheinbar einer stärkeren Konkurrenz im Bezug auf die Bindungsstellen ausgesetzt; die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen verwiesen aber auch auf einen deutlichen Einfluss durch blockierte Poren, so dass hier davon ausgegangen werden kann, dass zumindest zwei Mechanismen wirkten. Das unterschiedliche Verhalten hinsichtlich der Adsorptionsaffinität lässt die Vermutung zu, dass Bestandteile des Kläranlagenablaufs die Heterogenität der Kohleoberfläche für das polare Ciprofloxacin herabsetzen, wohingegen für das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sich die Heterogenität erhöhte (Sontheimer *et al.*, 1985).

Dies könnte durch Wechselwirkungen von Molekülen aus dem Kläranlagenablauf mit der Kohleoberfläche erklärt werden, wenn diese geladene funktionelle Gruppen trugen, und die Ciprofloxacin verstärkt ionische Wechselwirkungen eingehen konnte (Chen *et al.*, 2007), wohingegen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol weniger Bindungstellen zur Verfügung gehabt hätte, die sich zudem auf einer stärker mit funktionalen Gruppen belegten Oberfläche befunden hätten. Die unveränderte Affinität für Bisphenol A würde bedeuten, dass eine Veränderung der Oberflächenheterogenität keinen Einfluss auf die Adsorption von Bisphenol A besäße. Des Weiteren ist es auch möglich, dass Ionen oder ionische Verbindungen aus dem Kläranlagenablauf direkt mit Ciprofloxacin wechselwirken und Komplexe entstanden (Kmetec *et al.*, 1999; Wallis *et al.*, 1999).

Die Betrachtung der Adsorptionsgeschwindigkeit machte deutlich, dass innerhalb der Verweilzeit des Kläranlagen-Ablaufwassers in der Pilotanlage von ca. 1,5 Stunden bei Kohledosierungen von mehr als 20 mg/l die Gleichgewichtsbeladungen zu 80% erreicht werden können. Die Adsorptionsisothermen zeigten, dass jedoch mehr Pulveraktivkohle eingesetzt werden muss, als theoretisch für eine weitgehende Entfernung ohne Hintergrundbelastung nötig ist. Die nachfolgenden Experimente versuchten, die verschiedenen Einflussnahmen und -mechanismen der Bestandteile von Kläranlagen-Ablaufwasser weiter aufzuklären.

#### **3.4 Analyse des Kläranlagen-Ablaufwassers der Kläranlage Aachen Soers**

Um die Auswirkungen von biogenen Inhaltsstoffen von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorption bestimmen zu können, wurde zuerst der Ablauf der Kläranlage Aachen Soers auf den Gehalt an Metallionen, Molekülgrößenverteilung, deren UV-Spektren und die Konzentrationen biogener Substanzen analysiert und anschließend mit Substituenten für biogene Wasserinhaltsstoffe verglichen. Adsorptionsisothermen des Effluents und der Substituenten wurden anschließend zur Bestimmung und zum Vergleich des Adsorptionsverhaltens untersucht.

##### **3.4.1 Anorganische und organische Inhaltsstoffe**

Die gemessenen Werte zur Ionenstärke, pH-Wert, gelöstem organischem sowie anorganischem Kohlenstoff gaben als Summenparameter einen Überblick über Belastung des Kläranlagen-Effluents mit Salzen und organischen Bestandteilen, die, unter anderen, die Adsorption beeinflussen können. Die Leitfähigkeit und pH-Wert wurden im Zuge der Pilotanlagenversuche (siehe Kapitel 2.4) bestimmt. Neben diesen Parametern sind in Tabelle 3.4-1 auch die photometrisch bestimmten Konzentrationen an Proteinen, Kohlenhydraten und Huminstoffen aufgeführt. Im Effluent konnten Proteine und Huminsäuren nachgewiesen werden, die Konzentration an Kohlenhydraten lag unterhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 3.4-2 zeigt die im Kläranlagenablauf nachgewiesenen Metalle. Mit über 40 mg/l war Calcium das häufigste Metall, gefolgt von Magnesium und Strontium.

**Tabelle 3.4-1: Summenparameter des Kläranlagen-Ablaufwassers der Kläranlage Aachen Soers.**

Parameter	Wert
Leitfähigkeit	970 ± 190 µS/cm (Kazner <i>et al.</i> , 2008)
pH-Wert	7,7 ± 0,4 (Kazner <i>et al.</i> , 2008)
Gelöster organischer Kohlenstoff	5,0 mg/l
Proteingehalt	4,75 mg/l
Huminsäuregehalt	4,3 mg/l
Kohlenhydratgehalt	≤ 1,3 mg/l

**Tabelle 3.4-2: Konzentrationen von metallischen Elementen, die im Kläranlagenablauf mittels ICP-MS nachgewiesen werden konnten.**

Element	Wert [µg/l]
Calcium	40690,0
Magnesium	7213
Strontium	232,5
Eisen	176,6
Zink	12,9
Nickel	7,1
Molybdän	5,1
Chrom	5,0
Kupfer	3,5
Kobalt	1,2
Mangan	0,9
Cadmium	0,5
Aluminium	0,2

### 3.4.2 Molekülgrößenverteilung und UV-Absorptionspektren

Die Analyse des Kläranlagenablaufs auf seine Molekülgrößenverteilung erfolgte mittels Separation durch Gelpermeations-Chromatographie und Detektion mit einem UV-DAD- und einem ELS-Detektor, so dass nicht nur die Größenverteilung sondern auch die UV-Aktivität der unterschiedlichen Molekülgrößen untersucht werden konnte. Im Vergleich zum Kläranlagenablauf wurden auch Huminsäuren, Albumin, Caseinhydrolysat und Dextrane in verschiedenen Größen als Standards untersucht. Die Abbildung 3.4-1 zeigt die Größenverteilungen von Effluent, Huminsäuren, Caseinhydrolysat, Albumin, Dextran 148 kDa detektiert bei einer Wellenlänge von 254 nm im Vergleich zu Dextrans-Größenstandards in Größen von 41 kDa bis 0,18 kDa, die mittels ELS-Detektor gemessen wurden. Die Einzelsubstanzen wurden in Konzentrationen von 100 mg/l in Reinstwasser analysiert. Bei der verwendeten Wellenlänge von 254 nm zeigte ein Großteil der im Effluent vorkommenden organischen Fracht eine Absorption, so dass neben Huminstoffen auch Proteine und in geringem Umfang auch (Poly-)Saccharide detektiert wurden (Mattson *et al.*, 1974; Huber *et al.*, 1992). Die Analyse des Kläranlagenablaufs zeigte, dass dieser bei 254 nm ein Signal zwischen 50 kDa und weniger als 0,180 kDa aufwies. Dieses Signal besaß ein Maximum bei 5 kDa und eine Schulter bei 1,2 kDa. Der Vergleich mit der Größenverteilung

der Huminsäuren zeigte bei diesen ebenfalls eine starke UV-Absorption bei Größen von 50 kDa bis 1 kDa und besaßen ebenso wie der Effluent ein Maximum bei 5 kDa. Albumin wies eine maximale UV-Absorption bei 50 kDa auf, wohingegen das Caseinhydrolysat mehrere Maxima zwischen 5 kDa und weniger als 0,180 kDa zeigte. Das Polysaccharid mit 148 kDa zeigte nur eine schwache UV-Absorption.

Die Verwendung eines Diode-Array-Detektors (DAD) für die Bestimmung der UV-Absorption ermöglichte neben der Aufnahme einzelner Wellenlängen auch das Aufzeichnen von Absorptionsspektren über einen Wellenlängenbereich. Abbildung 3.4-2 zeigt die UV-Absorptionsspektren von 190 nm bis 400 nm für den Effluent und die oben genannten Substanzen gegenüber der Molekülgrößenverteilung aufgetragen. Die Absorptionsspektren des Effluents zeigten, dass dieser bei verschiedenen Wellenlängen eine UV-Absorption zwischen 50 und weniger als 0,180 kDa aufwies, wie es auch die Absorption bei 254nm gezeigt hat. Die Molekülgrößen von 50 kDa bis etwa 1,5 kDa absorbierten Wellenlängen von 190 bis 320 nm und von 10 bis 20 kDa Wellenlängen von 190 bis 400 nm. Die maximale Absorption lag zwischen 1,5 und 5 kDa bei Wellenlängen zwischen 190 und 230 nm. Molekülgrößen von weniger als 1,5 kDa absorbierten nur noch Wellenlängen zwischen 190 und 230 nm. Die eingesetzten Huminsäuren zeigten im Bereich von 50 bis 1,5 kDa ein dem Effluent sehr ähnliches Bild, es wurden Wellenlängen zwischen 190 und 400 nm absorbiert. Moleküle kleiner als 1 kDa absorbierten Wellenlängen zwischen 230 und 330 nm. Damit entsprach dies im genannten Größenbereich den Absorptionsspektren des Effluents.

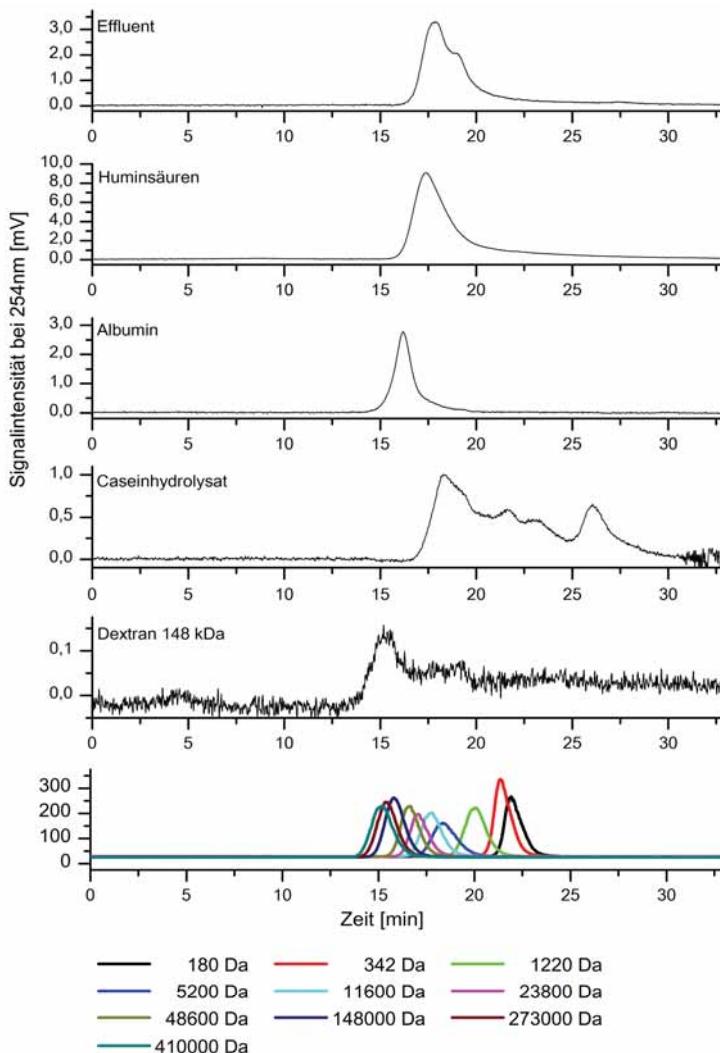


Abbildung 3.4-1: Auf trennung von Kläranlagen-Ablaufwasser, Huminsäure, Albumin, Caseinhydrolysat, und Dextrans als Größenstandards mittels Gel permeationschromatographie. Große Moleküle eluieren zuerst. Die Detektion erfolgte mit UV-Absorption, beziehungsweise für die Größenstandards im untersten Graph mittels ELS Detektor.

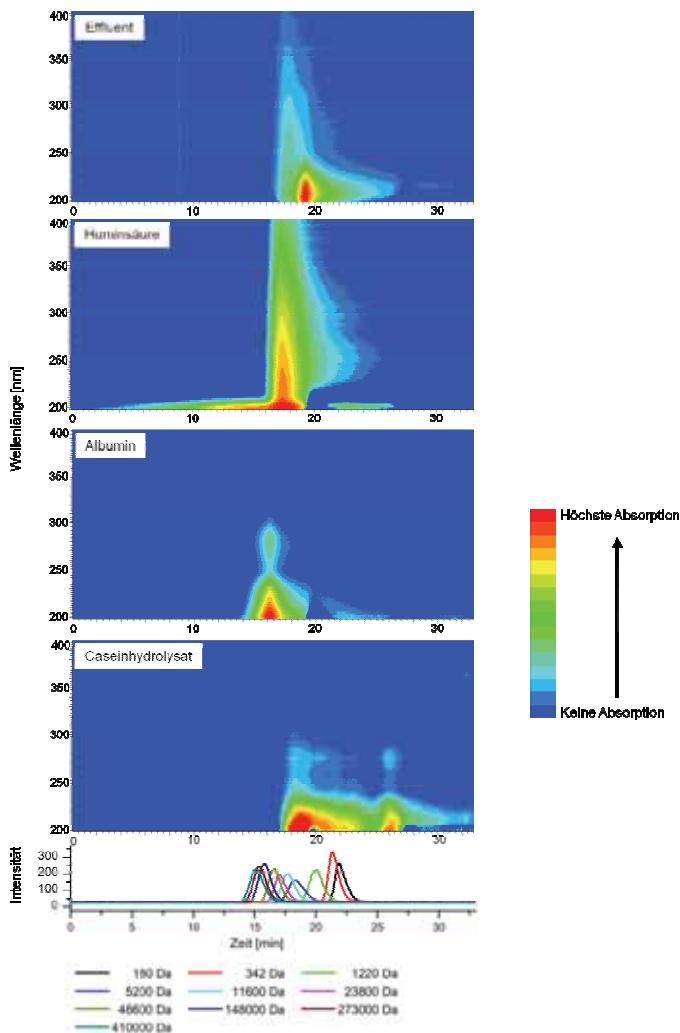


Abbildung 3.4-2: UV-Absorptionsspektren der Molekülgrößenverteilungen von Effluent, Huminsäure, Albumin und Caseinhydrolysat. Als Größenvergleich sind mittels ELS-Detektor analysierte Dextrans im untersten Teil Abbildung dargestellt. Die UV-Spektren wurden im Bereich von 190 nm bis 400 nm aufgezeichnet.

Albumin absorbierte mit einem Maximum bei 50 kDa Wellenlängen zwischen 190 und 300 nm, wobei bei 280 nm eine stärkere Absorption als bei 250 nm zu erkennen war. Dies ist charakteristisch für die aromatischen Strukturen von Tryptophan, Tyrosin und - in geringerem Umfang - Phenylalanin (Lehninger *et al.*, 1998). Caseinhydrolysat zeigte Absorption zwischen 12 kDa und weniger als 0,18 kDa bei Wellenlängen von 190 bis 250 nm sowie zwei Maxima: Das erste zwischen 5 und 1,2 kDa und ein weiteres bei Molekülgrößen von weniger als 0,18 kDa. Beide Maxima wiesen, wie Albumin, eine zusätzliche Absorption bei 280 nm auf. Das bei der Untersuchung des Effluents beobachtete Maximum der Absorption fiel im Hinblick auf Wellenlängen und Molekülgrößen mit dem ersten Maximum des Caseinhydrolysats zusammen. Auch die Absorption bei kleinen Molekülgrößen des Effluents lag innerhalb des Bereiches, in dem auch die Moleküle des Caseinhydrolysats eine Absorption bei ähnlichen Wellenlängen aufwiesen.

### **3.4.3 Adsorption natürlichen und substituierten biogenen Wasserinhaltsstoffen an Pulveraktivkohle**

Für die Untersuchung der Adsorption von Spurenschadstoffen in Kläranlagen-Ablaufwasser war auch das Adsorptionsverhalten der organischen Wasserinhaltsstoffe von Bedeutung. Wie in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 dargelegt und in Kapitel 3.4.4 diskutiert, waren die biogenen Wasserinhaltsstoffgruppen Huminsäuren, Proteine und Polykarbonate Bestandteile der organischen Fracht des Kläranlagen-Ablaufwassers. Diese können selbst an Pulverkohle adsorbieren und, insbesondere im Fall der Adsorption von Makromolekülen an Pulveraktivkohle, Poren blockieren und damit die zur Verfügung stehende Adsorbensoberfläche verkleinern. Für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Kläranlagen-Ablaufwasser wurden Versuche durchgeführt, die die Abnahme des gelösten organischen Kohlenstoffs durch Adsorption an unterschiedlich hohe Pulverkohlenkonzentrationen evaluieren sollten. Im Vergleich dazu wurden Huminsäuren, Proteine und Kohlenhydrate untersucht. Für diese wurden 5 mg/l als Ausgangskonzentration verwendet. Die quantitative Erfassung Adsorption erfolgte über die Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs, der über zuvor ermittelte Faktoren in Konzentrationen der Substanzen umgerechnet werden konnte. Für die Kohlenhydrate konnten aufgrund der geringen Adsorption keinen Isothermen erstellt werden. Die Abbildung 3.4-3 zeigt die Isothermen zum einen unter Verwendung der errechneten Konzentrationen der Substanzen und zum anderen unter Verwendung der Kohlenstoffkonzentrationen. Letzteres ermöglichte den Vergleich mit der Adsorption des gelösten organischen Kohlenstoffs des Effluents. Tabelle 3.4-3 zeigt die ermittelten Parameter der Regression nach Freundlich. Die Isothermen der Substanzkonzentrationen zeigten, dass Caseinhydrolysat die höchste Adsorption, dargestellt durch den größten Freundlich-Koeffizienten, besaß, gefolgt von den Huminsäuren und mit deutlich schlechterer Adsorption, dem Albumin.

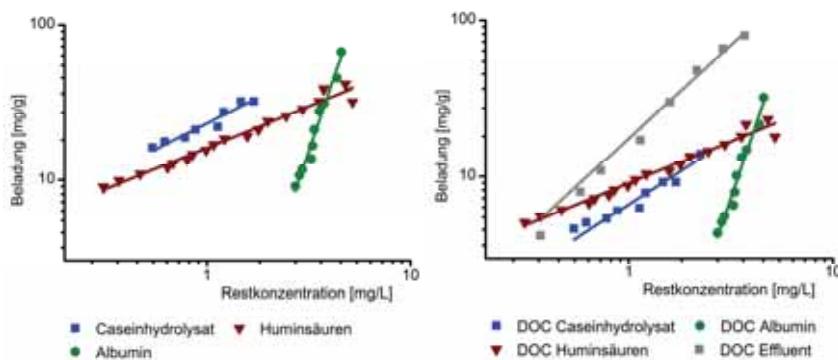


Abbildung 3.4-3: Adsorptionsisothermen von Caseinhydrolysat, Albumin, Huminsäure und des gelösten Kohlestoffes des Effluents an SAE Super Pulverkohle. Restkonzentrationen der Einzelsubstanzen wurden über den DOC-Gehalt bestimmt.

Tabelle 3.4-3: Parameter der Freundlich-Isothermen von Albumin, Huminsäure und Caseinhydrolysat an Norit SAE Super in 5 mM Phosphatpuffer bezogen auf die Subanzkonzentrationen und, im Vergleich mit der Adsorption des DOCs des Effluents, bezogen auf deren DOC-Konzentrationen. Angegeben ist auch der Umrechnungsfaktor von DOC zu den Subanzkonzentrationen, n.b.: Nicht bestimmbar.

	Albumin	Huminsäure	Caseinhydrolysat	Effluent
Isothermen Subanzkonzentrationen				
Umrechnungsfaktor	2,1	1,78	3,52	n.b.
K	$0,20 \pm 0,1$	$16,2 \pm 0,7$	$23,3 \pm 0,7$	
$n^{-1}$	$3,84 \pm 0,27$	$0,54 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,08$	
R <sup>2</sup>	0,9653	0,9378	0,9228	
Isothermen Kohlenstoffkonzentrationen				
K	$0,10 \pm 0,04$	$9,10 \pm 0,4$	$6,60 \pm 0,3$	$17,2 \pm 1,3$
$n^{-1}$	$3,84 \pm 0,27$	$0,54 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,08$	$1,20 \pm 0,07$
R <sup>2</sup>	0,9653	0,9378	0,9338	0,9881

Der Vergleich der DOC Isothermen mit den Isothermen der Subanzkonzentrationen zeigte, dass die Freundlich-Koeffizienten im Falle der DOC-Isothermen kleiner waren. Auf Grund der unterschiedlichen Umrechnungsfaktoren unterschieden sich die relativen Positionen der Isothermen untereinander. Während bei der Subanzkonzentration Caseinhydrolysat die beste Adsorption zeigte, waren es bei den DOC-Isothermen die Huminsäuren. Bis auf Caseinhydrolysat zeigten die anderen Substanzen keine Unterschiede bezüglich der Freundlich-Exponenten. Im Vergleich zu den Kohlenstoffanteilen der Substituenten besaß der gelöste organische Kohlenstoff des Effluents einen höheren Adsorptionskoeffizienten, der eine höhere Beladung indizierte. Bei niedrigeren Restkonzentrationen näherten sich die Isothermen von Effluent und Huminsäuren an. Caseinhydrolysat und Huminsäuren wiesen geringere Isothermensteigungen als der gelöste organische Kohlenstoff des Effluents, repräsentiert durch den Freundlich-Exponenten auf.

### 3.4.4 Diskussion über die Analyse des Kläranlagen-Ablaufwassers

Die Analyse des Effluents zeigte, dass Proteine und Huminsäuren in Konzentrationen im Milligrammbereich nachgewiesen werden konnten. Legt man die in Tabelle 3.4-3 genannten Umrechnungsfaktoren von Huminsäuren und entweder Caseinhydrolysat oder Albumin einer Umrechnung in die entsprechende DOC-Konzentrationen zu Grunde, können diese beiden biogenen Substanzgruppen für 75% bis 94% des gelösten organischen Kohlenstoffs verantwortlich sein. Für Kohlenhydrate kann der mögliche Anteil am DOC mit weniger als 10% angegeben werden. Die Stoffgruppen der Huminsäuren, Proteine und deren Fragmente sowie der Kohlenhydrate waren demnach Hauptbestandteile vom untersuchten Kläranlagen-Ablaufwasser. Dies stimmt mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen von Zusammensetzungen von Kläranlagen-Ablaufwasser überein (Manka *et al.*, 1974; Rebhun *et al.*, 1981; Leenheer *et al.*, 2003).

Die Untersuchung der Molekülgrößenverteilung des Effluents mittels UV-Adsorptionsspektren machte deutlich, dass im Bezug auf die Größenverteilung eine Messung bei 254 nm einen repräsentativen Querschnitt darstellen konnte, wie es auch in der Literatur beschrieben wird (Mattson *et al.*, 1974; Huber *et al.*, 1992), aber die Analyse verschiedener Wellenlängen und der Vergleich mit anderen Substanzen ein deutlich differenzierteres Bild der Größenverteilungen und möglicher Bestandteile ergab. So zeigten die Spektren des Effluents eine Adsorption, welche ähnlich zu denen der Huminsäuren und des Caseinhydrolysats waren: Die Adsorption im Bereich von 50 bis 5 kDa entspricht derjenigen der Huminsäuren während von 5 kDa bis weniger als 0,180 kDa die Adsorption derjenigen des Caseinhydrolysats entspricht. Die Adsorptionsspektren bestätigten die Beobachtungen hinsichtlich der gemessenen Konzentrationen dieser Stoffgruppen und ihrer möglichen prozentualen Anteile am gelösten organischen Kohlenstoff. Die untersuchten Substanzen konnten also verwendet werden, um Gruppen von biogenen Wasserinhaltstoffen in Adsorptionsversuchen zu substituieren. Die untersuchten Huminsäuren wurden deswegen in dieser Arbeit als Substituent für Huminstoffe, Albumin und Caseinhydrolysat als Substituent für Proteine, Peptide und Aminosäuren und Dextrane als Substituent für Kohlenhydrate verwendet.

Die Adsorption des gelösten organischen Kohlenstoffs des Effluents zeigte, dass dieser in nennenswertem Umfang an die Pulverkohle adsorbierte. Die für die Quantifizierung verwendete Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs ermöglichte es, eine Abnahme der Restkonzentration bei steigender Kohledosierung zu ermitteln; eine Aussage über die genaue Menge an adsorbierten Molekülen war damit jedoch nicht möglich. Auch war davon auszugehen, dass unterschiedliche Bestandteile unterschiedlich gut adsorbieren (Newcombe *et al.*, 1997a). Dies zeigte auch der Vergleich der DOC-Isothermen der Substituenten mit der des Effluents, da diese deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Gruppen von Wasserinhaltstoffen, aber auch innerhalb der Proteine und ihrer Untereinheiten zeigten. Ohne den Kohlenstoffanteil der gelösten Substanzen im Effluent genau abschätzen zu können,

konnte jedoch davon ausgegangen werden, dass im Effluent gelöste biogene Substanzen an die Pulverkohle adsorbierten und zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität für andere Substanzen führen können.

Der Vergleich der Freundlich-Parameter der Isothermen bei Verwendung der Stoffkonzentration und bei Verwendung der DOC-Konzentration machte außerdem deutlich, dass bei Verwendung der Kohlenstoffkonzentration auf Grund von unterschiedlichen Kohlenstoffanteilen in verschiedenen Stoffgruppen eine Fehlinterpretation möglich ist. Die höchste Adsorptionskapazität der Aktivkohle für Peptide und Aminosäuren wurde erst bei der Berücksichtigung der Stoffkonzentrationen sichtbar. Die Huminsäuren besaßen nach Umrechnung eine schlechtere Adsorptionskapazität. Der niedrigere Freundlich-Exponent der Huminsäuren wies jedoch auf eine höhere Affinität zur heterogenen Kohleoberfläche hin. Dies deutet darauf hin, dass Huminstoffe besser an die verschiedenartigen Bindungsplätze auf der Aktivkohleoberfläche binden konnten als die Proteine und deren Fragmente. Dies könnte auf ihre große Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen zurückzuführen sein, dies es ermöglichen, mit den funktionellen Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche zu interagieren. Die geringere Adsorptionskapazität der Aktivkohle für die Huminstoffe im Vergleich zum Caseinhydrolysat könnte mit den sehr unterschiedlichen Molekülgrößen zusammenhängen. Bei den großen Huminsäuremolekülen kann es zu einer sterischen Hinderung der Adsorption kommen, so dass die kleineren Peptide und Aminosäuren eine höhere Adsorbatkonzentration erreichen können. Wenn diese Substituenten auf Grund ihrer Adsorption - und damit durch die Blockierung von Bindungsstellen - eine Auswirkung auf die Adsorption von Spurenschadstoffen besäßen, müsste Caseinhydrolysat die größte Verringerung der Adsorption von Spurenschadstoffen bewirken, gefolgt von den Huminsäuren und Albumin.

### **3.5 Einfluss von Komponenten des Kläranlagen-Ablaufwassers auf die Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin**

Die in Kapitel 3.3 beschriebene Reduzierung der Adsorptionskapazität und die Veränderung der Adsorptionaffinität in Kläranlagen-Ablaufwasser ist auf dessen Bestandteile zurückzuführen. Die Analyse des Kläranlagen-Ablaufwassers hat in Übereinstimmung mit der Literatur Proteine, Huminstoffe und Kohlenhydrate als Hauptbestandteile nachweisen können (siehe Kapitel 1.1.3). Im Folgenden werden die Adsorptionsisothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A, und Ciprofloxacin in Anwesenheit der ausgewählten Substituenten (siehe Kapitel 3.4) dargestellt und diskutiert.

#### **3.5.1 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Proteine, Peptide und Aminosäuren**

Die Adsorptionsisothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in reinem 5 mM Phosphatpuffer und in Anwesenheit von 5 mg/L Albumin zeigten keinen beziehungsweise nur einen nicht signifikanten Einfluss von Albumin auf die Adsorption der

drei ausgewählten Spurenschadstoffe (Siehe Abbildung Abbildung 3.5-1). Sowohl im Hinblick auf die Adsorptionskapazität als auch auf die Adsorptionsaffinität wies das 5000 Da große Protein keinen Einfluss auf Isothermen, die in Anwesenheit von Caseinhydrolysat aufgenommen wurden, zeigten für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A eine deutliche Reduzierung der Adsorptionskapazität. Sowohl für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol als auch für Bisphenol A wurde die Adsorptionskapazität um zwei Drittel verringert. Für Ciprofloxacin wurde für Caseinhydrolysat kein signifikanter Einfluss festgestellt. Die Tabelle 3.5-1 zeigt die mittels Freundlich errechneten Parameter. Für alle drei Substanzen blieb die Affinität zu der Pulveraktivkohle unverändert. Die Anwesenheit von Peptiden und Aminosäuren, aus denen das Caseinhydrolysat besteht, führte demnach zu einer Verringerung der für die Adsorption verfügbaren Bindungsstellen. Die Beobachtung, dass Ciprofloxacin auch in Gegenwart von Caseinhydrolysat unverändert adsorbiert wurde, bedeutet, dass Ciprofloxacin andere Adsorptionsplätze belegt als 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A beziehungsweise Caseinhydrolysat (Sontheimer *et al.*, 1985).

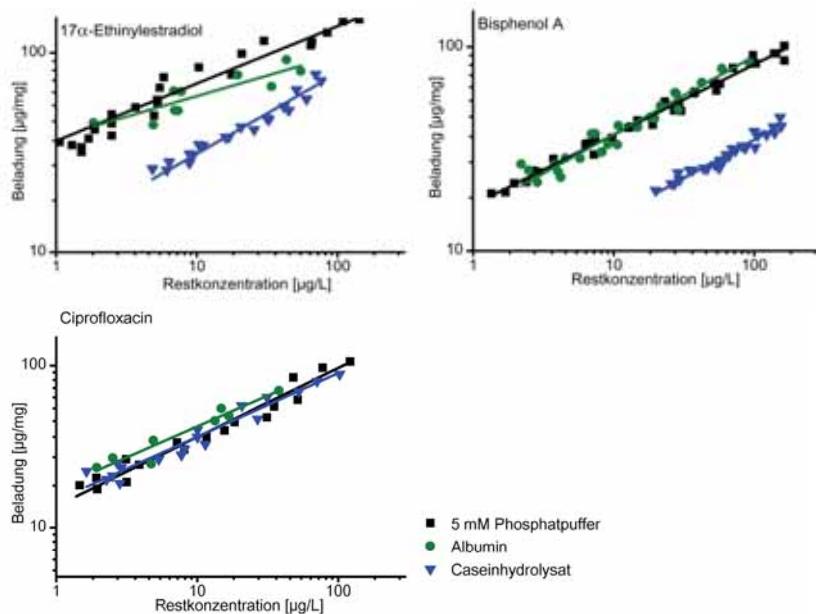


Abbildung 3.5-1: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Albumin beziehungsweise 5 mg/l Caseinhydrolysat.

Tabelle 3.5-1: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Albumin beziehungsweise 5 mg/l Caseinhydrolysat.

	5 mM Phosphatpuffer	5 mg/l Albumin	5 mg/l Caseinhydrolysat
<b>Ciprofloxacin</b>			
$K$	$13,6 \pm 1,4$	$17,5 \pm 1,9$	$14,7 \pm 1,1$
$n^{-1}$	$0,43 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,02$
$R^2$	0,9400	0,9408	0,9620
<b>Bisphenol A</b>			
$K$	$16,8 \pm 0,8$	$15,4 \pm 0,8$	$6,20 \pm 0,5$
$n^{-1}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,02$
$R^2$	0,9767	0,9659	0,9457
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
$K$	$36,2 \pm 1,9$	$37,8 \pm 4,6$	$12,3 \pm 1,1$
$n^{-1}$	$0,29 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,02$
$R^2$	0,9486	0,7459	0,9389

### 3.5.2 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Humin- und Fulvinsäuren

Um den Einfluss von Huminstoffen auf die Adsorption der drei ausgewählten Spurenschadstoffe zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen in Gegenwart von zwei unterschiedlichen Konzentrationen an Huminsäure beziehungsweise Fulvinsäure mit der Adsorption in huminstofffreiem Wasser verglichen (siehe Abbildung 3.5-2). Für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigte eine geringe Konzentration von Huminsäuren (1 mg/L) keinen signifikanten Einfluss, eine Huminsäurekonzentration von 27 mg/l verringerte die Adsorptionskapazität um die Hälfte (siehe Tabelle 3.5-2). Im Falle der Fulvinsäure wurde eine Reduzierung der Adsorptionskapazität bereits bei niedrigen Konzentrationen (1 mg/l) beobachtet (siehe Tabelle 3.5-3). Die aufgezeichneten Adsorptionsisothermen zeigten hinsichtlich der Adsorptionsaffinität eine geringe Verbesserung in Anwesenheit von Humin- oder Fulvinsäure.

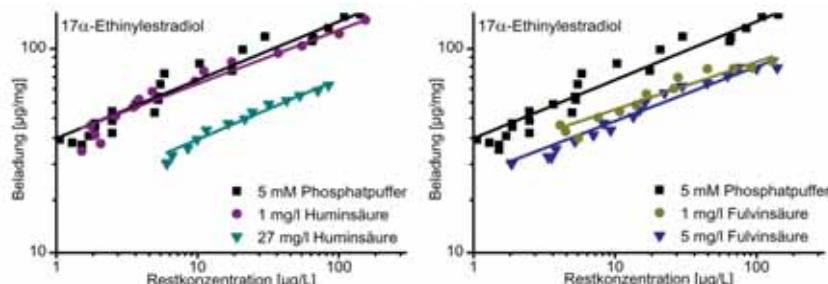


Abbildung 3.5-2: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L).

Bisphenol A zeigte in Anwesenheit von Huminsäure (1 bzw. 27 mg/l) und in Anwesenheit von 5 mg/l Fulvinsäure eine deutliche Verringerung der Steigung der Adsorptionsisothermen im Vergleich zur Adsorption im reinen Phosphatpuffer. Dies indiziert eine Vergrößerung der Adsorptionsaffinität zur Pulveraktivkohle beziehungsweise eine Homogenisierung der Kohleoberfläche für Bisphenol A (Sontheimer *et al.*, 1985). Die veränderten Steigungen führten bei einer gedachten Verlängerung der Isothermen bei Anwesenheit von Huminsäure beziehungsweise 5 mg/l Fulvinsäure zu der Bildung eines Schnittpunktes mit der Isotherme in reinem 5 mM Phosphatpuffer, wie es auch von Bjelopavlic für die Adsorption von NOM bei unterschiedlichen Ionenstärken beobachtet wurde (Bjelopavlic *et al.*, 1999). In den drei genannten Fällen verließ die Isotherme linksseitig vom postulierten Schnittpunkt oberhalb der Isotherme in reinem 5 mM Phosphatpuffer. Dies bedeutet, dass bei höheren Kohledosierungen und damit geringeren Restkonzentrationen mehr Bisphenol A aus der Flüssigphase entfernt wurde. Die veränderten Steigungen resultierten damit in einer Steigerung der durch die Freundlich-Koeffizienten dargestellten Adsorptionskapazitäten. Im Falle von 1 mg/l Huminsäure verdoppelte sich diese. Bei einer Erhöhung der Huminsäurekonzentration nahm die Affinität von Bisphenol A zur Pulverkohle nicht weiter zu, jedoch wurde die Adsorptionskapazität um ein Drittel verringert. Die Reduzierung der Adsorptionskapazität in Anwesenheit von 27 mg/l Huminsäure fiel deutlich geringer aus als im Falle von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. Eine Konzentration von 1 mg/l Fulvinsäure führte zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität; erst eine Konzentration von 5 mg/l erhöhte die Adsorptionsaffinität soweit, dass der Freundlich-Koeffizient sich nicht signifikant von demjenigen in reinem 5 mM Phosphatpuffer unterschied, obwohl bei geringen Kohlekonzentrationen die Adsorption geringer war als in reinem 5 mM Phosphatpuffer.

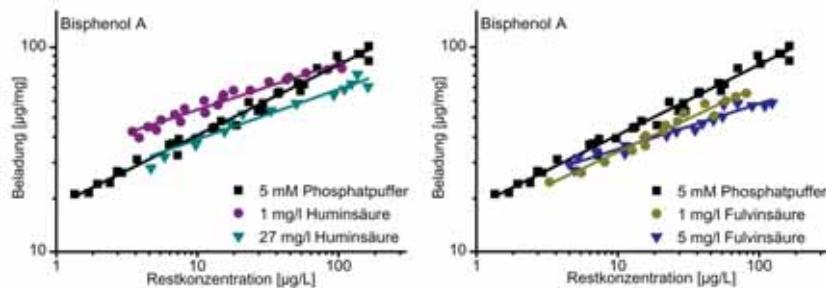


Abbildung 3.5-3: Freundlich-Isothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L).

Wie auch Bisphenol A wiesen die Isothermen von Ciprofloxacin bei Anwesenheit von 1 mg/l Humin- beziehungsweise einem und 5 mg/l Fulvinsäure eine Erhöhung der Adsorptionsaffinität und daraus resultierend des Freundlich-Koeffizienten auf. Die Isothermen in Gegenwart von 1 mg/l Huminsäure und 5 mg/l Fulvinsäure schnitten die

Isotherme in reinem 5 mM Phosphatpuffer, wohingegen die Isotherme bei Anwesenheit von 1 mg/l Fulvinsäure bei allen gemessenen Restkonzentrationen oberhalb verlief. Die Erhöhung der Fulvinsäurekonzentration auf 5 mg/l führte zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität bei gleichzeitiger Erhöhung der Affinität, so dass der resultierende Freundlich-Koeffizient keine signifikante Änderung erfuhr.

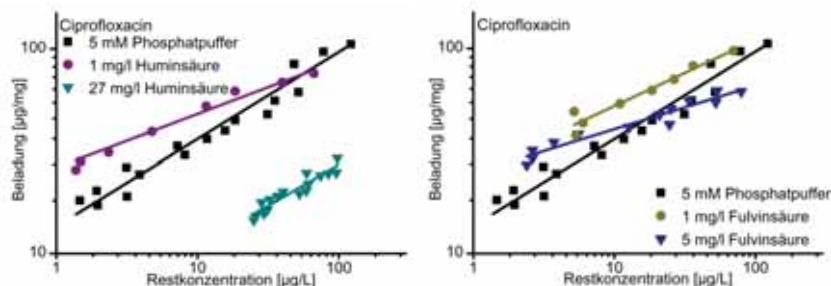


Abbildung 3.5-4: Freundlich-Isothermen von Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L).

Analog zu den Isothermen von Bisphenol A verbesserte sich die Adsorption in Anwesenheit niedrigerer Huminstoffkonzentrationen bei hohen Kohledosierungen und damit korrespondierenden geringen Restkonzentrationen von Ciprofloxacin. Insbesondere die Isotherme in Gegenwart von 5 mg/l Fulvinsäure zeigte jedoch, dass bei niedrigen Kohledosierungen - und damit hohen Beladungen der Kohle - die Adsorption geringer ausfiel. Wie im Falle von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol verringerten 27 mg/l Huminsäure die Adsorptionskapazität deutlich um zwei Drittel.

Tabelle 3.5-2: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 1 mg/l beziehungsweise 27 mg/l Huminsäure.

	5 mM Phosphatpuffer	1 mg/l Huminsäure	27 mg/l Huminsäure
<b>Ciprofloxacin</b>			
K	13,6 $\pm$ 1,4	26,2 $\pm$ 1,5	4,30 $\pm$ 0,6
n <sup>-1</sup>	0,43 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,02	0,40 $\pm$ 0,04
R <sup>2</sup>	0,9400	0,9734	0,8809
<b>Bisphenol A</b>			
K	16,8 $\pm$ 0,8	30,1 $\pm$ 1,1	20,1 $\pm$ 1,5
n <sup>-1</sup>	0,34 $\pm$ 0,01	0,22 $\pm$ 0,02	0,25 $\pm$ 0,02
R <sup>2</sup>	0,9767	0,9520	0,9482
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
K	36,2 $\pm$ 1,9	36,6 $\pm$ 1,8	18,0 $\pm$ 0,9
n <sup>-1</sup>	0,29 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,01	0,30 $\pm$ 0,01
R <sup>2</sup>	0,9486	0,9670	0,9758

**Tabelle 3.5-3:** Parameter der Freundlich-Isothermen  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 1 mg/l beziehungsweise 5 mg/l Fulvinsäure.

	5 mM Phosphatpuffer	1 mg/l Fulvinsäure	5 mg/l Fulvinsäure
<b>Ciprofloxacin</b>			
$K$	$13,6 \pm 1,4$	$24,9 \pm 2,0$	$24,8 \pm 1,5$
$n^{-1}$	$0,43 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$
$R^2$	0,9400	0,9656	0,9333
<b>Bisphenol A</b>			
$K$	$16,8 \pm 0,8$	$14,5 \pm 1,0$	$19,0 \pm 1,0$
$n^{-1}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$
$R^2$	0,9767	0,9575	0,9444
<b><math>17\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
$K$	$36,2 \pm 1,9$	$29,3 \pm 2,2$	$23,7 \pm 1,3$
$n^{-1}$	$0,29 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$
$R^2$	0,9486	0,9242	0,9541

### 3.5.3 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Kohlenhydrate

Die Beeinflussung der Adsorption der drei Spuren schadstoffe durch Kohlenhydrate wurde in Anwesenheit von zwei Dextran untersucht, welche sich durch ihre Molekülgröße unterscheiden. Das kleinere Dextran (342 Da) verringerte in geringem Maße die Adsorptionskapazität für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, beziehungsweise des Freundlich-Koeffizienten, durch eine Erhöhung der Oberflächenheterogenität. Bei Bisphenol A und Ciprofloxacin waren keine signifikanten Einflüsse festzustellen (siehe Abbildung 3.5-5 sowie Tabelle 3.5-5). Das größere der beiden verwendeten Dextrane (148 kDa) zeigte auf die Adsorption von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin gegensätzliche Auswirkungen, während Bisphenol A nicht beeinflusst wurde. Das polare Ciprofloxacin wies eine, wenn auch geringe, Erhöhung der Freundlich-Koeffizienten durch eine Verringerung des Freundlich-Exponenten beziehungsweise der Oberflächenheterogenität auf. Dies führte zu einem Schnittpunkt der Isothermen ohne und in Anwesenheit der 148 kDa großen Dextrans, unterhalb dessen die Adsorption besser in Anwesenheit des Dextrans verlief.

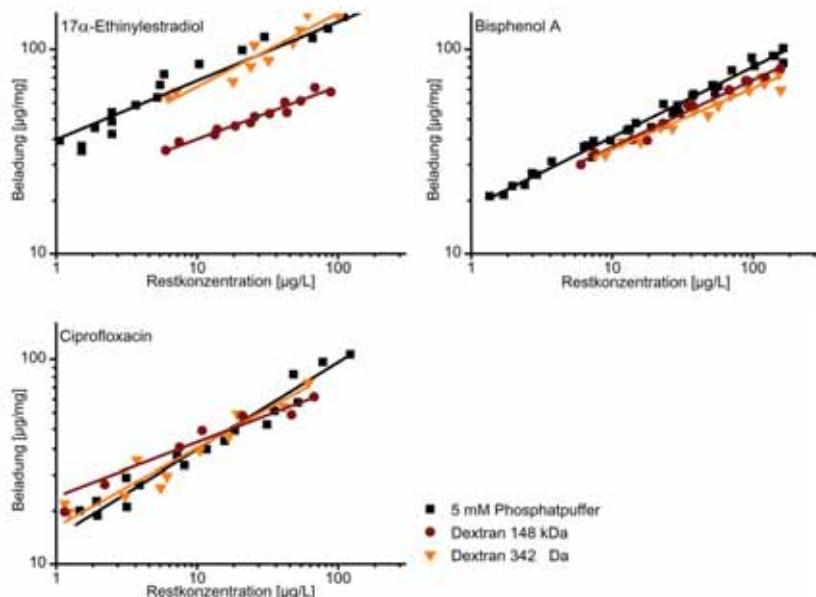


Abbildung 3.5-5: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Dextran mit 148 kDa beziehungsweise 5 mg/l Dextran 342 Da.

Tabelle 3.5-4: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Dextran mit 342 Da beziehungsweise 148 kDa.

	5 mM Phosphatpuffer	Dextran 342 Da	Dextran 148 kDa
<b>Ciprofloxacin</b>			
K	13,6 ± 1,4	15,3 ± 1,6	21,4 ± 2,4
n <sup>-1</sup>	0,43 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,26 ± 0,03
R <sup>2</sup>	0,9400	0,9385	0,9314
<b>Bisphenol A</b>			
K	16,8 ± 0,8	16,3 ± 1,5	15,6 ± 0,85
n <sup>-1</sup>	0,34 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,33 ± 0,01
R <sup>2</sup>	0,9767	0,9316	0,9841
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
K	36,2 ± 1,9	28,6 ± 3,9	20,0 ± 1,4
n <sup>-1</sup>	0,29 ± 0,01	0,36 ± 0,03	0,26 ± 0,02
R <sup>2</sup>	0,9486	0,9298	0,9433

Die Isotherme von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigte in Anwesenheit des Dextrans eine deutliche Verringerung der Adsorptionskapazität um 45 Prozent. Damit zeigten die untersuchten Kohlenhydrate mit steigender Molekülgröße einen zunehmenden Einfluss, der für das polarere Ciprofloxacin zu einer Erhöhung von Adsorptionskapazität und -affinität und für das

unpolare  $17\alpha$ -Ethinylestradiol zu einer Verschlechterung der Adsorptionskapazität führte. Auf das moderat unpolare Bisphenol A konnte kein signifikanter Einfluss festgestellt werden.

### **3.5.4 Beeinflussung der Adsorptionsisothermen durch Änderungen des pH- Werts und der Ionenstärke**

Veränderungen des pH-Werts haben zum einen Einfluss auf die Ladungen, welche Spurenschadstoffe in der verwendeten Matrix tragen und zum anderen auf die Ladungsart und -dichte an der Oberfläche der Pulverkohle (Coughlin *et al.*, 1968; Radovic *et al.*, 2001). Da neben anderen auch ionische Wechselwirkungen eine Adsorption verursachen aber auch behindern können, sollte der Einfluss eines veränderten pH-Wertes untersucht werden. Dazu wurde bei konstanter Ionenstärke der pH-Wert mittels Phosphatpuffer auf pH 3, pH 7,8 und pH 11,8 eingestellt (siehe Abbildung 3.5-6). Für Bisphenol A wurden zusätzlich auch die pH-Werte 4,5 und 10,8 verwendet. Die Adsorptionsisothermen von Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol wiesen ähnliche Veränderungen bei auf: Verglichen mit der Adsorption bei pH 7,8 sank sowohl die Adsorptionskapazität als auch die -affinität bei einem saureren pH-Wert ab. Für Bisphenol A ist dieser Effekt jedoch deutlich stärker ausgebildet als für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol. Durch die stark veränderte Steigung kam es zu Schnittpunkten mit den Isothermen bei pH 7,8 und 11,8. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf 11,8 kam es ebenfalls bei beiden Substanzen zu einer Verschlechterung der Adsorptionskapazität, jedoch verringerte sich die Oberflächenheterogenität. Die Veränderung der Adsorptionsparameter K und  $n^{-1}$  für Bisphenol A bei unterschiedlichen pH-Werten ist in Abbildung 3.5-7 dargestellt. Ciprofloxacin zeigte für steigende pH-Werte eine Abnahme der Adsorptionskapazität, wie es auch für Bodenmaterialien beobachtet wurde (Cordova-Kreylos *et al.*, 2007). Die Adsorptionsaffinität wies ein Minimum bei pH 7,8 auf; bei diesem pH-Wert liegt Ciprofloxacin mit einem positiv geladenen Stickstoffatom in der Piperazingruppe und einer negativ geladenen Carboxygruppe vor (Lin *et al.*, 2004; De Witte *et al.*, 2007).

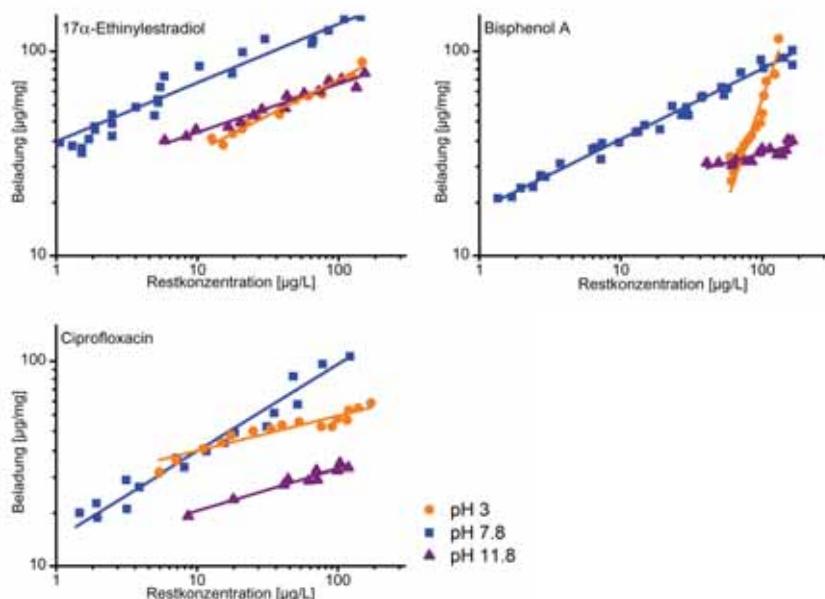


Abbildung 3.5-6: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer bei unterschiedlichen pH-Werten.

Tabelle 3.5-5: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin bei verschiedenen pH Werten. Nicht bestimmte Isothermen sind mit n.b. gekennzeichnet.

	pH 3,0	pH 4,5	pH 7,8	pH 10,8	pH 11,8
<b>Ciprofloxacin</b>					
K	24,5 $\pm$ 1,7		13,6 $\pm$ 1,4		11,6 $\pm$ 1,0
n <sup>-1</sup>	0,17 $\pm$ 0,02	n.b.	0,43 $\pm$ 0,03	n.b.	0,21 $\pm$ 0,02
R <sup>2</sup>	0,8875		0,9400		0,9309
<b>Bisphenol A</b>					
K	0,005 $\pm$ 0,004	5,0 $\pm$ 0,5	16,8 $\pm$ 0,8	16,8 $\pm$ 2,4	13,6 $\pm$ 2,2
n <sup>-1</sup>	2,01 $\pm$ 0,17	0,50 $\pm$ 0,03	0,34 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,03	0,18 $\pm$ 0,04
R <sup>2</sup>	0,9098	0,9509	0,9767	0,9477	0,6685
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>					
K	14,4 $\pm$ 1,1		36,2 $\pm$ 1,9		23,2 $\pm$ 1,6
n <sup>-1</sup>	0,35 $\pm$ 0,02	n.b.	0,29 $\pm$ 0,1	n.b.	0,24 $\pm$ 0,02
R <sup>2</sup>	0,9678		0,9486		0,9403

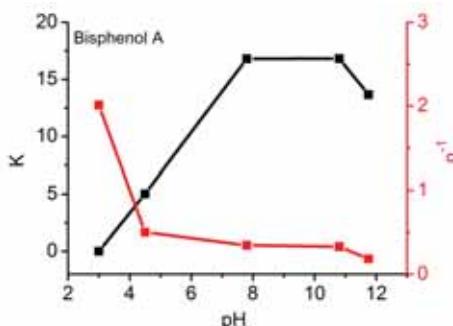


Abbildung 3.5-7: Freundlich-Koeffizienten und -exponenten von Isothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer bei verschiedenen pH-Werten.

Bei pH 3 lag Ciprofloxacin protoniert einem positiv geladenen Stickstoffatom in der Piperazingruppe vor, und wies die höchste Adsorptionsaffinität gegenüber der Pulverkohle auf. Es kam durch die veränderte Steigung beziehungsweise Adsorptionsaffinität zur Bildung eines Schnittpunktes zwischen den Isothermen bei pH 3 und 7,8, oberhalb dessen die Adsorption bei niedrigerem pH-Wert schlechter verlief. Bei einem pH-Wert von 11,8 liegt Ciprofloxacin deprotoniert vor, sodass nur die Carboxygruppe eine negative Ladung trägt. Analog zu Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol verringerte sich die Adsorptionskapazität bei diesem pH-Wert, die Adsorptionsaffinität erhöhte sich jedoch.

Die Auswirkung der Ionenstärke auf die Adsorption wurde durch eine Erhöhung der Phosphatpuffermolarität untersucht. Neben 5mM Phosphatpuffer wurde dieser in einer Konzentration von 50 und 100 mM eingesetzt. Eine Veränderung der Ionenstärke kann Auswirkungen auf die Adsorption von unpolaren Spurenschadstoffen zeigen, in dem es zu einer Verringerung des Löslichkeitsprodukts der Spurenschadstoffe durch eine Erhöhung der Salzkonzentration kommt (Bautista-Toledo *et al.*, 2005). Es ist auch eine Interaktion der Salzionen mit der Kohleoberfläche einerseits und den Spurenschadstoffen andererseits möglich (Stuart *et al.*, 1991). Die Adsorptionsisothermen wiesen für das polare Ciprofloxacin eine Erhöhung der Adsorptionsaffinität auf, wenn die Molarität von 5 auf 50 mM erhöht wurde. Dies führte zur Bildung eines Schnittpunktes mit der Isothermen, wie für eine Erhöhung der Ionenstärke bereits berichtet wurde (Bjelopavlic *et al.*, 1999). Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke auf 100 mM veränderte die Adsorption von Ciprofloxacin nicht mehr signifikant.

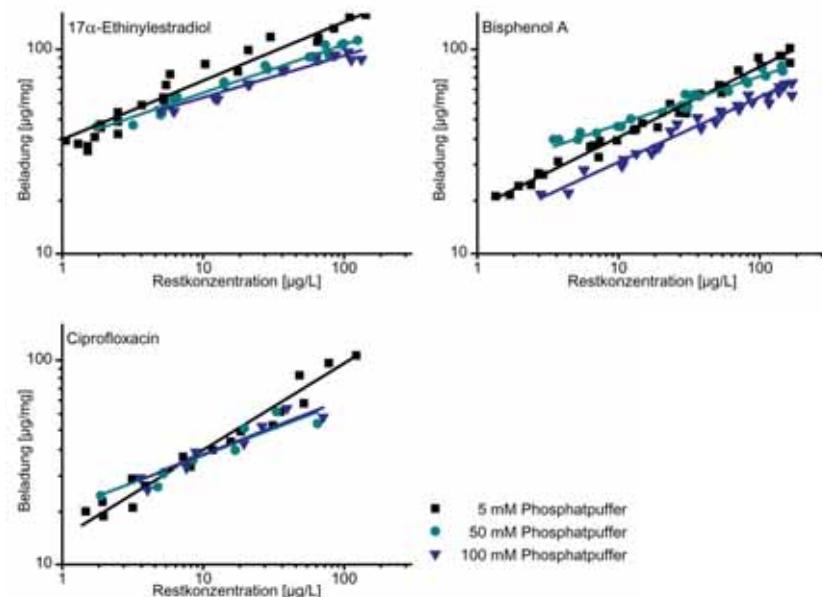


Abbildung 3.5-8: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM, 50 mM und 100 mM Phosphatpuffer.

Tabelle 3.5-6: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin bei verschiedenen Ionenstärken.

	5 mM Phosphatpuffer	50 mM Phosphatpuffer	100 mM Phosphatpuffer
<b>Ciprofloxacin</b>			
K	13,6 $\pm$ 1,4	18,7 $\pm$ 3,1	18,4 $\pm$ 2,7
n <sup>-1</sup>	0,43 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,05	0,27 $\pm$ 0,04
R <sup>2</sup>	0,9400	0,7977	0,8559
<b>Bisphenol A</b>			
K	16,8 $\pm$ 0,8	25,0 $\pm$ 1,0	14,3 $\pm$ 0,8
n <sup>-1</sup>	0,34 $\pm$ 0,01	0,24 $\pm$ 0,01	0,30 $\pm$ 0,01
R <sup>2</sup>	0,9767	0,9633	0,9619
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
K	36,2 $\pm$ 1,9	35,5 $\pm$ 1,5	36,2 $\pm$ 2,6
n <sup>-1</sup>	0,29 $\pm$ 0,01	0,24 $\pm$ 0,1	0,20 $\pm$ 0,02
R <sup>2</sup>	0,9486	0,9723	0,9214

Die Adsorption von Bisphenol A wurde wie die Ciprofloxacin durch eine Erhöhung der Ionenstärke auf 50 mM durch eine Verringerung der Oberflächenheterogenität erhöht; es kam jedoch zu einem Schnittpunkt, oberhalb dessen die Adsorption bei erhöhter Salzkonzentration in geringerem Maße abließ. Wurde die Salzkonzentration auf 100 mM erhöht, nahm sowohl die Adsorptionskapazität als auch die Adsorptionsaffinität im Vergleich zu den geringeren

Salzkonzentrationen ab. Für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol führte eine Erhöhung der Ionenstärke zu einer Erhöhung der Homogenität der Adsorbensoberfläche, welche jedoch mit einer verringerten Adsorption bei höheren Restkonzentrationen einhergeht. Dadurch blieb der Freundlich-Koeffizient nahezu unverändert.

### 3.5.5 Adsorptionsisothermen in Gegenwart eines Substituentengemisches

Zur Ermittlung des Einflusses eines Gemisches der Substituenten wurden Huminsäure, Fulvinsäure, Dextrane (342 Da und 148 kDa) und Caseinhydrolysat gemäß der für Huminstoffe, Kohlenhydrate und Proteine gemessenen Konzentrationen im Kläranlagenablauf in 5 mM Phosphatpuffer gemischt (siehe Kapitel 3.4). Für das Verhältnis von Fulvin- zu Huminsäuren wurden Literaturwerte herangezogen (Manka *et al.*, 1982; Barker *et al.*, 1999). Es sollte ermittelt werden, ob die gleichzeitige Anwesenheit der biogenen Substanzgruppen den Einfluss auf die Adsorption von Kläranlagen-Ablaufwasser nachbilden kann und ob synergistische Effekte auftreten. Die Adsorptionsisotherme von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Anwesenheit des Substituentengemisches verlief zwischen den Isothermen in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablaufwasser, wobei sie der des Effluents nahe kam. Im Substituentengemisch wies die Isotherme eine vergleichbare Affinität zur Aktivkohle auf. Die Kapazität war im Substituentengemisch geringfügig höher. Für Bisphenol A zeichnete sich ein anderes Bild ab: Die Adsorption im Substituentengemisch fand in geringerem Ausmaß als in 5 mM Phosphatpuffer statt, jedoch war die Adsorption, gemessen am Freundlich-Koeffizienten, dreifach höher als im Kläranlagen-Effluent. Der Freundlich-Exponent der Adsorption im Substituentengemisch unterschied sich nicht signifikant von demjenigen des Kläranlagenablaufs. Die Adsorptionsisotherme von Ciprofloxacin im Gemisch wies keinen signifikanten Unterschied zu derjenigen in Effluent auf. Sowohl der Freundlich-Koeffizient als auch der -exponent zeigten, dass die Adsorption vom Substituentengemisch derart beeinflusst wurde, dass Affinität und Kapazität sich nicht von denjenigen in Kläranlagenablauf unterschieden.

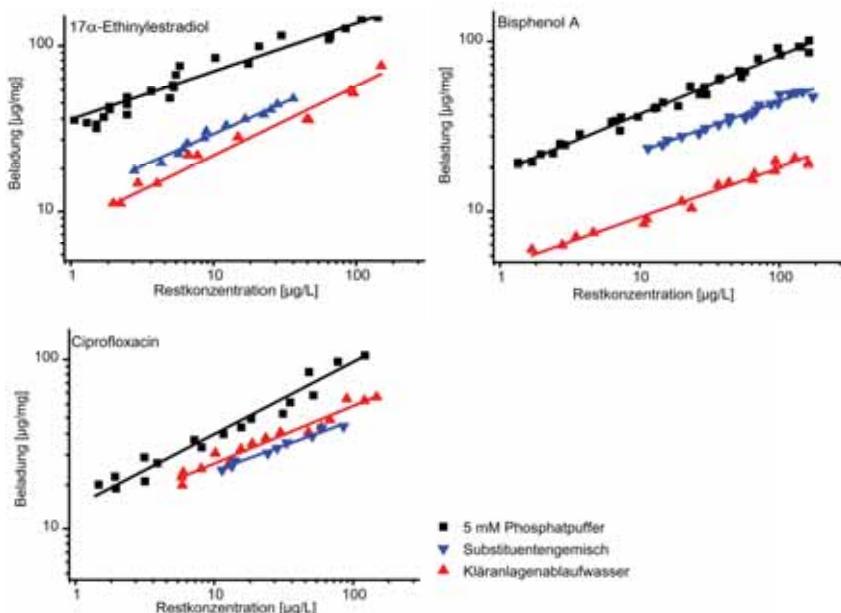


Abbildung 3.5-9: Freundlich-Isothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer, in einem Gemisch aus den Substituenten und Kläranlagen-Ablaufwasser.

Tabelle 3.5-7: Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer, in einem Gemisch aus den Substituenten und in Kläranlagen-Ablaufwasser.

	5 mM Phosphatpuffer	Substituentengemisch	Kläranlagen-Ablaufwasser
<b>Ciprofloxacin</b>			
$K$	$13,6 \pm 1,4$	$11,1 \pm 0,7$	$11,1 \pm 0,9$
$n^{-1}$	$0,43 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$
$R^2$	0,9400	0,9715	0,9493
<b>Bisphenol A</b>			
$K$	$16,8 \pm 0,8$	$13,1 \pm 0,6$	$4,70 \pm 0,3$
$n^{-1}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
$R^2$	0,9767	0,9757	0,9646
<b>17<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b>			
$K$	$36,2 \pm 1,9$	$12,1 \pm 0,5$	$8,30 \pm 1,1$
$n^{-1}$	$0,29 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,03$
$R^2$	0,9486	0,9843	0,9583

### **3.5.6 Diskussion über den Einfluss von Komponenten des Kläranlagen-Ablaufwassers auf die Adsorption der untersuchten Spurenstoffe**

Die in den Kapiteln 3.5.1 bis 3.5.5 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass biogene Wasserinhaltsstoffe der Substanzgruppen der Kohlenhydrate, der Proteine und der Huminstoffe einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulveraktivkohle besitzen. Jede der Substanzgruppen hat jedoch andere Auswirkungen auf die Adsorption, die zudem abhängig vom untersuchten Spurenstoff ist. Dies bestätigt Beobachtungen allgemeinerer Art, die mit unterschiedlichen Oberflächenwässern gemacht wurden (Bernazeau *et al.*, 1996).

#### ***Proteine, Peptide und Aminosäuren***

Die untersuchten Proteine und Peptide zeigten ein sehr unterschiedliches Adsorptionsverhalten (siehe Kapitel 3.4.3) sowie einen damit korrelierenden Einfluss auf das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und das moderat polare Bisphenol A (siehe Kapitel 3.5.1): Während das schlecht adsorbierende Albumin die Adsorption dieser beiden Spurenschadstoffe nicht störte, verringerte sich die Adsorptionskapazität in Anwesenheit des gut an Pulveraktivkohle adsorbierenden Caseinhydrolysats um 63 Prozent für Bisphenol A und um 66 Prozent für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. Unpolare Substanzen adsorbieren vornehmlich durch die Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen (Coughlin *et al.*, 1968). Unter der Annahme, dass eine konkurrierende Adsorption ebenfalls  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen ausbilden, um eine Verringerung der Adsorptionskapazität durch Blockierung der freien Bindungsstellen auf der Kohleoberfläche zu bewirken, kommen nur Bestandteile des Caseinhydrolysats in Frage, die selbst aromatische Strukturen aufweisen. Die Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan besitzen als einzige der proteinogenen (Standard-)Aminosäuren aromatische Strukturen. Das UV-Adsorptionsspektrum von Caseinhydrolysat (siehe 3.4.2) zeigt die für Tyrosin und Tryptophan charakteristische Adsorption bei 280 nm (Lehninger *et al.*, 1998). Es ist zu vermuten, dass diese in Konkurrenz bezüglich der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A traten. Die Anwesenheit des Hydrolysats verringert in geringem Umfang die Affinität der Substanzen zur Pulverkohle. Es findet also eine Bindung von Molekülen an der Oberfläche der Pulverkohle statt, die die Heterogenität dieser erhöhen. Die Aminogruppen der aromatischen Aminosäuren könnten zu einer solchen Veränderung führen.

Die Adsorption von Ciprofloxacin wird weder von Albumin noch von Caseinhydrolysat verringert. Daraus ist zu schlussfolgern, dass das polarere Ciprofloxacin, welches bei dem verwendeten pH-Wert von 7,8 als Zwitterion vorliegt (Lin *et al.*, 2004; De Witte *et al.*, 2007), andere Bindungsstellen zu verwenden scheint und durch die Adsorption des Caseinhydrolysats nicht an der Anlagerung an der Oberfläche der Pulveraktivkohle gehindert wird. Es ist möglich, dass Ciprofloxacin vor allen Dingen durch Ionische Wechselwirkungen oder auch  $\pi$ -Kation oder  $\pi$ -Anion Wechselwirkungen an die Kohle adsorbiert (Ma *et al.*, 1997; Mascal *et al.*, 2002).

Die Versuche mit Proteinen und Aminosäuren lassen somit den Schluss zu, dass unpolare oder moderat polare Spurenschadstoffe - wie  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A - ähnliche ungeladene Bindungsstellen auf der Oberfläche der Pulveraktivkohle belegen und ihre Adsorption durch kompetitive Adsorption der Proteine oder ihrer Untereinheiten verringert wird. Trotz vorhandener  $\pi$ -Systeme binden polare beziehungsweise ladungstragende Spurenschadstoffe - wie Ciprofloxacin - an andere polare oder ladungstragende Bindungsstellen auf der Oberfläche des Adsorbens und zeigen keine Verringerung der Adsorption in Anwesenheit von Proteinen oder ihren Untereinheiten.

### **Humin- und Fulvinsäuren**

Der Einfluss der Huminsstoffe auf die Adsorption der drei ausgewählten Spurenschadstoffe zeigt als herausragendes Merkmal die zunehmende Verringerung der Oberflächenheterogenität mit zunehmender Polarität des Adsorptivs. Diese führt im Falle des Ciprofloxacins und des Bisphenol A bei einer Extrapolation der Isothermen zu einer Überschneidung der Isothermen mit und ohne Anwesenheit der Huminstoffe. Nach Bjelopavlic deutet dies verschiedene Mechanismen an, die ober- beziehungsweise unterhalb des Schnittpunktes das Adsorptionsverhalten dominieren (Bjelopavlic *et al.*, 1999). Oberhalb des Schnittpunktes, bei hohen Restkonzentrationen und hoher Beladungsdichte, verschlechtert sich die Entfernung der untersuchten Spurenschadstoffe aus der flüssigen Phase. Dies ist entweder durch eine kompetitive Adsorption der Humin- und Fulvinsäuren an die Pulverkohle zu erklären, welche Bindungsstellen besetzt oder unzugänglich macht, oder durch eine Blockierung der Poren der Pulveraktivkohle. Dies führt ebenfalls zu einer geringeren Anzahl erreichbarer Bindungsstellen. Bei geringen Kohledosierungen werden auch vom Adsorbat auch Bindungsplätze belegt, die energetisch ungünstiger sind (Sontheimer *et al.*, 1985). Die Huminstoffe konkurrieren also vornehmlich um aktive Zentren, an die Bisphenol A und Ciprofloxacin zuletzt adsorbieren. Bei abnehmender Beladungsdichte verbessert die Anwesenheit von Huminsäuren die Adsorptionskapazität. Dafür sind zwei verschiedene Mechanismen denkbar:

Es kann zu einer Anlagerung von Adsorptivmolekülen an freie nicht adsorbierte Huminsäuremoleküle kommen (Rav-Acha *et al.*, 1992; Janos, 2005; Vinken *et al.*, 2005). Ein Vorgang, der bei höheren Restkonzentrationen unter Umständen nicht erkennbar wäre und erst bei niedrigeren Restkonzentrationen dominieren könnte. Dieser Effekt würde zu einer Verringerung der messbaren Restkonzentration führen, ohne dass eine Verbesserung der Adsorption auftreten würde. die Veränderung der Isotherme würde also ein Artefakt darstellen. Eine Erhöhung der Huminsäurekonzentration müsste in diesem Fall allerdings zu einer Verstärkung dieses Effekts führen, was nicht zu beobachten war.

Als zweiter möglicher Mechanismus ist es denkbar, dass an die Aktivkohleoberfläche adsorbierte Huminsäuremoleküle eine stärkere Adsorption ermöglichen. Dies wäre über

eine Veränderung der Kohleoberfläche selbst möglich, in dem Huminsäuremoleküle oder Teile dieser sich an die Oberfläche anlagern (siehe Kapitel 3.4.3) und dadurch mehr Bindungsstellen bereitstellen, die von Bisphenol A und Ciprofloxacin zur Adsorption genutzt werden könnten (Carmosini *et al.*, 2009). Dieser Effekt wäre jedoch limitiert. Die maximal adsorbierbare Menge an Huminsäuremolekülen kann nur eine begrenzte Anzahl an Bindungsstellen zusätzlich bereitstellen. Eine weitere Erhöhung der adsorbierten Huminsäuremoleküle könnte zudem zu einer Blockierung von Bindungsstellen durch Porenverblockung oder kompetitive Adsorption führen. Ein mit dieser Vorstellung übereinstimmende Beobachtung konnte in den Versuchen gemacht werden: Eine Erhöhung der Huminsäurekonzentration (oder der Pulverkohledosierung, siehe oben) führte zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität. Im Folgenden sollen die möglichen Bindungsmechanismen diskutiert werden. Das Adsorptionsverhalten von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Anwesenheit einer Huminsäurekonzentration von 1 mg/l keine Veränderung, erst bei erhöhter Huminsäurekonzentration verschlechtert sich die Adsorptionskapazität bei nur sehr geringer Änderung der Oberflächenheterogenität. Dies legt die Annahme nahe, dass die Huminstoffe an geladene oder polare aktive Zentren bindet, wobei sie auf Grund ihrer negativen Ladung positiv geladene Bindungsplätze belegen könnten. Erst bei hohen Konzentrationen wurden die von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol belegten Bindungsplätze blockiert. Die adsorbierten Huminsäuren könnten durch ihre funktionellen Gruppen wiederum verschiedene polare oder geladene Wechselwirkungen mit Bisphenol A und Ciprofloxacin eingehen und diese verstärkt an die Aktivkohle binden.

Solche Wechselwirkungen wurden auch ohne Anwesenheit von Aktivkohle in der Literatur beschrieben (Yamamoto *et al.*, 2003). Die Adsorptionsisothermen in Gegenwart von Fulvinsäure, die sich durch weniger aromatische Strukturen, einen größeren Kohlenhydratanteil und mehr Carboxygruppen von den Huminsäuren unterscheidet (Blondeau, 1986), lassen vermuten, dass Ciprofloxacin von einer Erhöhung der geladenen Bindungsstellen auf Kohle- und Fulvinoberfläche im Sinne einer erhöhten Adsorption profitiert, wohingegen Bisphenol A eine schlechtere Adsorption in Anwesenheit von Fulvinsäuren zeigt und damit eher an polare, aber ungeladene aktive Zentren adsorbiert. 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigt in Gegenwart von Fulvinsäuren ebenfalls eine Verschlechterung der Adsorption, es ist also zu vermuten, dass Fulvinsäuren unpolare und polare Bindungsplätze besetzt und vermehrt ionische Wechselwirkungen ermöglicht.

Die Versuche in Anwesenheit von Humin- und Fulvinsäuren machen deutlich, dass ihre Einflussnahme stark von der Polarität der Spurenschadstoffe abhängt. Während polare Spurenschadstoffe, wie Ciprofloxacin, in ihrer Anwesenheit ein besseres Adsorptionsverhalten zeigen, schwächt sich dieser Einfluss bei moderat unpolaren Spurenschadstoffen, wie Bisphenol A, ab. Bei unpolaren Spurenschadstoffen, wie 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, bewirken die Huminstoffe eine Verschlechterung der Adsorptions-

eigenschaften. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass zwar in Abwesenheit von Kläranlagen-Ablaufwasser eine Korrelation der Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  beziehungsweise  $K_{oc}$  der drei untersuchten Spurenschadstoffe mit deren Adsorptionskapazitäten an Pulveraktivkohle hergestellt werden konnte, in Kläranlagen-Ablaufwasser diese Korrelation jedoch nicht mehr möglich war.

#### **Ionenstärke und pH-Wert**

Die Untersuchungen zum Einfluss des pH-Werts und der Ionenstärke weisen den geladenen funktionalen Gruppen von Aktivkohle und Adsorptiven eine maßgebliche Rolle im Bezug auf die Adsorption zu. Im Falle des unpolaren  $17\alpha$ -Ethinylestradiols ist die Adsorptionskapazität sowohl bei saurem pH als auch bei basischem pH verringert. Das Ausmaß der Reduktion ist in beiden Fällen ähnlich, was zu der Annahme führt, dass die Deprotonierung von basischen beziehungsweise sauren Oberflächengruppen die Anzahl an Bindungsplätzen für  $17\alpha$ -Ethinylestradiol reduziert. Eine Erhöhung der Ionenstärke führt nicht zu einer Aussalzung durch verringerte Löslichkeit.

Ein stärker differenziertes Bild zeigt die Adsorption von Ciprofloxacin bei verändertem pH. Sowohl eine positive Ladung der Adsorbensoberfläche bei pH 3 als auch eine negative Ladung bei pH 11,8 reduzieren die Heterogenität dieser. Insbesondere positiv geladene Moleküle des Ciprofloxacins zeigen eine hohe Affinität bei hoher Adsorptionskapazität. Eine erhöhte Ionenstärke führt zu einer leicht verringerten Heterogenität der Adsorbensoberfläche, was auf einen Ionenaustausch auf der Oberfläche zurückzuführen sein kann. In Verbindung mit den Ergebnissen der Adsorption bei Anwesenheit von Humin- und Fulvinsäuren bedeutet dies, dass eine Erhöhung von negativ geladenen Bindungsplätzen bei gleichzeitiger positiver Ladung von Ciprofloxacin zu einer Verbesserung der Adsorption führt, was durch einen Austausch von Ionen beziehungsweise Anwesenheit von ionisierten Verbindungen auf der Adsorbensoberfläche geschehen kann.

Bisphenol A zeigt eine Verringerung der Heterogenität bei zunehmenden pH-Wert bis zu einem pH von 10,8. Damit einhergehend ist die Abnahme positiver Ladungen auf der Aktivkohleoberfläche. Diese scheinen die Adsorption zu beeinträchtigen. In Verbindung mit den Ergebnissen der Experimente mit Huminsäuren ist die Interpretation möglich, dass die negativ geladenen Huminsäuren zu einer Verringerung der Oberflächenheterogenität für Bisphenol A führen, in dem sie insbesondere positiv geladene Bindungsstellen besetzen. Eine doppelte negative Ladung von bis bei pH 12 reduziert die Adsorptionskapazität, was mit Beschreibungen in der Literatur einhergeht (Bautista-Toledo *et al.*, 2005). Eine auf 50 mM erhöhte Ionenstärke verringert die Heterogenität der Aktivkohleoberfläche, eine weitere Erhöhung führt jedoch zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität. Dies zeigt, dass Bisphenol A nicht nur durch die Ladungsart, sondern auch durch die Ladungsmenge beeinflusst werden kann. Die Untersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten und Ionenstärken untermauern die Beobachtungen, dass geladene Spurenschadstoffe ionische

Wechselwirkungen bei der Adsorption ausbilden können, während unpolare Spurenschadstoffe primär  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen ausbilden. Die Adsorption von moderat polaren Spurenschadstoffen nimmt eine Mittelstellung ein: Die Adsorptionskapazität verringert sich wie bei unpolaren Substanzen, während die Adsorptionsaffinität ladungsbabhängig eine Veränderung erfährt, was auch bei dem geladenen Ciprofloxacin beobachtet worden ist.

### **Kohlenhydrate**

Die Adsorption in Anwesenheit von Kohlenhydraten bleibt weitgehend unverändert. Dies korreliert mit der geringen Adsorption der untersuchten Dextrane mit 342 Da und 148 kDa an Pulveraktivkohle (siehe Kapitel 3.4.3). Einzig 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zeigt in Anwesenheit des großen Dextrans eine signifikante Reduktion der Adsorptionskapazität. Dieses scheint mit der Adsorption an unpolare Bindungsstellen zu interferieren. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Adsorption in Gegenwart von kohlenhydrathaltigen Fulvinsäuren beobachtet. Kohlenhydrate beeinflussen also vorrangig unpolare Spurenschadstoffe in ihrer Adsorption.

### **Substituentengemische**

Ein Gemisch der Substituenten in den im Kläranlagen-Ablaufwasser gemessenen Verhältnissen konnte für 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin ähnliche Adsorptionsisothermen erzeugen, wie sie im Kläranlagen-Ablaufwasser beobachtet worden sind. Im Falle des unpolaren 17 $\alpha$ -Ethinylestradiols war die Adsorptionskapazität im Substituentengemisch allerdings um 13 Prozent höher. Daraus ist zu schlussfolgern, dass neben den untersuchten biogenen Wasserinhaltstoffen andere Substanzen im Kläranlagenablauf eine Reduzierung der Adsorptionskapazität bewirken. Ein Großteil der Reduzierung kann jedoch auf die biogenen Inhaltsstoffe zurückzuführen sein. Im Falle des Ciprofloxacins liegt die Adsorptionskapazität im Substituentengemisch genauso hoch, wie im Falle der Adsorption im Kläranlagenablaufwasser. Damit korreliert die beobachtete Einflussnahme der substituierten biogenen Wasserinhaltstoffe mit der real beobachteten. Bisphenol A zeigt im Gemisch zwar ebenfalls eine Verringerung der Adsorptionskapazität, diese ist jedoch dreimal so hoch wie in Kläranlagen-Ablaufwasser. hier ist also davon auszugehen, dass andere als die untersuchten Einflussfaktoren einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorption ausüben.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass für unpolare Spurenschadstoffe die biogenen Wasserinhaltstoffe eine deutliche Reduzierung der Adsorption an Pulverkohle bewirken. Auch für polare und geladene Spurenschadstoffe sind biogene Wasserinhaltstoffe maßgeblich am Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser beteiligt sind. Für moderat polare Spurenschadstoffe zeigt sich, dass die untersuchten Wasserinhaltstoffe nicht den Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser abbilden. Die Ergebnisse der Adsorption in Anwesenheit einzelner Substituenten lassen vermuten, dass Wechselwirkungen zwischen organischen und anorganischen Wasserinhaltstoffen die Adsorption beeinflussen



## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Die weltweite Verknappung von Wasserressourcen und deren zunehmende Verschmutzung erfordern eine Abwasseraufbereitung, die Schadstoffe auf umweltverträgliche Mengen reduziert und eine Wiederverwendung des Wassers ermöglicht. Eine besondere Herausforderung stellt die Entfernung von Spurenschadstoffen dar, da diese durch herkömmliche Reinigungsverfahren in der Abwasserbehandlung nur unzureichend zurückgehalten werden.

#### *Pilotanlagenversuche zur Entfernung von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser mittels Adsorption an Pulveraktivkohle und Retention durch Nanofiltration*

Es wurde untersucht, ob sich Spurenschadstoffe aus Kläranlagen-Ablaufwasser mittels einer Kombination aus Adsorption an Pulveraktivkohle und Retention durch Nanofiltration in einer Pilotanlage entfernen lassen. Dazu wurden zwei endokrin wirksame Substanzen, Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, als Indikatoren für das Entfernungsverhalten von moderat unpolaren beziehungsweise unpolaren Spurenschadstoffen in Kläranlagen-Ablauf verwendet. Bei reiner Nanofiltration konnten maximal 49 Prozent des Bisphenol A und 70 Prozent des 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zurückgehalten werden. Ein kontinuierlicher Betrieb der Pilotanlage bei reiner Nanofiltration zeigte, dass diese Rückhalte sich über einen Zeitraum von 14 Tagen verringern und zumindest teilweise auf eine Adsorption an die Nanofiltrations-Membran zurückzuführen sind. Die durchgeführten Versuche im Pilotmaßstab mit Dosierung von zwei verschiedenen Pulveraktivkohlen (mahlaktivierter Herdofenkoks und Norit SAE Super) zeigten, dass die untersuchten Spurenschadstoffe per Adsorption an Pulveraktivkohle aus Kläranlagen-Ablaufwasser entfernt werden können. Bei Dosierung von 100 mg/l Norit SAE Super beziehungsweise 350 mg/l Herdofenkoks konnten 99,9 Prozent Bisphenol A und 99,8 Prozent 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol zurückgehalten werden. Mit diesen Entfernungsraten ließen sich die in der Literatur genannten Gehalte der untersuchten Spurenschadstoffe im Kläranlagen-Ablaufwasser auf umweltverträgliche Konzentrationen reduzieren. Die Adsorption an die verwendeten Pulveraktivkohlen war bei den genannten Dosierungen vollständig für die erreichte Entfernung der Spurenstoffe verantwortlich. In der Kombination mit nachgeschalteter Nanofiltration trug diese bei ausreichender Pulverkohle-dosierung nur noch passiv zur Entfernung der untersuchten Spurenschadstoffe bei, in dem sie die Aktivkohlepertikel zurückhielt, welche mit den Spurenschadstoffen beladen waren.

#### *Etablierung von Laborversuchen*

Zur weiteren Untersuchung der Adsorption von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser an die Pulveraktivkohle (Norit SAE Super) sollten im Labormaßstab Adsorptions-Isothermen und -Kinetiken von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin aufgezeichnet werden. Die Verwendung von Substanzen mit unterschiedlicher

Polarität sollte die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf andere Spurenschadstoffe zu verbessern. Die beobachtete Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Materialien, die bei Membranfiltrationen eingesetzt werden, erforderte die Etablierung von Verfahren zur Abtrennung der Pulverkohle ohne Veränderung der zu messenden Restkonzentration der Adsorptive. Dies gelang mit einer Filtration mittels Glasfaserfiltern bei Versuchen zur Kinetik und mittels Zentrifugation bei Versuchen zur Bestimmung von Isothermen. Ein Vergleich der Isothermen-Modelle von Langmuir und Freundlich zeigte, dass die Adsorptionsisothermen sich mit dem Modell von Freundlich besser darstellen lassen. Für die Analyse der Adsorption wurde deswegen in dieser Arbeit Freundlich-Isothermen verwendet.

#### ***Adsorption von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser***

Für alle drei untersuchten Spurenschadstoffe konnte ein Einfluss von Kläranlagen-Ablaufwasser auf die Adsorptionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer Adsorption in gepuffertem Wasser festgestellt werden. Dieser war abhängig von der Polarität der Adsorptive, führte aber in jedem Falle zu einer Verlangsamung der Adsorption. Die Bestimmung von Diffusionskonstanten nach den Modellen der pseudo-zweiten Ordnung und der intrapartikulären Diffusion zeigte, dass während das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und das moderat unpolare Bisphenol A eine stärkere Verringerung der intrapartikulären Diffusion zeigten, das polare und ladungstragende Ciprofloxacin eine stärkere Verringerung der Diffusion zur externen Adsorbensoberfläche aufwies. Die Veränderungen der Freundlich-Isothermen in Kläranlagen-Ablaufwasser deuteten darauf hin, dass die Polarität der Adsorptive auch einen Einfluss auf die Mechanismen hat, welche zu der Verringerung der Adsorptionskapazität führten: Das polare Ciprofloxacin wies die geringste Abnahme der Kapazität im Kläranlagen-Ablaufwasser auf und zeigte eine Verbesserung der Homogenität der Adsorbensoberfläche. Bisphenol A zeigte eine verringerte Kapazität aber eine unveränderte Oberflächenheterogenität, wohingegen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol eine verringerte Kapazität und erhöhte Oberflächenheterogenität des Adsorbens zeigte. Während in gepuffertem Wasser ein linearer Zusammenhang zwischen der Adsorptionskapazität der drei untersuchten Spurenschadstoffe und ihren Verteilungskoeffizienten  $K_{OW}$  beziehungsweise  $K_{OC}$  herstellen ließ, war dies für die Adsorptionskapazitäten in Kläranlagen-Ablaufwasser nicht mehr möglich. Dies deutete darauf hin, dass Bestandteile des Kläranlagenablaufs mit der Adsorbensoberfläche wechselwirken und dabei verschiedene Auswirkungen auf die Adsorption von unterschiedlichen Spurenschadstoffen zeigen.

#### ***Zusammensetzung des Kläranlagen-Ablaufwassers und Auswahl von Substituenten für biogene Wasserinhaltsstoffe***

Das Kläranlagen-Ablaufwasser enthält neben Schadstoffen anthropogenen Ursprungs auch biogene Wasserinhaltsstoffe. Für das untersuchte Kläranlagen-Ablaufwasser konnten Huminsäuren und Proteine sowie ihre Untereinheiten als dominierende biogene Wasserinhaltstoffe identifiziert werden. Zur Evaluation der Einflüsse von Huminstoffen,

Proteinen und Kohlenhydraten wurden Substituenten ausgewählt und mittels UV-Adsorptionspektronen von Molekülgrößen-Chromatogrammen mit dem Kläranlagen-Ablaufwasser verglichen. Für Huminstoffe wurden Humin- und Fulvinsäuren, für Proteine und ihre Untereinheiten Albumin und Caseinhydrolysat und für Kohlenhydrate Dextrane mit 342 Da und 148 kDa ausgewählt. Die Analyse von Freundlich-Isothermen der Substituenten zeigte, dass bis auf die Dextrane eine Adsorption der Substituenten an die Pulveraktivkohle zu beobachten war und damit ein Einfluss auf die Adsorption von Spurenstoffen möglich erschien.

#### ***Einfluss von biogenen Komponenten des Kläranlagenablaufwassers auf die Adsorption von Spurenschadstoffen***

Diese biogenen Inhaltsstoffe, Huminstoffe, Proteine und Kohlenhydrate, besitzen einen Einfluss auf die Adsorption von Spuren-schadstoffen in Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulveraktivkohle. Dieser ist je nach den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe und der biogenen Komponenten des Kläranlagenablaufwassers verschieden:

Während Albumin keine signifikante Änderung des Adsorptionsverhaltens der Spurenschadstoffe bewirkte, reduzierte Caseinhydrolysat die Adsorptionskapazität der unpolaren beziehungsweise moderat unpolaren Spurenschadstoffe. Dies ließ auf eine kompetitive Adsorption von Protein-Untereinheiten schließen. Da das polare Ciprofloxacin keine Änderung des Adsorptionsverhaltens zeigte, scheinen polare geladene Spurenschadstoffe andere Bindungstellen zu belegen als die unpolaren Verbindungen.

Die Humin- und Fulvinsäuren veränderten vor allen Dingen die Oberflächenheterogenität. Die Anwesenheit verringerte diese für Ciprofloxacin und Bisphenol A und führte zu höherer Beladung bei geringen Restkonzentrationen des Adsorptivs. Dieser Effekt war umso ausgeprägter je polarer der untersuchte Spurenschadstoff war. Im Gegensatz dazu wirkten die Huminstoffe für das unpolare  $17\alpha$ -Ethinylestradiol eine Verringerung der Adsorptionskapazität. Es ist wahrscheinlich, dass Veränderungen der Adsorbenoberfläche durch Huminstoffmoleküle zu den genannten Effekten führen. Insbesondere ionische und polare Wechselwirkungen scheinen einen maßgeblichen Einfluss auszuüben. Diese Interpretation wurde durch die Ergebnisse bei variierten pH-Werten und Ionenstärken unterstützt. Diese gegenläufigen Effekte könnten dafür verantwortlich sein, dass im Kläranlagen-Ablaufwasser kein Zusammenhang zwischen den Adsorptionskapazitäten der untersuchten Spurenstoffe und deren Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  beziehungsweise  $K_{OC}$  hergestellt werden konnte.

Kohlenhydrate mit einer Molekülgröße von 148 kDa reduzierten die Adsorptionskapazität von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, jedoch nicht die Adsorption von Bisphenol A und Ciprofloxacin. Daraus folgt, dass große Kohlenhydrate trotz ihrer schlechten Adsorption

an Aktivkohle mit der Adsorption von unpolaren Spurenschadstoffen interferieren können.

Versuche mit einem Gemisch der Substituenten in Konzentrationen, die dem Kläranlagen-Ablaufwasser zeigte, dass dieses die Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Ciprofloxacin in ähnlicher Weise beeinflusst, wie es das Kläranlagen-Ablaufwasser tat. Bisphenol A zeigte in Anwesenheit des Substituentengemisches eine höhere Adsorptionskapazität als in Kläranlagen-Ablaufwasser. Aus diesen Ergebnissen ist zu schlussfolgern, dass die biogenen Wasserinhaltstoffe, hier repräsentiert durch Substituenten, einen maßgeblichen Einfluss auf die Adsorption sowohl von unpolaren als auch polaren Spurenschadstoffen besitzen. Für moderat unpolare Spurenstoffe müssen, neben den beobachteten Einflüssen der biogenen Wasserinhaltstoffe noch weitere Komponenten oder Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

### **Fazit**

Die durchgeführten Versuche im Labor- und Pilotmaßstab zeigten, dass die untersuchten Spurenschadstoffe per Adsorption an Pulveraktivkohle aus Kläranlagen-Ablaufwasser entfernt werden können. In der Kombination mit nachgeschalteter Nanofiltration trug die Filtration bei ausreichender Pulverkohledosierung nur noch passiv zur Entfernung der Spurenschadstoffe bei, indem sie die Aktivkohlepartikel zurückhielt, welche mit den Spurenschadstoffen beladen waren. Es ist also denkbar, dass das aufwendige Membranfiltrationsverfahren durch eine andere, weniger aufwendige Methode der Pulverkohleabtrennung ersetzt werden kann.

Für das untersuchte Kläranlagen-Ablaufwasser konnten Huminstoffe und Proteine sowie ihre Untereinheiten als dominierende biogene Wasserinhaltstoffe identifiziert werden. Diese biogenen Inhaltsstoffe besaßen neben den Kohlenhydraten einen Einfluss auf die Adsorption von Spurenschadstoffen in Kläranlagen-Ablaufwasser an Pulveraktivkohle. Dieser war je nach den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe unterschiedlich. Während das unpolare 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol mit einer Reduktion der Adsorptionskapazität auf die Anwesenheit von biogenen Inhaltsstoffen reagierte, konnten bei polaren oder geladenen Verbindungen (Bisphenol A und Ciprofloxacin) Adsorptionsvorgänge durch die Anwesenheit von biogenen Wasserinhaltstoffen verbessert werden. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass in Kläranlagen-Ablaufwasser keine Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten  $K_{OW}$  beziehungsweise  $K_{OC}$  und der Adsorptionskapazität an Pulveraktivkohle möglich war, obwohl dies für die untersuchten Spurenschadstoffe ohne Hintergrundmatrix beobachtet werden konnte. Daraus folgt, dass zur Beurteilung der Entfernungsraten von Spurenstoffen durch Adsorption nicht nur die Polarität herangezogen werden kann, sondern eine Berücksichtigung weiterer Stoffeigenschaften der einzelnen Substanzen notwendig ist. Die Analyse der Einflüsse der biogenen Wasserinhaltstoffe auf die Adsorption von Spurenschadstoffen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zeigte, dass vor allen Dingen polare und ionische Wechselwirkungen das Adsorptionsverhalten beeinflussen. Damit

weisen die durchgeführten Versuche nicht-hydrophoben Wechselwirkungen einen bedeutenden Einfluss auf die Entfernung von Spurenschadstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser zu.

## 4.2 Ausblick

Die Untersuchungen im Bezug auf die Einflussfaktoren der Hintergrundbelastung fokussierten sich in dieser Arbeit auf den Einfluss der dominierenden biogenen Wasserinhaltsstoffe. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass anorganische und andere organische Komponenten einen Einfluss auf die Adsorption haben können. Insbesondere die Anwesenheit von Metallionen mag, auch in Kombination mit organischen Molekülen, einen weiterführenden Einfluss auf die Adsorption ausüben. Deswegen ist es für ein vollständiges Bild notwendig, weitere Untersuchungen durchzuführen, die zum einen ein detailliertes Bild der in Kläranlagen-Ablaufwasser vorhandenen Inhaltsstoffe erstellen und zum anderen deren Einflussnahme auf Adsorptionskinetiken und -isothermen von Spurenschadstoffen darstellen. Des Weiteren stellen die für diese Arbeit ausgewählten Spurenschadstoffe nur einen Bruchteil der heute bekannten Spurenschadstoffe dar. Diese können sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von den Verwendeten unterscheiden, weswegen das Verhalten von einer größeren Anzahl von Spurenschadstoffen im Bezug auf ihre Entfernung aus Kläranlagen-Ablaufwasser ermittelt werden sollte.

Eine Verbesserung der Abwasserreinigung im Sinne des Umweltschutzes und zum Schutz der menschlichen Gesundheit ist weltweit eine Aufgabe, für die effiziente und kostengünstige und nachhaltige Verfahren entwickelt und eingesetzt werden müssen. Die zukünftigen Verfahren sollten deswegen ebenso nachhaltig arbeiten, wie es für die Wasserwirtschaft notwendig ist. Daher sollten in zukünftiger Forschung untersucht werden, wie die zur Adsorption eingesetzte Pulveraktivkohle regeneriert und wiederverwendet werden kann. Auch die Erforschung anderer, kostengünstiger Adsorbentien und weniger wartungsintensiver Abtrennungsverfahren könnte der Anwendung von Adsorption an Pulverkohle ein breiteres Anwendungsgebiet eröffnen.



## 5 Literatur

- Adamson, A. W. und A. P. Gast (1967). Physical Chemistry of Surfaces. New York, John Wiley & Sons Inc.
- Adler, A., T. Steger-Hartmann und W. Kalbfus (2001). "Vorkommen Natürlicher Und Synthetischer Östrogener Steroide in Wässern Des Süd- Und Mitteldeutschen Raumes." Acta hydrochim hydrobiol 29(4): 227-241.
- Al-Ahmad, A., F. D. Daschner und K. Kümmeler (1999). "Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 37(2): 158-163.
- Al-Halbouni, D. (2008). Role of Extracellular Polymeric Substances and Metals in Fouling of Membranes in the Wastewater Treatment. Institute for Hygiene and Environmetal Health. Aachen, RWTH University. PhD.
- Alexander, H. C., D. C. Dill, L. W. Smith, P. D. Guiney und P. Dorn (1988). "Bisphenol A: Acute Aquatic Toxicity." Environmental Toxicology and Chemistry 7(1): 19-26.
- Alonso, E., A. Santos, G. J. Solis und P. Riesco (2001). "On the Feasibility of Urban Wastewater Tertiary Treatment by Membranes: A Comparative Assessment." Desalination 141(1): 39-51.
- Andersen, H., H. Siegrist, B. Halling-Sorensen und T. A. Ternes (2003). "Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant." Environmental Science & Technology 37(18): 4021-4026.
- Andreozzi, R., M. Raffaele und P. Nicklas (2003). "Pharmaceuticals in Stp Effluents and Their Solar Photodegradation in Aquatic Environment." Chemosphere 50(10): 1319-1330.
- Aquarec (2006). Water Reuse System Management Manual Aquarec (Integrated Concepts for Reuse of Upgraded Wastewater). D. Bixio und T. Wintgens. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.
- Ariza, M. J., A. Cañas und J. Benavente (2000). "Electrical and Surface Chemical Characterizations of the Active Layer of Composite Polyamide/Poly sulphone Nanofiltration Commercial Membranes." Surface and Interface Analysis 30(1): 425-429.
- Auerbach, E. A., E. E. Seyfried und K. D. McMahon (2007). "Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge Wastewater Treatment Plants." Water Research 41(5): 1143-1151.
- Azizian, S. (2004). "Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis." Journal of Colloid and Interface Science 276(1): 47-52.
- Baquero, F., J.-L. Martínez und R. Cantón (2008). "Antibiotics and Antibiotic Resistance in Water Environments." Current Opinion in Biotechnology 19(3): 260-265.
- Barker, D. J. und D. C. Stuckey (1999). "A Review of Soluble Microbial Products (Smp) in Wastewater Treatment Systems." Water Research 33(14): 3063-3082.
- Batt, A. L., I. B. Bruce und D. S. Aga (2006). "Evaluating the Vulnerability of Surface Waters to Antibiotic Contamination from Varying Wastewater Treatment Plant Discharges." Environmental Pollution 142(2): 295-302.

- Bautista-Toledo, I., M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla und F. J. Vegas Fernandez (2005). "Bisphenol a Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry." Environmental Science & Technology 39(16): 6246-6250.
- Belfroid, A., M. van Velzen, B. van der Horst und D. Vethaak (2002). "Occurrence of Bisphenol a in Surface Water and Uptake in Fish: Evaluation of Field Measurements." Chemosphere 49(1): 97-103.
- Belfroid, A. C., A. Van der Horst, A. D. Vethaak, A. J. Schafer, G. B. J. Rijs, J. Wegener und W. P. Cofino (1999). "Analysis and Occurrence of Estrogenic Hormones and Their Glucuronides in Surface Water and Waste Water in the Netherlands." The Science of The Total Environment 225(1-2): 101-108.
- Bellona, C., J. E. Drewes, P. Xu und G. Amy (2004). "Factors Affecting the Rejection of Organic Solutes During Nf/Ro Treatment--a Literature Review." Water Research 38(12): 2795-2809.
- Bernazeau, F., V. Mandra, P. Charles, C. Anselme und J.-L. Bersillon (1996). "Pesticides Removal on Activated Carbon: Competitive Adsorption with Natural Organic Matter " Water Supply 14(2): 43-48.
- Biles, J. E., T. P. McNeal, T. H. Begley und H. C. Hollifield (1997). "Determination of Bisphenol-a in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids." Journal of Agricultural and Food Chemistry 45(9): 3541-3544.
- Bixio, D., C. Thoeye, J. De Koning, D. Joksimovic, D. Savic, T. Wintgens und T. Melin (2006). "Wastewater Reuse in Europe." Desalination Integrated Concepts in Water Recycling 187(1-3): 89-101.
- Bjelopavlic, M., G. Newcombe und R. Hayes (1999). "Adsorption of Nom onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution." Journal of Colloid and Interface Science 210(2): 271-280.
- Blanchard, G., M. Maunaye und G. Martin (1984). "Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites." Water Research 18(12): 1501-1507.
- Blondeau, R. (1986). "Comparison of Soil Humic and Fulvic Acids of Similar Molecular Weight." Organic Geochemistry 9(1): 47-50.
- Broeckmann, A., J. Busch, T. Wintgens und W. Marquardt (2006). "Modeling of Pore Blocking and Cake Layer Formation in Membrane Filtration for Wastewater Treatment." Desalination Selected paper from the 10th Aachen Membrane Colloquium 189(1-3): 97-109.
- Brown, K. H., I. R. Schultz und J. J. Nagler (2007). "Reduced Embryonic Survival in Rainbow Trout Resulting from Paternal Exposure to the Environmental Estrogen 17{Alpha}-Ethynodiol During Late Sexual Maturation." Reproduction 134(5): 659-666.
- Burridge, E. (2003). "Bisphenol A: Product Profile." European Chemistry News 14-20(17).
- Cabal, B., C. O. Ania, J. B. Parra und J. J. Pis (2009). "Kinetics of Naphthalene Adsorption on an Activated Carbon: Comparison between Aqueous and Organic Media." Chemosphere 76(4): 433-438.
- Caldwell, D. J., F. Mastrotocco, T. H. Hutchinson, R. Lange, D. Heijerick, C. Janssen, P. D. Anderson und J. P. Sumpter (2008). "Derivation of an Aquatic Predicted No-Effect Concentration for the Synthetic Hormone, 17{X3b1}-Ethinyl Estradiol." Environ. Sci. Technol.

- Carmosini, N. und L. S. Lee (2009). "Ciprofloxacin Sorption by Dissolved Organic Carbon from Reference and Bio-Waste Materials." *Chemosphere* 77(6): 813-820.
- Carter, M. C. und W. J. Weber (1994). "Modeling Adsorption of Tce by Activated Carbon Preloaded by Background Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.* 28(4): 614-623.
- Casani, S., M. Rouhani und S. Knöchel (2005). "A Discussion Paper on Challenges and Limitations to Water Reuse and Hygiene in the Food Industry." *Water Research* 39(6): 1134-1146.
- Chaudhary, D. S., S. Vigneswaran, V. Jegatheesan, H. H. Ngo, H. Moon, W. G. Shim und S. H. Kim (2003). "Granular Activated Carbon (Gac) Adsorption in Tertiary Wastewater Treatment: Experiments and Models." *Water Science & Technology* 47(1): 113-120.
- Chen, J., D. Zhu und C. Sun (2007). "Effect of Heavy Metals on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds to Wood Charcoal." *Environ. Sci. Technol.* 41(7): 2536-2541.
- Chen, J. P., S. Wu und K.-H. Chong (2003). "Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid for Enhancement of Copper Adsorption." *Carbon* 41(10): 1979-1986.
- Clara, M., B. Strenn, E. Saracevic und N. Kreuzinger (2004). "Adsorption of Bisphenol-a, 17[Beta]-Estradiol and 17[Alpha]-Ethinylestradiol to Sewage Sludge." *Chemosphere* 56(9): 843-851.
- Comerton, A. M., R. C. Andrews, D. M. Bagley und P. Yang (2007). "Membrane Adsorption of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceutically Active Compounds." *Journal of Membrane Science* 303(1-2): 267-277.
- Cooke, M. D. (1976). "Antibiotic Resistance in Coliform and Faecal Coliform Bacteria from Natural Waters and Effluents." *N.Z. Journal of Marine and Freshwater Research* 10(3): 391-397.
- Cookson, J. T. (1980). Physicochemical Changes of Substances by or within Carbon Adsorption Beds. *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase I*. I. H. Suffet und M. J. McGuire, Ann Arbor Scientific.
- Cordova-Kreylos, A. L. und K. M. Scow (2007). "Effects of Ciprofloxacin on Salt Marsh Sediment Microbial Communities." *ISME J* 1(7): 585-595.
- Coughlin, R. W. und F. S. Ezra (1968). "Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon." *Environmental Science & Technology* 2(4): 291-297.
- Crittenden, J., P. Luft, D. Hand, J. Oravitz, S. Loper und M. Ari (1986). "Correction. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria Using Ideal Adsorbed Solution Theory." *Environ. Sci. Technol.* 20(8): 840-840.
- Crittenden, J. C., P. Luft und D. W. Hand (1985). "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition." *Water Research* 19(12): 1537-1548.
- Dasgupta, P. (2001). Economic Value of Biodiversity, Overview. *Encyclopedia of Biodiversity*. A. L. Simon. New York, Elsevier: 291-304.
- De Wit, C. A., M. Alaee und D. C. G. Muir (2006). "Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in the Arctic." *Chemosphere* 64(2): 209-233.

- De Witte, B., J. Dewulf, K. Demeestere, M. De Ruyck und H. Van Langenhove (2007). "Critical Points in the Analysis of Ciprofloxacin by High-Performance Liquid Chromatography." Journal of Chromatography A 1140(1-2): 126-130.
- Ding, L., B. J. Marinas, L. C. Schideman, V. L. Snoeyink und Q. Li (2006). "Competitive Effects of Natural Organic Matter: Parametrization and Verification of the Three-Component Adsorption Model Compsorb." Environ. Sci. Technol. 40(1): 350-356.
- Dingfelder, S. F. (2004). "From Toilet to Tap." Monitor 35(8).
- Dorn, P. B., C.-S. Chou und J. J. Gentempo (1987). "Degradation of Bisphenol a in Natural Waters." Chemosphere 16(7): 1501-1507.
- Dorne, J., L. Skinner, G. Frampton, D. Spurgeon und A. Ragas (2007). "Human and Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals: Differences, Similarities, Lessons from Toxicology." Analytical and Bioanalytical Chemistry 387(4): 1259-1268.
- Dubois, M., K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers und F. Smith (1956). "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances." Analytical Chemistry 28(3): 350-356.
- Ebie, K., F. Li, Y. Azuma, A. Yuasa und T. Hagishita (2001). "Pore Distribution Effect of Activated Carbon in Adsorbing Organic Micropollutants from Natural Water." Water Research 35(1): 167-179.
- Edwards, P. J. und C. Abivardi (1998). "The Value of Biodiversity: Where Ecology and Economy Blend." Biological Conservation 83(3): 239-246.
- El-Khaiary, M. I. (2007). "Kinetics and Mechanism of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Nitric-Acid Treated Water-Hyacinth." Journal of Hazardous Materials 147(1-2): 28-36.
- EPA (1997). International Workshop on Endocrine Disruptors Report. Washington, Environmental Protection Agency.
- EPA (2009). Epi Suite V4.00. U. S. E. P. Agency. Washington DC, USA.
- EU-91/271/EWG (1991). Kommunalabwasserrichtlinie. L 135. E. Gemeinschaft. 91/271/EWG: 40-52.
- Faria, C., I. Vaz-Moreira, E. Serapicos, O. C. Nunes und C. M. Manaia (2009). "Antibiotic Resistance in Coagulase Negative Staphylococci Isolated from Wastewater and Drinking Water." Science of The Total Environment 407(12): 3876-3882.
- Flemming, H.-C., U. Szewzyk und T. Griebel (2001). "Biofilms: Investigative Methods & Applications." Journal of Hazardous Materials 81(1-2): 207-208.
- Freundlich, H. M. F. (1906). "Über Die Adsorption in Lösungen." Zeitschrift für Physikalische Chemie 57: 385-470.
- Froelund, B., T. Griebel und P. Nielsen (1995). "Enzymatic Activity in the Activated-Sludge Floc Matrix." Applied Microbiology and Biotechnology 43(4): 755-761.
- Fuerhacker, M., A. Durauer und A. Jungbauer (2001). "Adsorption Isotherms of 17[Beta]-Estradiol on Granular Activated Carbon (Gac)." Chemosphere 44(7): 1573-1579.

- Garric, J., B. Voilat, D. K. Nguyen, M. Bray, B. Migeon und A. Kosmala (1996). "Ecotoxicological and Chemical Characterization of Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents." Water Science and Technology 33(6): 83-91.
- Gibbs, J. W. (1906). The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. New York.
- Glad, T., P. Bernhardsen, K. Nielsen, L. Brusetti, M. Andersen, J. Aars und M. Sundset (2010). "Bacterial Diversity in Faeces from Polar Bear (*Ursus Maritimus*) in Arctic Svalbard." BMC Microbiology 10(1): 10.
- Golet, E. M., I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder und W. Giger (2003). "Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil." Environmental Science & Technology 37(15): 3243-3249.
- Gore, A. C., J. J. Heindel und R. T. Zoeller (2006). "Endocrine Disruption for Endocrinologists (and Others)." Endocrinology 147(6): s1-3.
- Grung, M., T. Källqvist, S. Sakshaug, S. Skurtveit und K. V. Thomas (2008). "Environmental Assessment of Norwegian Priority Pharmaceuticals Based on the Emea Guideline." Ecotoxicology and Environmental Safety 71(2): 328-340.
- Haghseresh, F. und G. Q. Lu (1998). "Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents." Energy & Fuels 12(6): 1100-1107.
- Halling-Sorensen, B., H.-C. H. Lutzhoft, H. R. Andersen und F. Ingerslev (2000). "Environmental Risk Assessment of Antibiotics: Comparison of Mecillinam, Trimethoprim and Ciprofloxacin." J. Antimicrob. Chemother. 46(suppl\_1): 53-58.
- Hansch, C., D. Hoekman, A. Leo, L. Zhang und P. Li (1995). "The Expanding Role of Quantitative Structure-Activity Relationships (Qsar) in Toxicology." Toxicology Letters 79(1-3): 45-53.
- Heberer, T. (2002). "Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water." Journal of Hydrology 266(3-4): 175-189.
- Hegemann, W., K. Busch, P. Spengler und J. W. Metzger (2002). "Einfluss Der Verfahrenstechnik Auf Die Eliminierung Ausgewählter Estrogene Und Xenoestrogenen in Kläranlagen - Ein Bmbf Verbundprojekt." Wasser - Abwasser - GWF 145(5): 422-428.
- Heimeier, R. A., B. Das, D. R. Buchholz und Y.-B. Shi (2009). "The Xenoestrogen Bisphenol a Inhibits Postembryonic Vertebrate Development by Antagonizing Gene Regulation by Thyroid Hormone." Endocrinology 150(6): 2964-2973.
- Heinemann, J. A., R. G. Ankenbauer und C. F. Amáíble-Cuevas (2000). "Do Antibiotics Maintain Antibiotic Resistance?" Drug Discovery Today 5(5): 195-204.
- Hirsch, R., T. Ternes, K. Haberer und K.-L. Kratz (1999). "Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment." The Science of The Total Environment 225(1-2): 109-118.
- Ho, Y.-S. (2006). "Review of Second-Order Models for Adsorption Systems." Journal of Hazardous Materials 136(3): 681-689.
- Ho, Y. S. und G. McKay (1999). "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes." Process Biochemistry 34(5): 451-465.
- Hochstrat, R. und T. Wintgens (2003). Report on Milestone M3.I, Draft of Wastewater Reuse Potential Estimation, Interim Report.

- Holford, I. C. R. (1982). "The Comparative Significance and Utility of the Freundlich and Langmuir Parameters for Characterizing Sorption and Plant Availability of Phosphate in Soils." Australian Journal of Soil Research 20(3): 233-242.
- Höll, K. (2002). Wasser - Nutzung Im Kreislauf Hygiene, Analyse Und Bewertung. Berlin, Walter de Gruyter.
- Hölzel (1980). Untersuchungen Zum Einfluß Des Porenvolumens Auf Die Sorption Organischer Wasserinhaltsstoffe, Univerität Karlsruhe.
- Hopkins, J. N. N. (2007). "The Cloaca Maxima and the Monumental Manipulation of Water in Archaic Rome." The Waters of Rome 4: 1-15.
- Howard, P. H. (1989). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data. Chelesa, MI, Lewis Publishers.
- Huber, S. A. und F. H. Frimmel (1992). "A New Method for the Characterization of Organic Carbon in Aquatic Systems." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 49(1): 49-57.
- Imhoff, K. (1906). Taschenbuch Der Stadtentwässerung. München, R. Oldenbourg.
- Inhoffen, H. H. und W. Hohlweg (1938). "Neue Per Os-Wirksame Weibliche Keimdrüsenhormondervate: 17-Aethinyl-Oestradiol Und Pregnen-in-on-3-Ol-17." Naturwissenschaften 26(6): 96-96.
- Janos, P. (2005). "Iron Humate as a Multifunctional Sorbent for Inorganic and Organic Pollutants." Environmental Chemistry 2(1): 31-34.
- Jarusutthirak, C. und G. Amy (2007). "Understanding Soluble Microbial Products (Smp) as a Component of Effluent Organic Matter (Efom)." Water Research 41(12): 2787-2793.
- Juanico, M. und A. Milstein (2004). "Semi-Intensive Treatment Plants for Wastewater Reuse in Irrigation." Water Science and Technology 50(2): 55-60.
- Kamiura, T., Y. Tajima und T. Nakahara (1997). "Determination of Bisphenol a in Air." Journal of Environmental Chemistry 7: 275-279.
- Kamizoulis, G. (2006). The New Draft Who Guidelines for Water Re-Use in Agriculture. Aquarec Workshop, Barcelona.
- Kazner, C., K. Lehnberg, L. Kovalova, T. Wintgens, T. Melin, J. Hollender und W. Dott (2008). "Removal of Endocrine Disruptors and Cytostatics from Effluent by Nanofiltration in Combination with Adsorption on Powdered Activated Carbon." Water Science and Technology 58(8): 1699-1706.
- Kim, S. und D. S. Aga (2007). "Potential Ecological and Human Health Impacts of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Wastewater Treatment Plants." Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews 10(8): 559-573.
- Kloas, W., I. Lutz und R. Einspanier (1999). "Amphibians as a Model to Study Endocrine Disruptors: II. Estrogenic Activity of Environmental Chemicals in Vitro and in Vivo." The Science of The Total Environment 225(1-2): 59-68.

- Kmetec, V., F. Kozjek und M. Veber (1999). "Chromatographic and Permeation Analysis of Ciprofloxacin Metal Complexes." International Journal of Pharmaceutics 176(2): 225-230.
- Knappe, D. R. U., Y. Matsui, V. L. Snoeyink, P. Roche, M. J. Prados und M.-M. Bourbigot (1998). "Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters." Environmental Science & Technology 32(11): 1694-1698.
- Knutzen, J. (1995). "Effects on Marine Organisms from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) and Other Constituents of Waste Water from Aluminium Smelters with Examples from Norway." Science of The Total Environment 163(1-3): 107-122.
- Koerner, W., U. Bolz, W. Sumuth, G. Hiller, W. Schuller, V. Hanf und H. Hagenmaier (2000). "Input/Output Balance of Estrogenic Active Compounds in a Major Municipal Sewage Plant in Germany." Chemosphere 40(9-11): 1131-1142.
- Kolpin, D. W., E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber und H. T. Buxton (2002). "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance." Environ. Sci. Technol. 36(6): 1202-1211.
- Kosky, P. G., J. M. Silva und E. A. Guggenheim (1991). "The Aqueous Phase in the Interfacial Synthesis of Polycarbonates .1. Ionic Equilibria and Experimental Solubilities in the Bpa-Naoh-H<sub>2</sub>O System." Industrial & Engineering Chemistry Research 30(3): 462-467.
- Lai, K. M., K. L. Johnson, M. D. Scrimshaw und J. N. Lester (2000). "Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems." Environmental Science & Technology 34(18): 3890-3894.
- Langmuir, I. (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum." Journal of the American Chemical Society 40(9): 1361-1403.
- Lay, J. P., A. Müller, L. Peichl, R. Lang und F. Korte (1987). "Effects of -Bhc (Lindane) on Zooplankton under Outdoor Conditions." Chemosphere 16(7): 1527-1538.
- Leenheer, J. A. und J. P. Croue (2003). "Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter." Environmental Science & Technology 37(1): 18A-26A.
- Lehninger, A. L., D. Nelson und M. Cox (1998). Prinzipien Der Biochemie. Berlin, Tschesche, Harald.
- Lin, C.-E., Y. Deng, Jr., W.-S. Liao, S.-W. Sun, W.-Y. Lin und C.-C. Chen (2004). "Electrophoretic Behavior and Pka Determination of Quinolones with a Piperazinyl Substituent by Capillary Zone Electrophoresis." Journal of Chromatography A 1051(1-2): 283-290.
- Lindberg, R. H., U. Olofsson, P. Rendahl, M. I. Johansson, M. Tysklind und B. A. V. Andersson (2005). "Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim During Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge." Environmental Science & Technology 40(3): 1042-1048.
- Lindholst, C., K. L. Pedersen und S. N. Pedersen (2000). "Estrogenic Response of Bisphenol a in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*)."Aquatic Toxicology 48(2-3): 87-94.
- Liu, G., J. Ma, X. Li und Q. Qin (2009). "Adsorption of Bisphenol a from Aqueous Solution onto Activated Carbons with Different Modification Treatments." Journal of Hazardous Materials 164(2-3): 1275-1280.

- Liu, J. und C. Qian (1995). "Hydrophobic Coefficients of S-Triazine and Phenylurea Herbicides." Chemosphere 31(8): 3951-3959.
- López-Ramírez, J. A., S. Sahuquillo, D. Sales und J. M. Quiroga (2003). "Pre-Treatment Optimisation Studies for Secondary Effluent Reclamation with Reverse Osmosis." Water Research 37(5): 1177-1184.
- Lowry, O. H., N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall (1951). "Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent." Journal of Biological Chemistry 193(1): 265-275.
- Lv, X., Q. Zhou, M. Song, G. Jiang und J. Shao (2007). "Vitellogenesis Responses of 17[Beta]-Estradiol and Bisphenol a in Male Chinese Loach (*Misgurnus anguillicaudatus*)."Environmental Toxicology and Pharmacology 24(2): 155-159.
- Ma, J. C. und D. A. Dougherty (1997). "The Cation-Π Interaction." Chemical Reviews 97(5): 1303-1324.
- Manka, J. und M. Rebhun (1982). "Organic Groups and Molecular Weight Distribution in Tertiary Effluents and Renovated Waters." Water Research 16(4): 399-403.
- Manka, J., M. Rebhun, A. Mandelbaum und A. Bortinger (1974). "Characterization of Organics in Secondary Effluents." Environmental Science & Technology 8(12): 1017-1020.
- Mara, D. D., G. P. Alabaster, H. W. Pearson und S. W. Mills (1992). Waste Stabilization Ponds: A Design Manual for Eastern Africa. Leeds, England, Lagoon Technology International.
- Mascal, M., A. Armstrong und M. D. Bartberger (2002). "Anion-Aromatic Bonding: A Case for Anion Recognition by Π-Acidic Rings." Journal of the American Chemical Society 124(22): 6274-6276.
- Matsui, Y., Y. Fukuda, T. Inoue und T. Matsushita (2003). "Effect of Natural Organic Matter on Powdered Activated Carbon Adsorption of Trace Contaminants: Characteristics and Mechanism of Competitive Adsorption." Water Research 37(18): 4413-4424.
- Matsui, Y., A. Yuasa und K. Ariga (2001). "Removal of a Synthetic Organic Chemical by Pac-Uf Systems--I: Theory and Modeling." Water Research 35(2): 455-463.
- Mattson, J. S., C. A. Smith, T. T. Jones, Gerchakosm und B. D. Epstein (1974). "Continuous Monitoring of Dissolved Organic-Matter by Uv-Visible Photometry" Limnology and Oceanography 19(3): 530-535.
- McCallum, E. A., H. Hyung, T. A. Do, C.-H. Huang und J.-H. Kim (2008). "Adsorption, Desorption, and Steady-State Removal of 17[Beta]-Estradiol by Nanofiltration Membranes." Journal of Membrane Science 319(1-2): 38-43.
- Meier, J., T. Melin und L. H. Eilers (2002). "Nanofiltration and Adsorption on Powdered Adsorbent as Process Combination for the Treatment of Severely Contaminated Waste Water." Desalination 146: 361-366.
- Melin, T. (1999). Vorlesungsskript Membranverfahren. RWTH-Aachen.
- Metcalfe, C. D., T. L. Metcalfe, Y. Kiparissis, B. G. Koenig, C. Khan, R. J. Hughes, T. R. Croley, R. E. March und T. Potter (2001). "Estrogenic Potency of Chemicals Detected in Sewage Treatment Plant Effluents as Determined by in Vivo Assays with Japanese Medaka (*Oryzias latipes*)."Environmental toxicology and chemistry 20(2): 297-308

- Meurer, R. (2000). Wasserbau Und Wasserwirtschaft in Deutschland. Vergangenheit Und Gegenwart. Wiesbaden, Vieweg+Teubner.
- Meylan, W. und P. H. Howard (1991). "Bond Contribution Method for Estimating Henry's Law Constants." Environmental Toxicology and Chemistry 10(10): 1283-1293.
- Meylan, W., P. H. Howard und R. S. Boethling (1992). "Molecular Topology/Fragment Contribution Method for Predicting Soil Sorption Coefficients." Environmental Science & Technology 26(8): 1560-1567.
- Mucke, D. (2004). Flöße Und Anzüchte - Historische Wasserversorgung Und Abwasserleitung in Freiberg. Freiberg, Stadt Freiberg.
- Muir, D., C. G., R. Wagemann, B. T. Hargrave, D. J. Thomas, D. B. Peakall und R. J. Norstrom (1992). "Arctic Marine Ecosystem Contamination." The Science of The Total Environment 122(1-2): 75-134.
- Myers, A. L. und J. M. Prausnitz (1965). "Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption." AIChE Journal 11(1): 121-127.
- Newcombe, G., M. Drikas, S. Assemi und R. Beckett (1997a). "Influence of Characterised Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption: I. Characterisation of Concentrated Reservoir Water." Water Research 31(5): 965-972.
- Newcombe, G., M. Drikas und R. Hayes (1997b). "Influence of Characterised Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption: II. Effect on Pore Volume Distribution and Adsorption of 2-Methylisoborneol." Water Research 31(5): 1065-1073.
- Nghiem, L. D., A. I. Schafer und M. Elimelech (2004). "Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms." Environmental Science & Technology 38(6): 1888-1896.
- Nghiem, L. D., A. I. Schafer und M. Elimelech (2005). "Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes." Environmental Science & Technology 39(19): 7698-7705.
- Nirel, P. M., P.-E. Pardo, J.-C. Landry und R. Revatier (1998). "Method for Edta Speciation Determination: Application to Sewage Treatment Plant Effluents." Water Research 32(12): 3615-3620.
- Nowara, A., J. Burhenne und M. Spiteller (1997). "Binding of Fluoroquinolone Carboxylic Acid Derivatives to Clay Minerals." Journal of Agricultural and Food Chemistry 45(4): 1459-1463.
- Nygård, T., E. Lie, N. Røv und E. Steinnes (2001). "Metal Dynamics in an Antarctic Food Chain." Marine Pollution Bulletin 42(7): 598-602.
- OECD (2003). Water - Performance and Challenges in the Oecd Countries. Environmental Performance Reviews Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Öffentliche Wasserversorgung Und Abwasserbeseitigung (2004). Fachserie 19 Umwelt. S. Bundesamt. Wiesbaden. R. 2.1.
- Örn, S., H. Holbech, T. H. Madsen, L. Norrgren und G. I. Petersen (2003). "Gonad Development and Vitellogenin Production in Zebrafish (*Danio Rerio*) Exposed to Ethinylestradiol and Methyltestosterone." Aquatic Toxicology 65(4): 397-411.

- Pascoe, D., K. Carroll, W. Karntanut und M. M. Watts (2002). "Toxicity of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol and Bisphenol a to the Freshwater Cnidarian *Hydra Vulgaris*." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 43(1): 56-63.
- Pathak, S. P., A. Gaur und J. W. Bhattacherjee (1993). "Distribution and Antibiotic Resistance among Aerobic Heterotrophic Bacteria from Rivers in Relation to Pollution." Journal of Environmental Science and Health , Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology 28(1): 73 - 87.
- Paumann, R. und S. Vetter (2003). Hormonwirksame Stoffe in Österreiches Gewässern – Ein Risiko? Wien, Österreich, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Pelekani, C. und V. L. Snoeyink (1999). "Competitive Adsorption in Natural Water: Role of Activated Carbon Pore Size." Water Research 33(5): 1209-1219.
- Peterson, G. L. (1979). "Review of the Folin Phenol Protein Quantitation Method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall." Analytical Biochemistry 100(2): 201-220.
- Petrovic, M., S. Gonzalez und D. Barceló (2003). "Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water." TrAC Trends in Analytical Chemistry 22(10): 685-696.
- Plazinski, W. und W. Rudzinski (2009a). "Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces Controlled by Intraparticle Diffusion: A Theoretical Analysis." The Journal of Physical Chemistry 113(28): 12495-12501.
- Plazinski, W., W. Rudzinski und A. Plazinska (2009b). "Theoretical Models of Sorption Kinetics Including a Surface Reaction Mechanism: A Review." Advances in Colloid and Interface Science 152(1-2): 2-13.
- Poerschmann, J., T. Gorecki und F.-D. Kopinke (2000). "Sorption of Very Hydrophobic Organic Compounds onto Poly(Dimethylsiloxane) and Dissolved Humic Organic Matter. 1. Adsorption or Partitioning of Vhoc on Pdms-Coated Solid-Phase Microextraction Fibers a Never-Ending Story?" Environmental Science & Technology 34(17): 3824-3830.
- Qi, S., L. Schideman, B. J. Marinas, V. L. Snoeyink und C. Campos (2007). "Simplification of the Iast for Activated Carbon Adsorption of Trace Organic Compounds from Natural Water." Water Research 41(2): 440-448.
- Qi, S. Y. (2009). "Predicting Minimum Carbon Usage for Pac Adsorption of Trace Organic Contaminants from Natural Water." Journal of Environmental Engineering-Asce 135(11): 1199-1205.
- Quinlivan, P. A., L. Li und D. R. U. Knappe (2005). "Effects of Activated Carbon Characteristics on the Simultaneous Adsorption of Aqueous Organic Micropollutants and Natural Organic Matter." Water Research 39(8): 1663-1673.
- Radjenovic, J., M. Petrovic und D. Barceló (2009). "Fate and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater and Sewage Sludge of the Conventional Activated Sludge (Cas) and Advanced Membrane Bioreactor (Mbr) Treatment." Water Research 43(3): 831-841.
- Radke, C. J. und J. M. Prausnitz (1972). "Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions." AIChE Journal 18(4): 761-768.
- Radovic, L. R., C. Moreno-Castilla und J. Rivera-Utrilla (2001). "Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions." Chemistry and Physics of Carbon 27: 227-405.

- Rao, B. H. und S. R. Asolekar (2001). "Qsar Models to Predict Effect of Ionic Strength on Sorption of Chlorinated Benzenes and Phenols at Sediment-Water Interface." Water Research 35(14): 3391-3401.
- Rav-Acha, C. und M. Rebhun (1992). "Binding of Organic Solutes to Dissolved Humic Substances and Its Effects on Adsorption and Transport in the Aquatic Environment." Water Research 26(12): 1645-1654.
- Rebhun, M. und J. Manka (1981). "Organic Micropollution Indices of Effluents and Renovated Waters." Water Research 15(7): 789-801.
- Reif, R., A. Besancon, K. L. Corre, B. Jefferson, J. M. Lema und F. Omil (2009). Comparison of Ppcps Removal on a Parallel-Operated Mbr and as System and Evaluation of Effluent Post-Treatment on Vertical Flow Reed Beds. XENOWAC, Zypern.
- Ren, X., Y. J. Lee, H. J. Han und I. S. Kim (2008). "Effect of Tris-(2-Chloroethyl)-Phosphate (Tcep) at Environmental Concentration on the Levels of Cell Cycle Regulatory Protein Expression in Primary Cultured Rabbit Renal Proximal Tubule Cells." Chemosphere 74(1): 84-88.
- Richardson, S. D. und T. A. Ternes (2005). "Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues." Analytical Chemistry 77(12): 3807-3838.
- Rote Liste (2008). Rote Liste - Arzneimittelverzeichnis für Deutschland (einschließlich EU-Zulassungen und bestimmter Medizinprodukte). Rote Liste Service GmbH.
- Rudzinski, W. und T. Panczyk (2002). "Remarks on the Current State of Adsorption Kinetic Theories for Heterogeneous Solid Surfaces: A Comparison of the Art and the Srt Approaches." Langmuir 18(2): 439-449.
- Rudzinski, W. und W. Plazinski (2009). "On the Applicability of the Pseudo-Second Order Equation To represent the Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A theoretical Analysis Based on the Statistical Rate Theory." Adsorption 15(2): 181-192.
- Salgot, M., E. Huertas, S. Weber, W. Dott und J. Hollender (2006). "Wastewater Reuse and Risk: Definition of Key Objectives." Desalination Integrated Concepts in Water Recycling 187(1-3): 29-40.
- Schafers, C., M. Teigeler, A. Wenzel, G. Maack, M. Fenske und H. Segner (2007). "Concentration- and Time-Dependent Effects of the Synthetic Estrogen, 17 Alpha-Ethinylestradiol, on Reproductive Capabilities of the Zebrafish, Danio Rerio." Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues 70(9-10): 768-779.
- Schouten, N., L. G. J. van der Ham, G.-J. W. Euverink und A. B. de Haan (2007). "Selection and Evaluation of Adsorbents for the Removal of Anionic Surfactants from Laundry Rinsing Water." Water Research 41(18): 4233-4241.
- Schwarzenbach, R. P., B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten und B. Wehrli (2006). "The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems." Science 313(5790): 1072-1077.
- Sharpe, R. M. und N. E. Skakkebaek (1993). "Are Oestrogens Involved in Falling Sperm Counts and Disorders of the Male Reproductive Tract?" The Lancet 341(8857): 1392-1396.

- Shon, H. K., S. Vigneswaran, I. S. Kim, J. Cho und H. H. Ngo (2006). "Fouling of Ultrafiltration Membrane by Effluent Organic Matter: A Detailed Characterization Using Different Organic Fractions in Wastewater." Journal of Membrane Science 278(1-2): 232-238.
- Sips, R. (1948). "On the Structure of a Catalyst Surface." The Journal of Chemical Physics 16(5): 490-495.
- Site, A. D. (2001). "Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review." Journal of Physical and Chemical Reference Data 30(1): 187-439.
- Skopp, J. (2009). "Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics." Journal of Chemical Education 86(11): 1341-1343.
- Snyder, S. A., E. C. Wert, D. J. Rexing, R. E. Zegers und D. D. Drury (2006). "Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater." Ozone: Science & Engineering 28(6): 445 - 460.
- Sontheimer, H., B. Frick, J. Fettig, G. Höner, C. Hubele und G. Zimmer (1985). Adsorptionsverfahren Zur Wasserreinigung. Karlsruhe, DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Spengler, P., W. Körner und J. W. Metzger (1999). "Schwer Abbaubare Substanzen Mit Östrogenartiger Wirkung Im Abwasser Von Kommunalen Und Industriellen Kläranlagenabläufen." Vom Wasser 93: 141-157
- Sposito, G. (1980). "Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils." Soil Science Society of America Journal 44(3): 652-654.
- Stalter, D., A. Magdeburg, M. Weil, T. Knacker und J. Oehlmann (2010). "Toxication or Detoxication? In Vivo Toxicity Assessment of Ozonation as Advanced Wastewater Treatment with the Rainbow Trout." Water Research 44(2): 439-448.
- Stein, S. E. und R. L. Brown (1994). "Estimation of Normal Boiling Points from Group Contributions." Journal of Chemical Information and Computer Sciences 34(3): 581-587.
- Stelzer, W., E. Ziegert und E. Schneider (1985). "The Occurrence of Antibiotic-Resistant Klebsiellae in Wastewater." Zentralblatt der Mikrobiologie 140(4): 283-291.
- Stuart, M. A. C., G. J. Fleer, J. Lyklema, W. Norde und J. M. H. M. Scheutjens (1991). "Adsorption of Ions, Polyelectrolytes and Proteins." Advances in Colloid and Interface Science 34: 477-535.
- Swaim, P., A. Royce, T. Smith, T. Maloney, D. Ehlen und B. Carter (2008). "Effectiveness of Uv Advanced Oxidation for Destruction of Micro-Pollutants." Ozone-Science & Engineering 30(1): 34-42.
- Takacsnovak, K., M. Jozan und G. Szasz (1995). "Lipophilicity of Amphoteric Molecules Expressed by the True Partition-Coefficient." International Journal of Pharmaceutics 113(1): 47-55.
- Tanabe, S., H. Iwata und R. Tatsukawa (1994). "Global Contamination by Persistent Organochlorines and Their Ecotoxicological Impact on Marine Mammals." Science of The Total Environment 154(2-3): 163-177.
- Tang, C. und V. Chen (2002). "Nanofiltration of Textile Wastewater for Water Reuse." Desalination 143(1): 11-20.

- Ternes, T. (2007). "The Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment: A New Challenge for Water Management." Water Science & Technology 55(12): 327-332.
- Ternes, T. A., J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann und B. Teiser (2003). "Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater?" Water Research 37(8): 1976-1982.
- Ternes, T. A., M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R. D. Wilken und M. Servos (1999). "Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants -- I. Investigations in Germany, Canada and Brazil." The Science of The Total Environment 225(1-2): 81-90.
- Thienemann, A. F. (1911). "Die Verschmutzung Der Ruhr Im Sommer 1911." Zeitschrift für Fischerei und deren Hilfswissenschaften 16: 55-86.
- Thomas, K. V., C. Dye, M. Schlabach und K. H. Langford (2007). "Source to Sink Tracking of Selected Human Pharmaceuticals from Two Oslo City Hospitals and a Wastewater Treatment Works." Journal of Environmental Monitoring 9: 1410-1418.
- To, P. C., B. J. Marinas, V. L. Snoeyink und W. J. Ng (2008). "Effect of Strongly Competing Background Compounds on the Kinetics of Trace Organic Contaminant Desorption from Activated Carbon." Environmental Science & Technology 42(7): 2606-2611.
- Vairavamoorthy, K., S. D. Gorantiwar und A. Pathirana (2008). "Managing Urban Water Supplies in Developing Countries - Climate Change and Water Scarcity Scenarios." Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 33(5): 330-339.
- Vethaak, A. D., J. Lahr, S. M. Schrap, A. C. Belfroid, G. B. J. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A. S. Bulder, G. C. M. Grinwis, R. V. Kuiper, J. Legler, T. A. J. Murk, W. Peijnenburg, H. J. M. Verhaar und P. de Voogt (2005). "An Integrated Assessment of Estrogenic Contamination and Biological Effects in the Aquatic Environment of the Netherlands." Chemosphere 59(4): 511-524.
- Vinken, R., A. Schäffer und R. Ji (2005). "Abiotic Association of Soil-Borne Monomeric Phenols with Humic Acids." Organic Geochemistry 36(4): 583-593.
- vom Saal, F. S. und W. V. Welshons (2006). "Large Effects from Small Exposures. II. The Importance of Positive Controls in Low-Dose Research on Bisphenol A." Environmental Research 100(1): 50-76.
- Wallis, S. C., B. G. Charles, L. R. Gahan, L. J. Fillipich, M. G. Bredhauer und P. A. Duckworth (1999). "Interaction of Norfloxacin with Divalent and Trivalent Pharmaceutical Cations." Journal of Pharmaceutical Sciences 85: 803-809.
- Wang, G.-S. und K. T. Alben (1998). "Effect of Preadsorbed Background Organic Matter on Granular Activated Carbon Adsorption of Atrazine." The Science of The Total Environment 224(1-3): 221-226.
- Watkinson, A. J., E. J. Murby und S. D. Costanzo (2007). "Removal of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling." Water Research 41(18): 4164-4176.
- Webb, S., T. Ternes, M. Gibert und K. Olejniczak (2003). "Indirect Human Exposure to Pharmaceuticals Via Drinking Water." Toxicology Letters 142(3): 157-167.

- Weber, S. (2004). Elimination Von Natürlichen Und Synthetischen Steroidhormonen Im Abwasserreinigungsprozess. Institut für Hygiene und Umweltmedizin Aachen, RWTH Aachen University. Doktor.
- Weber, W. J. und J. C. Morris (1963). "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." J. Sanit. Eng. Div. ASCE 89: 31–60.
- Weber, W. J. und B. M. V. Vliet (1981). "Synthetic Adsorbents and Activated Carbon for Water Treatment: Statistical Analysis and Interpretations." Journal American Water Works Association 73(8): 426-431.
- Welshons, W. V., Kristina A. Thayer, Barbara M. Judy, Julia A. Taylor, Edward M. Curran, and Frederick S. vom Saal (2003). "Large Effects from Small Exposures. I. Mechanisms for Endocrine-Disrupting Chemicals with Estrogenic Activity." Environmental Health Perspectives 111(8): 994-1006.
- Welshons, W. V., S. C. Nagel und F. S. vom Saal (2006). "Large Effects from Small Exposures. III. Endocrine Mechanisms Mediating Effects of Bisphenol a at Levels of Human Exposure." Endocrinology 147(6): s56-69.
- Wenzel, A., T. Kühler, K. Henschel, W. Schnaak, M. Diedrich und J. Müller (1998). Konzentrationen Östrogen Wirkender Substanzen in Umweltmedien (Concentration of Estrogenic Active Substances in the Environment). Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit. Schmallenberg, IUCT.
- Wilson, N. K., J. C. Chuang, M. K. Morgan, R. A. Lordo und L. S. Sheldon (2007). "An Observational Study of the Potential Exposures of Preschool Children to Pentachlorophenol, Bisphenol-a, and Nonylphenol at Home and Daycare." Environmental Research 103(1): 9-20.
- Wintgens, T., T. Melin, A. Schafer, S. Khan, M. Muston, D. Bixio und C. Thoeye (2005). "The Role of Membrane Processes in Municipal Wastewater Reclamation and Reuse." Desalination 178(1-3): 1-11.
- Xu, P., J. Drewes, ouml, E. rg, C. Bellona, G. Amy, T.-U. Kim, M. Adam und T. Heberer (2005). "Rejection of Emerging Organic Micropollutants in Nanofiltration-Reverse Osmosis Membrane Applications." Water Environment Research 77: 40-48.
- Xu, P., J. E. Drewes, T.-U. Kim, C. Bellona und G. Amy (2006). "Effect of Membrane Fouling on Transport of Organic Contaminants in NF/Ro Membrane Applications." Journal of Membrane Science 279(1-2): 165-175.
- Yalkowsky, S. H. und R. M. Dannenfelser (1990). Aquasol Database of Aqueous Solubility. Tucson, Arizona, University of Arizona, College of Pharmacy.
- Yamamoto, H., H. M. Liljestrand, Y. Shimizu und M. Morita (2003). "Effects of Physical-Chemical Characteristics on the Sorption of Selected Endocrine Disruptors by Dissolved Organic Matter Surrogates." Environ. Sci. Technol. 37(12): 2646-2657.
- Yang, C.-h. (1998). "Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation." Journal of Colloid and Interface Science 208(2): 379-387.
- Yoon, Y., P. Westerhoff, S. A. Snyder und M. Esparza (2003). "HPLC-Fluorescence Detection and Adsorption of Bisphenol a, 17[Beta]-Estradiol, and 17[Alpha]-Ethynodiol Estradiol on Powdered Activated Carbon." Water Research 37(14): 3530-3537.

- Yoon, Y., P. Westerhoff, S. A. Snyder und E. C. Wert (2006). "Nanofiltration and Ultrafiltration of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products." Journal of Membrane Science 270(1-2): 88-100.
- Yoon, Y., P. Westerhoff, S. A. Snyder, E. C. Wert und J. Yoon (2007). "Removal of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes." Desalination 202(1-3): 16-23.
- Zwiener, C. und F. H. Frimmel (2000). "Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water." Water Research 34(6): 1881-1885.



## 6 Abkürzungsverzeichnis

AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
B	Konstante der Grenzschichtdicke des Modells der intrapartikulären Diffusion
BSA	Bovines Serum-Albumin
BSB <sub>5</sub>	Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
c	Restkonzentration
CAS	Chemical Abstracts Service
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Da	Dalton
DAD	Diode array detector, Diodenarraydetektor
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DNA	Deoxyribonucleic acid, Desoxyribonukleinsäure
DOC	Dissolved organic carbon, Gelöster organischer Kohlestoff
EBC	Equivalent background compound, Zusammenfassung der organischen Hintergrundbelastung zu einer Komponente
EC <sub>50</sub>	Half maximal effective concentration, mittlere effektive Konzentration
EDC(s)	Endokrine disrupting compound(s), Endokrin wirksame Substanz(en)
EfOM	Effluent organic matter, organischer Anteil des Kläranlagenablaufs
ELSD	Evaporative light scattering detector, Lichtstreuendetektor
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
HPLC	High performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie
HOK	Herdofenkoks
IAST	Ideal adsorbed solution theory, Theorie der ideal adsorbierten Lösung
IC <sub>50</sub>	Half maximal inhibitory concentration, mittlere inhibitorische Konzentration
IHSS	International Humic Substance Society
K	Freundlich-Konstante
K <sub>L</sub>	Langmuir-Konstante

(log) K <sub>ow</sub>	(Logarithmischer) Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser
(log) K <sub>OC</sub>	(Logarithmischer) Verteilungskoeffizient Organischer Kohlenstoff/Wasser
k <sub>2</sub>	Geschwindigkeitskonstante (Modell der pseudo zweiten Ordnung)
k <sub>ext</sub>	Anfängliche Adsorptionsrate
k <sub>int</sub>	Geschwindigkeitskonstante des Modells der intrapartikulären Diffusion
KBE	Koloniebildende Einheiten
LC <sub>50</sub>	Half maximal lethal concentration, mittlere letale Konzentration
MEC	Measured Environmental Concentration, gemessene Umweltkonzentration
n <sup>-1</sup>	Freundlich-Exponent
NDMA	N-Nitrosodimethylamin
NOEC	No Observed Effect Concentration, (Schadstoff-)Konzentration, bei deren Anwesenheit keine Auswirkungen auf die Umwelt beobachtet werden
PAK	Pulveraktivkohle
PES	Polyethersulfon
POPs	Persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe
PEC	Predicted Environmental Concentration, vorhergesagte Umweltkonzentration
PNEC	Predicted no effect concentration, (Schadstoff-)Konzentration, die voraussichtlich keine Auswirkungen auf die Umwelt besitzt
q	Beladung
q <sub>e</sub>	Equilibriumsbeladung
q <sub>m</sub>	Maximale Beladung nach Langmuir
q <sub>t</sub>	Beladung zum Zeitpunkt t
R <sup>2</sup>	Quadratischer Korrelationskoeffizient
SPE	Solid phase extraction, Festphasen-Extraktion
t	Verstrichene Zeit
t <sub>1/2</sub>	Halbwertszeit
TOC	Total organic carbon, Gesamter organischer Kohlestoff
UPM	Umdrehungen pro Minute
UV-	Ultraviolet-
WHO	World Health Organization, Weltgesundheitsorganisation

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1-1:	Überreste eines Abwasserkanals im Ruinenfeld von Ugarit in Syrien aus dem 2. Jahrtausend vor Christus. Der Kanal besaß bereits Decksteine und führte unter bebautem Gebiet hindurch.	1
Abbildung 1.1-2:	Schema einer Kläranlage mit mechanischer, biologischer und chemischer Reinigung. A: Rechen und Sieb, B: Primär sedimentation, C: vorgesetzte Denitrifikation, D: Nitrifikation, E: Sekundär sedimentation	3
Abbildung 1.2-1:	Massenströme von 17a in einer Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe. Die Abbildung basiert auf (Adler <i>et al.</i> , 2001; Andersen <i>et al.</i> , 2003)	10
Abbildung 2.1-1:	Strukturformel von Bisphenol A	25
Abbildung 2.1-2:	Strukturformel von 17a-Ethinylestradiol	26
Abbildung 2.1-3:	Strukturformel von Ciprofloxacin	26
Abbildung 2.4-1:	Fließbild der Pilotanlage. Die Abbildung wurde von Dipl.-Ing. C. Kazner zur Verfügung gestellt.	35
Abbildung 3.1-1:	Prozentuale Verteilung von Bisphenol A bzw. 17a-Ethinylestradiol in den Massenströmen der Pilotanlage nach 24 stündiger, 9 tägiger und 13 tägiger Dosierung in den Zulaufstrom (Kazner <i>et al.</i> , 2008). Als Verlust ist derjenige Prozentsatz der im Zulauf vorhandenen Spurenstoffmenge bezeichnet, der weder in Konzentrat noch Permeat wiedergefunden wurde.	39
Abbildung 3.1-2:	Freundlich-Isothermen von 17a-Ethinylestradiol und Bisphenol A in Kläranlagen-Ablauwasser unter Einsatz zweier verschiedener Pulverkohlen. BPA: Bisphenol A, EE2: 17a-Ethinylestradiol, HOK: Herdofenkoks	40
Abbildung 3.1-3:	Prozentuale Rückhalte A durch die Pilotanlage bei direkter Nanofiltration (0 mg/l Pulverkohle) und bei Dosierung unterschiedlicher Konzentrationen von Herdofenkoks für Bisphenol A (linke Seite) und 17a-Ethinylestradiol (rechte Seite). Fehlerbalken geben ggf. die Unterschiede der zwei durchgeföhrten Probenannahmen an.	41
Abbildung 3.1-4:	Prozentuale Rückhalte A durch die Pilotanlage bei direkter Nanofiltration (0 mg/l Pulveraktivkohle) und bei Dosierung unterschiedlicher Konzentrationen von Norit SAE Super für Bisphenol A (linke Seite) und 17a-Ethinylestradiol (rechte Seite). Fehlerbalken geben die Unterschiede der zwei durchgeföhrten Probenannahmen an.	42
Abbildung 3.2-1:	Konzentrationen von Bisphenol A und 17a-Ethinylestradiol vor und nach Filtration mittels Glasfaserfilter (GF/F, Whatman) und PES/Polykarbonat-Filter (Acrodisc 0,45µm, Pall), n=3.	47
Abbildung 3.2-2:	Abtrennung der Pulverkohle. Dargestellt ist die Filtration (links) bzw. Zentrifugation (rechts) einer Kohlesuspension mit 500 mg/l. Die Filtrate wurden mittels TOC-Messung auf ihren Gehalt an Gesamtkohlenstoff analysiert. n=3. PES: Polyethersulfon-membranfilter, GF: Glasfaserfilter, TC: Gesamtkohlenstoff	47
Abbildung 3.2-3:	Auftragung der Adsorptionsisothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablauwasser nach Freundlich und Langmuir.	49
Abbildung 3.3-1:	Beladung des Adsorbens (Norit SAE Super, 5 mg/l) mit Bisphenol A, 17a-Ethinylestradiol bzw. Ciprofloxacin gegenüber der Zeit. Der Fehlerbalken gibt die Differenzen zwischen den durchgeföhrten Parallelversuchen an.	51
Abbildung 3.3-2:	Auftragung der Beladung des Adsorbents (Norit SAE Super, 5 mg/l) mit Bisphenol A, bzw. 17a-Ethinylestradiol gegenüber der Wurzel der Zeit. Mit I., II., und III. sind die unterschiedlichen linear verlaufenden Teile gekennzeichnet. Der Fehlerbalken gibt die Differenzen zwischen den durchgeföhrten Parallelversuchen an.	54
Abbildung 3.3-3:	Adsorptionsisothermen der der Adsorptive 17a-Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer und in Kläranlagen-Ablauwasser	57
Abbildung 3.3-4:	Korrelation zwischen den Absorptionskapazitäten der Pulveraktivkohle (SAE Super) für Ciprofloxacin, Bisphenol A und 17a-Ethinylestradiol und den K <sub>ow</sub> -Werten (schwarz dargestellt) sowie den K <sub>oc</sub> -Werten (rot dargestellt). Linke Seite: Adsorption in 5 mM Phosphatpuffer, rechte Seite: Adsorption in Kläranlagen-Effluent	58

Abbildung 3.4-1: Auftrennung von Kläranlagen-Ablaufwasser, Huminsäure, Albumin, Caseinhydrolysat, und Dextranen als Größenstandards mittels Gelpermeationschromatographie. Große Moleküle eluieren zuerst. Die Detektion erfolgte mit UV-Adsorption, beziehungsweise für die Größenstandards im untersten Graph mittels ELS Detektor.....	63
Abbildung 3.4-2: UV-Adsorptionsspektren der Molekülgrößenverteilungen von Effluent, Huminsäure, Albumin und Caseinhydrolysat. Als Größenvergleich sind mittels ELS-Detektor analysierte Dextrane im untersten Teil Abbildung dargestellt. Die UV-Spektren wurden im Bereich von 190 nm bis 400 nm aufgezeichnet. ....	64
Abbildung 3.4-3: Adsorptionsisothermen von Caseinhydrolysat, Albumin, Huminsäure und des gelösten Kohlestoff des Effluents an SAE Super Pulverkohle. Restkonzentrationen der Einzelsubstanzen wurden über den DOC-Gehalt bestimmt.....	66
Abbildung 3.5-1: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Albumin beziehungsweise 5 mg/l Caseinhydrolysat .....	69
Abbildung 3.5-2: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L).....	70
Abbildung 3.5-3: Freundlich-Isothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L)....	71
Abbildung 3.5-4: Freundlich-Isothermen von Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von Huminsäure (links, 1 mg/l bzw. 27 mg/L) und Fulvinsäure (rechts, 1 mg/l bzw. 5 mg/L)....	72
Abbildung 3.5-5: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Dextran mit 148 kDa beziehungsweise 5 mg/l Dextran 342 Da.....	74
Abbildung 3.5-6: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer bei unterschiedlichen pH-Werten. ....	76
Abbildung 3.5-7: Freundlich-Koeffizienten und -exponenten von Isothermen von Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer bei verschiedenen pH-Werten. ....	77
Abbildung 3.5-8: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM, 50 mM und 100 mM Phosphatpuffer.....	78
Abbildung 3.5-9: Freundlich-Isothermen von $17\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A in 5 mM Phosphatpuffer, in einem Gemisch aus den Substituenten und Kläranlagen-Ablaufwasser. ....	80

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1-1:	Gesetzlich vorgeschriebene maximale Ablaufkonzentrationen bzw. minimale Entfernungsraten kommunaler Kläranlagen. BSBs; Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; EW: Einwohnerwert. Angaben gemäß Kommunalabwasserrichtlinie (EU-91/271/EWG, 1991).....	4
Tabelle 1.1-2:	Qualitätsstufen für unterschiedliche Anwendungen von aufbereitetem Abwasser. Es sind auszugsweise Ergebnisse des Aquarec-Projekts dargestellt (Aquarec, 2006). n. vorh.: nicht vorhanden; - nicht genannt; <sup>1</sup> Gesamtpestizidgehalt; <sup>2</sup> Endokrin wirksame Substanzen (E-Screen); <sup>3</sup> Gehalt der einzelnen Substanzen; <sup>4</sup> Gesamtchromgehalt; <sup>5</sup> Pro Einzelsubstanz.....	6
Tabelle 1.2-1:	In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie die zitierte Literatur.....	11
Tabelle 1.2-2:	In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an Bisphenol A sowie die zitierte Literatur.....	12
Tabelle 1.2-3:	In Kläranlagen-Ablaufwasser gemessene Konzentrationen an Ciprofloxacin sowie die zitierte Literatur.....	13
Tabelle 1.2-4:	Überblick über typische Membranfiltrationsverfahren, ihr Rückhaltevermögen und die benötigten Drücke (Melin, 1999).....	14
Tabelle 2.1-1:	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Bisphenol A. *Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben .....	25
Tabelle 2.1-2:	Physikalisch-chemische Eigenschaften von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. *Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben .....	26
Tabelle 2.1-3:	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Ciprofloxacin. *Mit EPI Suite v4.00 (EPA, 2009) berechnete Werte, in deren Fällen die Quellen die zugrundeliegenden Methoden beschreiben .....	27
Tabelle 2.1-4:	Substanzen und Substanzgemische, die als Substituenten für biogene Inhaltsstoffe verwendet wurden .....	27
Tabelle 2.1-5:	Eigenschaften der verwendeten Pulverkohlen. Angaben aus: <sup>(1)</sup> (Kazner <i>et al.</i> , 2008), <sup>(2)</sup> (Schouten <i>et al.</i> , 2007), <sup>(3)</sup> nach Aussage von RWE Power, n.b.: nicht bekannt.....	27
Tabelle 2.2-1:	HPLC-FLD Methode für die Quantifizierung von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol....	28
Tabelle 2.2-2:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in der HPLC-FLD Analytik .....	28
Tabelle 2.2-3:	Parameter der Festphasenextraktion (SPE) für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. ....	29
Tabelle 2.2-4:	MS/MS Parameter für die Analyse von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A .....	29
Tabelle 2.2-5:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in der HPLC-MS/MS Analytik in Kläranlagen-Ablaufwasser .....	30
Tabelle 2.2-6:	UPLC-MS/MS Methode für die Quantifizierung von Ciprofloxacin.....	30
Tabelle 2.2-7:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für Ciprofloxacin mittels UPLC-MS/MS Analytik.....	30
Tabelle 2.2-8:	Materiale und Parameter der GPC-Analytik .....	31
Tabelle 2.2-9:	Messparameter der Analyse auf organischen Kohlenstoff.....	31
Tabelle 2.2-10:	Reagenzien zur Bestimmung von Protein- und Huminstoffkonzentrationen.....	32
Tabelle 2.3-1:	Parameter der Versuche zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption mit 100 ml und 10 ml Volumen .....	33
Tabelle 2.3-2:	Parameter der Adsorptionsversuche zur Bestimmung der Isothermen mit 100 ml und 10 ml Volumen .....	34
Tabelle 2.4-1:	Betriebsparameter und Materialien der Pilotanlage. HOK: Herdofenkoks; SAE: Norit SAE Super Aktivkohle.....	36
Tabelle 3.1-1:	Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol nach 24 stündiger, 9 tägiger und 13 tägiger Dosierung der Spuren schadstoffe in den Zulaufstrom der Pilotanlage.....	38

Tabelle 3.1-2:	Degradation von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Kläranlagen-Ablaufwasser bei 20°C in 24 Stunden. Die angegebenen Werte zeigen die prozentuale Wiederfindungsrate der dosierten Stoffmenge.....	39
Tabelle 3.1-3:	Adsorbierte Mengen an 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol und Bisphenol A an verschiedene Membranmaterialien: Polyamid (DOW Filmtec NF270) und Polyethersulfon (Norit X-Flow CAP-UV). In Klammern sind die prozentualen Entfernungsraten angegeben.....	39
Tabelle 3.1-4:	Parameter der Freundlich-Isothermen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super und Herdofenkoks in Kläranlagen-Ablaufwasser.....	40
Tabelle 3.1-5:	Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bei unterschiedlichen Pulverkohledosierungen (HOK). Angegeben sind die Mittelwerte aus zwei Probennahmen sowie deren Standardabweichung. Bei 350 mg/l HOK wurde nur eine Probennahme durchgeführt.....	41
Tabelle 3.1-6:	Konzentrationen von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bei unterschiedlichen Pulveraktivkohledosierungen (Norit SAE Super). Angegeben sind die Mittelwerte aus zwei Probennahmen sowie deren Standardabweichung. Bei einer Dosierung von 350 mg/l HOK wurde nur eine Probennahme durchgeführt.....	42
Tabelle 3.2-1:	Quadratische Korrelationskoeffizienten für die Adsorptionsisothermen von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer und Kläranlagen-Ablaufwasser dargestellt nach Langmuir und Freundlich.....	48
Tabelle 3.3-1:	Parameter nach Pseudo-zweiter Ordnung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super (5 mg/l) in Reinstwasser und Kläranlagen-Ablaufwasser.....	52
Tabelle 3.3-2:	Parameter des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super (5 mg/l) in Reinstwasser und Kläranlagen-Ablaufwasser nach dem Modell der intrapartikulären Porendiffusion.....	55
Tabelle 3.3-3:	Geschwindigkeitskonstanten nach Pseudo zweiter Ordnung-Regression des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bzw. Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser bei Einsatz unterschiedlicher Pulverkohlen (20 mg/l).....	55
Tabelle 3.3-4:	Parameter des zeitlichen Verlaufs der Adsorption von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol bzw. Bisphenol A aus Kläranlagen-Ablaufwasser bei Einsatz unterschiedlicher Pulverkohlen (20 mg/l) nach dem Modell der intrapartikel Porendiffusion.....	55
Tabelle 3.3-5:	Parameter der Freundlich-Isothermen von Ciprofloxacin, Bisphenol A und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol an Norit SAE Super in 5 mM Phosphatpuffer und Kläranlagen-Ablaufwasser.....	57
Tabelle 3.4-1:	Summenparameter des Kläranlagen-Ablaufwassers der Kläranlage Aachen Soers.....	61
Tabelle 3.4-2:	Konzentrationen von metallischen Elementen, die im Kläranlagenablauf mittels ICP-MS nachgewiesen werden konnten.....	61
Tabelle 3.4-3:	Parameter der Freundlich-Isothermen von Albumin, Huminsäure und Caseinhydrolysat an Norit SAE Super in 5 mM Phosphatpuffer bezogen auf die Substanzkonzentrationen und, im Vergleich mit der Adsorption des DOCs des Effluents, bezogen auf deren DOC-Konzentrationen. Angegeben ist auch der Umrechnungsfaktor von DOC zu den Substanzkonzentrationen. n.b.: Nicht bestimmbar.....	66
Tabelle 3.5-1:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Albumin beziehungsweise 5 mg/l Caseinhydrolysat.....	70
Tabelle 3.5-2:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 1 mg/l beziehungsweise 27 mg/l Huminsäure.....	72
Tabelle 3.5-3:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 1 mg/l beziehungsweise 5 mg/l Fulvinsäure.....	73
Tabelle 3.5-4:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin in 5 mM Phosphatpuffer sowie Anwesenheit von 5 mg/l Dextran mit 342 Da beziehungsweise 148 kDa.....	74
Tabelle 3.5-5:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Ciprofloxacin bei verschiedenen pH Werten. Nicht bestimmte Isothermen sind mit n.b. gekennzeichnet. ....	76

Tabelle 3.5-6:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Cipro-floxacin bei verschiedenen Ionenstärken.....	78
Tabelle 3.5-7:	Parameter der Freundlich-Isothermen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Bisphenol A und Cipro-floxacin in 5 mM Phosphatpuffer, in einem Gemisch aus den Substituenten und in Kläranlagen-Ablaufwasser.....	80
Tabelle 9.2-1:	Tabelle der nach der Wasserrahmenrichtlinie als priorär oder priorär gefährlich eingestuften Stoffe .....	116

## 9 Anhang

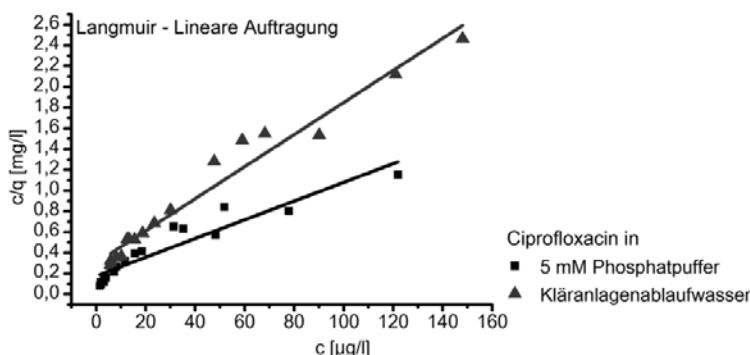
### 9.1 Prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtline der Europäischen Union

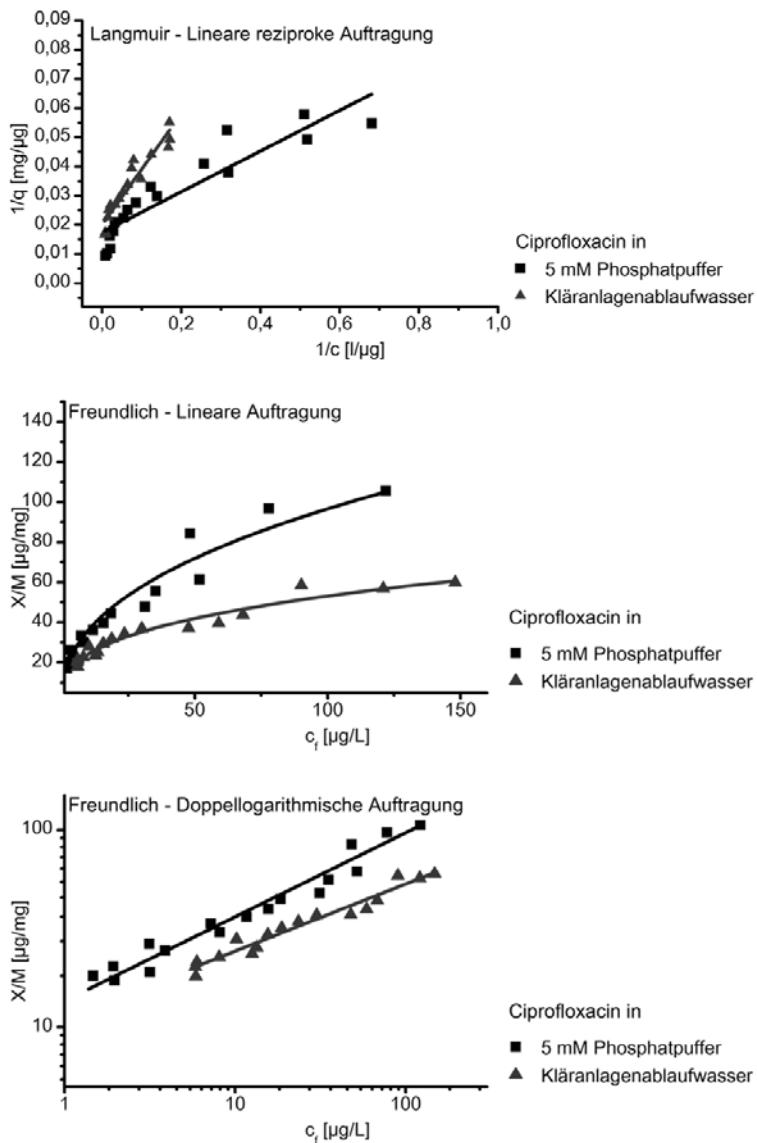
**Tabelle 9.1-1:** Tabelle der nach der Wasserrahmenrichtlinie als priorär oder priorär gefährlich eingestuften Stoffe

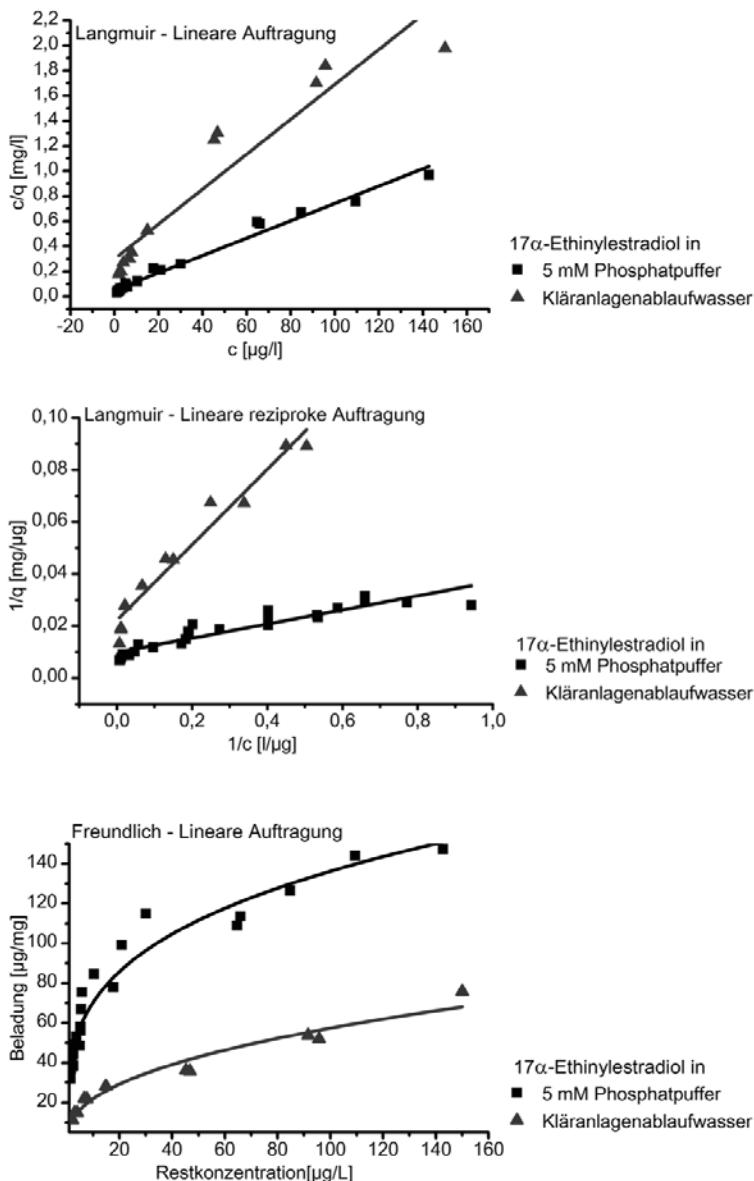
Prioritäre gefährliche Stoffe	Prioritäre Stoffe
Anthracen	Alachlor
Bromierte Diphenylether(p-BDE)	Atrazin
Cadmium und Cadmiumverbindungen	Benzol
C10-13-Chloralkane	Chlorfenvinphos
Endosulphan	Chlorpyrifos
Hexachlorbenzol	1,2-Dichlorethan
Hexachlorbutadien	Dichlormethan
Hexachlorcyclohexan	Di(2-ethylhexyl) phthalat(DEHP)
Quecksilber und Quecksilberverbindungen	Diuron
Nonylphenole	Fluoranthen
Pentachlorbenzol	Isoproturon
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (ohne Fluranthen)	Blei und Bleiverbindungen
Tributylzinnverbindungen	Naphtalin
	Nickel und Nickelverbindungen
	Octylphenol
	Pentachlorophenol
	Simazin
	Trichlorobenzole
	Trichlormethan (Chloroform)
	Trifluralin

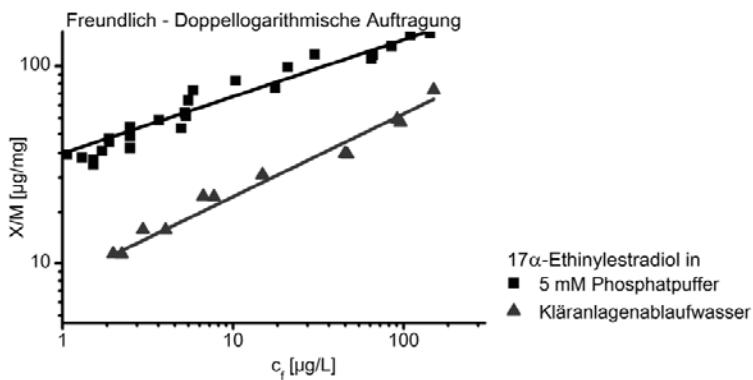
### 9.2 Isothermenvergleich Langmuir und Freundlich

#### Ciprofloxacin





*17 $\alpha$ -Ethinylestradiol*





## Bereits publizierte Inhalte

Kazner, C., K. Lehnberg, L. Kovalova, T. Wintgens, T. Melin, J. Hollender und W. Dott (2008). "Removal of Endocrine Disruptors and Cytostatics from Effluent by Nanofiltration in Combination with Adsorption on Powdered Activated Carbon." Water Science and Technology **58**(8): 1699-1706.

Lehnberg K., L. Kovalova, C. Kazner, T. Wintgens, T Schettgen, T. Melin, J. Hollender, W. Dott (2009): Removal of Selected Organic Micropollutants from WWTP Effluent with Powdered Activated Carbon and Retention by Nanofiltration. Atmospheric and Biological Environmental Monitoring Kim, Y.J.; Platt, U.; Gu, M.B.; Iwahashi, H. (Hrsg.), pp. 161-178, Dordrecht, Springer Netherlands, ISBN: 978-1-4020-9673-0

## Lebenslauf

Name: Lehnberg  
Vorname: Kai Werner  
Geburtstag: 15. Januar 1976  
Geburtsort: Berlin-Wilmersdorf  
Nationalität: Deutsch  
Familienstand: verheiratet  
Eltern: Dr. Werner Lehnberg, Dr. Barbara Lehnberg, geborene Baeker  
Geschwister: Enno, geboren am 5. Dezember 1971 in Berlin

### Ausbildung:

- |           |   |
|-----------|---|
| 1982-1986 | Grundschule in Kiel   |
| 1986-1987 | Gymnasium „Kieler Gelehrtenenschule“ in Kiel  |
| 1987-1988 | Orientierungsstufe in Wolfenbüttel  |
| 1988-1995 | Gymnasium „Große Schule“ in Wolfenbüttel  |
| 1995      | Abitur  |
| 1996-1997 | Zivildienst in der Evangelischen Stiftung Neuerkerode   |
| 1997-2005 | Studium an der Universität „Carolo Wilhelmina“ in Braunschweig, Studienfach: Biotechnologie, Abschluss als Diplom-Biotechnologe   |
| 2005      | Diplomarbeit: „Generierung, Expression und Charakterisierung von Epitop-spezifischen scFv-Antikörpern“ am Institut für molekulare Biotechnologie der RWTH-Aachen University |
| 2006      | Beginn der Promotion  |

## **Danksagung**

Ich möchte mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Wolfgang Dott dafür bedanken, dass er mit Rat und Tat dafür gesorgt hat, dass diese Arbeit zustande kommen konnte.

Prof. Andreas Schäffer und Prof. Toni Ratte möchte ich danken, dass sie die Rolle des zweiten Berichters und des dritten Prüfers übernommen haben.

Ohne die Hilfe meiner Kollegen Jennifer Zimmermann, Veronika Kossak, Frau van Zütphen, Nina Kuckelkorn, Andrea Prehn, Ilka Waldmann, Lubomira Kovalova, Dr. Manfred Möller, Sven Thoroe und Udo Kaufmann hätte ich dieses Werk nicht bewerkstelligen können.

Ein ganz besonderer Dank gilt Christian Kazner, der ein großartiger Kooperationspartner war und ist und durch sein unermüdliches Engagement mir einen tiefen Blick in die Welt der Ingenieure vermittelt hat.

Zu guter Letzt sei auch meiner Frau Djamila und meinen Eltern gedankt, die mich mit ihrer Unterstützung und ihrem Glauben an mich durch so manches Tal führten.