Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Univ. Prof. Dr.- Ing. J. Pinnekamp



Abschlussbericht zum Vorhaben

Die Behandlung von Abwässern der Chemischen Industrie und der Textilindustrie mit Hilfe von Membranbioreaktoren

im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen



Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Univ. Prof. Dr.- Ing. J. Pinnekamp

Abschlussbericht zum Vorhaben

Die Behandlung von Abwässern der Chemischen Industrie und der Textilindustrie mit Hilfe von Membranbioreaktoren

im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen



Bearbeitung: Dipl.-Ing. Sven Baumgarten Prof. Dr. Schröder Dipl.-Ing. Carsten Charwath

Aachen, im XXX 2004

Univ. Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp

(Institutsdirektor)

A	Abbildungsverzeichnis XXI						
Та	be	ller	ve	rzeichn	is	XXI	
1	E	Einleitung1					
2	Z	Ziele	e d	es F&E	Vorhabens	6	
3	E	Bes	ch	eibung	der Versuchsanlagen, der Versuchsdurchführun	ig sowie der	
	k	beg	leit	enden	Analytik	7	
	3.1		Be	eschreib	ung der labortechnischen Anlagen	7	
	3.2	2	Be	eschreib	ung der halbtechnischen Anlage	8	
	3.3	3	Ei	ngesetz	te Membranmodule	10	
	3.4	ł	Ar	lagenb	etrieb und durchgeführte Untersuchungen	12	
		3.4.	1	Erfassu	ung und Auswertung der Betriebsdaten	12	
		3.4.	2	Beprob	oung der Anlagen	15	
	3.5	5	At	wasser	analytik	16	
		3.5.	1	Konver	ntionelle Abwasseranalytik	17	
		3.5.	2	Substa	nzspezifische Analytik	18	
		3.	5.2	2.1 In subs	Abwässern vorkommende Schadstoffe und Me stanzspezifischen Bestimmung	thoden zu ihrer	
		3.	5.2	2.2 Dars	stellung der angewandten Verfahren		
		3.	5.2	2.3 Exp	erimenteller Teil	27	
		3.	5.2	2.4 Allge Abw	emeine Vorgehensweise bei der substanzspezifis asserinhaltsstoffen aus dem MBR-Prozess	che Analytik von	
		3.	5.2	2.5 Sub orga	stanzspezifische Analytik auf persistente unpo nische Stoffe	lare und polare 41	
4	Ü	İbe	rsi	cht übe	r die eingesetzten Abwässer und die Versuchspł	1asen44	
	4.1		Ur	ntersuch	te Abwässer	44	
	4.2	2	Be	etriebsze	eiträume	45	
5	E	Beh	an	dlungse	ergebnisse unter Verwendung der verschiedenen	Abwässer46	
	5.1		At	wasser	C1	47	
	Ę	5.1.	1	Abwas	serherkunft	47	
	Ę	5.1.	2	Charak	terisierung des Abwassers	47	

5.1.3 Betriebsübersicht	49
5.1.4 Betriebsergebnisse	50
5.1.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwass	erparameter
	50
5.1.4.2 Betrieb der Membranstufe	53
5.1.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse	54
5.1.5 Fazit zur Behandelbarkeit	55
5.1.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen	56
5.1.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativ unpolarer Stoffe	ven Nachweis 56
5.1.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach p negativer lonisierung	oositiver bzw. 68
5.1.6.3 Resümee	71
5.2 Abwasser C2	73
5.2.1 Abwasserherkunft	73
5.2.2 Charakterisierung des Abwassers	74
5.2.3 Betriebsübersicht	76
5.2.4 Betriebsergebnisse	77
5.2.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwass	erparameter
	77
5.2.4.2 Betrieb der Membranstufe	
5.2.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse	79
5.2.5 Fazit zur Behandelbarkeit	81
5.2.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen	83
5.2.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativ unpolarer Stoffe	ven Nachweis
5.2.6.2 Untersuchungen auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach p negativer lonisierung	oositiver bzw. 89
5.2.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven u APCI-Ionisierungsmodus	und negativen
5.2.6.4 Resümee	108
5.3 Abwasser C3	110
5.3.1 Abwasserherkunft	110
5.3.2 Charakterisierung des Abwassers	110

5.3.3 Betriebsübersicht
5.3.4 Betriebsergebnisse
5.3.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter
5.3.4.2 Betrieb der Membranstufe 114
5.3.4.3 Sonstige Erkenntnisse aus dem Anlagenbetrieb 115
5.3.5 Fazit zur Behandelbarkeit117
5.3.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen
5.3.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe
5.3.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung
5.3.6.3 Resümee 141
5.4 Abwasser C4144
5.4.1 Abwasserherkunft144
5.4.2 Charakterisierung des Abwassers144
5.4.3 Betriebsübersicht
5.4.4 Betriebsergebnisse
5.4.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter
5.4.4.2 Betrieb der Membranstufe 149
5.4.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse 150
5.4.5 Fazit zur Behandelbarkeit151
5.4.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen
5.4.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe
5.4.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung
5.4.6.3 Resümee 172
5.5 Abwasser C5174
5.5.1 Abwasserherkunft
5.5.2 Charakterisierung des Polymerisationsabwassers
5.5.2.1 Polymerisationsabwasser als Zulauf der labortechnischen Anlage 174
5.5.2.2 Polymerisationsabwasser als Zulauf der halbtechnischen Anlage 176
stitut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen ISA 2004

5.5.3 Charakterisierung des methanolhaltigen Abwasserteilstromes
5.5.4 Betriebsübersicht
5.5.4.1 Labortechnische Versuchsphase 177
5.5.4.2 Halbtechnische Versuchsanlage 178
5.5.5 Betriebsergebnisse
5.5.5.1 Labortechnische Anlage 180
5.5.5.2 Halbtechnische Anlage 183
5.5.6 Fazit zur Behandelbarkeit189
5.5.7 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen
5.5.7.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe
5.5.7.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw negativer lonisierung
5.5.7.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven und negativer APCI-Ionisierungsmodus
5.5.7.4 Resümee
5.6 Abwasser C 6
5.6.1 Abwasserherkunft
5.6.2 Charakterisierung des Abwassers
5.6.3 Betriebsübersicht
5.6.4 Betriebsergebnisse
5.6.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter
5.6.4.2 Betrieb der Membranstufe 213
5.6.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse 214
5.6.5 Fazit zur Behandelbarkeit215
5.6.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen
5.6.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe
5.6.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw negativer lonisierung
5.6.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI
Ionisierungsmodus

5.6.6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-
5.0.0.5 Resumee
5.7 Adwasser C 7
5.7.1 Abwasserherkunπ
5.7.2 Charakterisierung des Abwassers
5.7.3 Betriebsübersicht
5.7.4 Betriebsergebnisse251
5.7.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter
5.7.4.2 Betrieb der Membranstufe
5.7.4.3 Sonstige Untersuchungsergebnisse
5.7.4.4 Zusätzliche Sonderuntersuchung
5.7.5 Fazit zur Behandelbarkeit256
5.7.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen
5.7.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis
unpolarer Stoffe
5.7.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw.
negativer Ionisierung
5.7.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-
Ionisierungsmodus
5.7.6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-
5.7.6.5 Resumee
5.8 Abwasser I 1
5.8.1 Abwasserherkunft
5.8.2 Charakterisierung des Abwassers275
5.8.3 Betriebsübersicht277
5.8.3.1 Labortechnische Anlage
5.8.3.2 Halbtechnische Anlage 278
5.8.4 Betriebsergebnisse
5.8.4.1 Labortechnische Anlage
5.8.4.2 Halbtechnische Anlage 282
5.8.5 Fazit zur Behandelbarkeit
stitut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen ISA 2004

	5.8.6	Ergebnisse der substanzspezifischen Analytik bei der Behandlung von
		Textilabwässern
	5.8.0	6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe 292
	5.8.0	6.2 Untersuchung auf polare Stoffe 295
	5.8.0	6.3 Resümee
5	.9 Al	owasser T2330
	5.9.1	Abwasserherkunft
	5.9.2	Charakterisierung des Abwassers
	5.9.3	Betriebsübersicht
	5.9.4	Betriebsergebnisse
	5.9.4	4.1 Reinigungsleistung
	5.9.4	4.2 Betrieb der Membranstufe 334
	5.9.4	4.3 Sonstige Betriebsergebnisse
	5.9.5	Fazit zur Behandelbarkeit
	5.9.6	Ergebnisse der substanzspezifischen Analytik bei der Behandlung von
		Textilabwässern
	5.9.0	6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe
	5.9.0	6.2 Untersuchung auf polare Stoffe
	5.9.6	6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung
	5.9.0	6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven bzw. negativen APCI-Ionisierungsmodus
	5.9.6	6.5 Resümee
6	Zusam	menfassung358
7	Ausbli	ck367
8	Literat	ur369
9	Anhan	g382

1 Einleitung

Die Chemische Industrie im Besonderen, aber auch die Textilindustrie stellen mit einer Reihe von Standortschwerpunkten für das Land NRW nicht zu unterschätzende Wirtschaftsfaktoren dar. Daraus resultieren sowohl Vor- als auch Nachteile. Einerseits bieten sie Beschäftigung für eine große Zahl von Arbeitnehmern und parallel dazu tragen diese Industriezweige mit ihren Steuern und Abgaben in nicht unerheblichem Maße zum Steueraufkommen bei. Andererseits sind aber mit ihrer Produktion Emissionen von Umweltschadstoffen auf dem Luft- und Abwasserpfad sowie mit den zu entsorgenden Abfällen verknüpft. Wichtigstes Ziel eines nachhaltigen Umweltschutzes sollte es sein, diese Emissionen in die Umwelt zu vermindern oder, wenn möglich, ganz zu vermeiden. Eine grenzüberschreitende Gewässerpolitik für Europa ist mit dem Inkrafttreten der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) der Europäischen Gemeinschaft (EU) im Jahre 2000 eingeleitet worden. Diese hat eine auf hohem Standard angesiedelte ökologisch-nachhaltige Wasserwirtschaft zum Ziel [1].

Bezogen auf den Abwasserpfad begnügte man sich bislang bei der Abwasserreinigung überwiegend mit Sekundärmaßnahmen (sog. "End-of-the-Pipe-Technologien"), nachdem zuvor bereits eine Vermischung der Abwässer aus den verschiedenen Bereichen eines Produktionsstandorts stattgefunden hatte. Diese selbst heute immer noch gängige Praxis entspricht aber nur einem nachsorgenden Umweltschutz, der trotz eines damit verbundenen zunehmenden Aufwands keine vollständige Rückhaltung oder Beseitigung von Schadstoffen ermöglichen wird. Auch aus der Sicht der in Zukunft weiter zunehmenden Gebühren und Abgaben für die Entsorgung bzw. Ableitung der Abwässer werden diese "bewährten Entsorgungspfade" letztendlich nicht mehr zu rechtfertigen sein.

Nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen werden deshalb zunehmend produktionsintegrierte Umweltschutzmaßnahmen verfolgt, mit dem Ziel, Schadstoffemissionen gar nicht erst entstehen zu lassen.

Inzwischen liegt in der Industrie eine mehrjährige, vielfältig geartete Erfahrung zum integrierten Umweltschutz vor, wobei die Chemische Industrie maßgeblich bei deren Erarbeitung mitgewirkt hat. Das gilt z.B. für die Entwicklung von Verfahren zur Substitution umweltrelevanter Stoffe, (wie bei dem Ersatz organischer Lösemittel durch wässrige Systeme), bei Energiesparmaßnahmen, der Wasserkreislaufführung sowie einer Reihe

weiterer integrierter Umweltschutzmaßnahmen. Darüber hinaus stehen diese zudem häufig auch noch in einem direkten Zusammenhang mit Verbesserungen der Wirtschaftlichkeit der Produktionsverfahren, dem Ressourcenschutz oder der Verbesserung der Qualität der erzeugten Produkte.

All dieser Anstrengungen zum Trotz wird auch in Zukunft keine vollständige Rückhaltung problematischer Mikroschadstoffe möglich sein. Die nicht vermeidbaren, in den Emissionen verbleibenden Stoffe sind dann letztendlich nur durch andere, weitergehende physikalisch-chemische Verfahren aus dem Abwasser zu entfernen. Bei den angesprochenen Schadstoffen handelt es sich vorwiegend um polare und stark polare Verbindungen mit weitestgehend unbekannter Struktur und unbekanntem ökotoxikologischen Potential.

Bei derartig persistenten Stoffen, die sich einer vollständigen Elimination bei der Abwasserreinigung entziehen und deshalb im Originalzustand oder aber als zuvor entstandene Metaboliten in den Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden können, handelt es sich eindeutig um ökotoxikologisch bedenkliche Verbindungen. Ihre im Abwasserreinigungsprozess bewiesene Stabilität sollte sie auch in der Umwelt vor einem weiteren schnellen Abbau bewahren. Diese Verbindungen vermögen aufgrund ihrer Polarität und der dadurch bedingten Mobilität in aquatischen Systemen bis in das Grundwasser und über die als Vorflut genutzten Oberflächengewässer bis in Trinkwasseraufbereitungsanlagen und selbst bis in das Trinkwasser vordringen.

Diese Fähigkeit verleiht den Schadstoffen eine besondere Brisanz, da der nachhaltige Schutz des Trinkwassers als "Nahrungsmittel Nr. 1 des Menschen" eine besondere Priorität besitzen sollte. Welche Brisanz das Thema auch in außereuropäischen Ländern besitzt, zeigten Untersuchungen amerikanischer Autoren an Oberflächengewässern in den USA [2]. In diesen Gewässern ließ sich ein breites Spektrum von Spurenstoffen, bestehend aus Industriechemikalien, Flammschutzmittel, Pharmaka, Sexualhormone anthropogenen Ursprungs, Metaboliten von Waschmitteln etc., nachweisen.

In Europa existierten bis vor kurzem noch keine solch umfassenden Untersuchungen zu persistenten Schadstoffen in Oberflächengewässern, jedoch kann aufgrund der bisherigen Datenlage für einige dieser Stoffgruppen mit ähnlichen Ergebnissen gerechnet werden [3, 4, 5, 6], wie dies im Bericht des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC) gezeigt werden konnte [97]. Lange Zeit hatten sich diese Schadstoffe

aufgrund ihres Vorkommens im Spuren- und Ultraspurenbereich und/oder ihrer überwiegend polaren Struktur einer umfassenden analytischen Erfassung entziehen können, auch wenn vereinzelt bereits auf diese Problematik hingewiesen wurde [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Nach L. Roberts galt damals wie auch heute "Man findet nur das, nach dem man sucht" [22].

Einmütigkeit besteht darüber, dass derartige Schadstoffe, über deren ökotoxikologisches Potential nichts oder nur sehr wenig bekannt ist, möglichst nicht in die Oberflächengewässer und von dort in das Grundwasser gelangen sollten, da beide in Mitteleuropa in erheblichem Umfang der Trinkwassergewinnung dienen.

Abwässern aus der Herstellung (einschl. der Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung) von Stoffen durch chemische, biochemische oder physikalische Verfahren (Chemische und pharmazeutische Industrie) können theoretisch alle bekannten chemischen Verbindungen einschließlich der zuvor genannten Stoffe enthalten. Vorwiegend werden es die in großen Mengen produzierten organischen und anorganischen Grundchemikalien, ihre Ausgangsprodukte bzw. Synthesezwischenstufen und insbesondere die unerwünschten Nebenprodukte der Synthesen sein.

Die Anforderungen für die Einleitung von Abwässern aus diesen Bereichen sind im Anhang 22 zur Abwasserverordnung (AbwV) festgelegt. Anorganische und organische Verbindungen können sich bei der Mitbehandlung dieser Abwässer in kommunalen Kläranlagen sehr unterschiedlich verhalten. Während der überwiegende Teil der anorganischen Abwasserinhaltsstoffe beim Klärprozess in Form von Salzen unbeeinflusst die Anlage passiert, werden, je nach Zusammensetzung des Abwassers, einige Elemente ausgefällt, nachdem sie zuvor mit entsprechenden Gegenionen schwerlösliche Verbindungen eingegangen sind. Ein überwiegender Teil der Schwermetalle wird vom Belebtschlamm adsorbiert oder sogar chemisch gebunden.

In anderen Abwässern wiederum dominieren schwer abbaubare und/oder schwer eliminierbare organische Verbindungen. Es können toxische Inhaltsstoffe enthalten sein, die einerseits direkt die Biozönose des Abwasserreinigungsprozesses beeinflussen können (Nitrifikationshemmer, Bakteriostatika, anorganische und organische Reduktionsmittel) oder andererseits Verbindungen, die durch weitere biochemische Abbauvorgänge so verändert werden, dass sie die Biozönose in den als Vorflut genutzten Oberflächengewässern nachhaltig schädigen. Bei diesen toxischen Stoffe kann es sich auch um halogenorganische Verbindungen oder nitrifikationshemmende Schwefelverbindungen handeln, die mittels der Summenparameter AOX (Adsorbierbare Organische

Halogenverbindungen) bzw. AOS (Adsorbierbare Organische Schwefelverbindungen) erfasst werden können. Weiterhin können in den Produktionsabwässern chemische und pharmazeutische Grundstoffe und Zwischenprodukte aus mehrstufigen Syntheseprozessen vorhanden sein. Dabei kann es sich z.B. um Bakteriostatika oder um mutagen und/oder cancerogen wirkende aromatische Aminoverbindungen, Nitroaromaten sowie die im konventionellen biologischen Abwasserreinigungsprozess schwer abbaubaren polaren Ether- und Polyetherverbindungen handeln. Die Palette der Schadstoffe kann entsprechend breit und vielfältig sein.

Mit gewissen Einschränkungen im Hinblick auf die Toxizität der Stoffpalette gilt das zuvor Gesagte auch für Abwässer aus dem Bereich der Textilindustrie. Diese Industriesparte gehört trotz der heutzutage angewandten innerbetrieblichen Maßnahmen sowie Aufbereitungs- und Recyclingverfahren immer noch zu den wasserintensivsten. Die im Produktionsprozess anfallenden Textilabwässer stellen, wie auch der überwiegende Teil der Abwässer der Non-Food-Industrie, häufig Monosubstrate dar, deren Nährstoffverhältnisse nur fallweise eine direkte biologische Abwasserbehandlung zulassen. Chargenproduktion mit allen daraus erwachsenden Problemen prägt i.d.R. diesen Industriezweig, wobei das Schadstoffspektrum dann aus schwer abbaubaren und polaren, nicht durch Adsorption eliminierbaren Textilbehandlungs- und -hilfsstoffen wie z.B. Schlichtemitteln, Farbstoffen, oberflächenaktiven Stoffen und organischen Phosphorverbindungen bestehen kann [23].

Nicht nur dann, wenn z.B. zwischen Woll- und Baumwollverarbeitern zu differenzieren ist, sondern bereits beim Wechsel von einem Verarbeitungs- oder Behandlungsschritt zu einem anderen, werden häufig ganz anders geartete Textilbehandlungs- und -hilfsstoffe eingesetzt. Diese finden sich dann im Abwasser, da die dem vorangegangenen Produktionsschritt entstammenden Komponenten sich mit dem neuen Bearbeitungsschritt häufig nicht vertragen und deshalb nicht recyclebar sind. Deshalb müssen derartige Komponenten vor jedem neuen Bearbeitungsschritt entfernt werden, was nur durch z.T. aufwändige Auswaschprozesse erreicht werden kann [24].

Oftmals handelt es sich bei den in den Textilabwässern gefundenen Schadstoffen um Stoffe, die nicht von dem Textilveredler, bei dem das Abwasser anfällt, selbst eingesetzt wurden. Vielmehr sind es Textilhilfsmittel oder deren komplexe Mischungen (sog. Avivagen), die noch den vorangegangenen Behandlungsprozessen entstammen, im Material verblieben sind und dann mit der Ware eingekauft wurden. D.h., sie gelangen daraus zu eliminieren sind.

bei den, für eine weitere Verarbeitung notwendigen, vorbereitenden Waschvorgängen in die Abwässer. Ihr Rückhalt in Verfahrensschritten zwecks Recycling für andere Prozesse vor einer Ableitung der Abwässern ist dann i.d.R. natürlich nicht vorgesehen, selbst wenn die Kenntnis um die Stoffpalette vorhanden wäre. Bei komplexen Gemischen würde sich ein Recycling der Stoffe aus ökonomischen Gründen nicht rechnen, wohl aber eine Kreislaufführung des Wassers. Für das zu behandelnde Abwasser würde das

Trotz eines vermehrt angestrebten Recyclings unterschiedlichster Betriebswässern wird es in den wasserintensiven Industriebereichen auch in Zukunft zur Ableitung von Abwässern kommen. Im Zuge der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [25] werden aber Abwassereinleitungen in die Gewässer zukünftig vermehrt nach stoffspezifischen Anforderungen bewertet. Dieses bedeutet u. a. verschärfte Anforderungen sowohl für industrielle Direkt- als auch Indirekteinleiter. Nach der WRRL wird die Einleitung prioritärer und prioritär gefährlicher Stoffe letztendlich einzustellen sein.

bedeutet, dass diese Schadstoffe vor einer Ableitung in die Umwelt möglichst umfassend

Als Beurteilungskriterien für die Leistungsfähigkeit der Elimination solcher Spurenstoffe man weiß, dass insbesondere die polaren Abwasserinhaltsstoffe im konventionellen biologischen Abwasserreinigungsverfahren [10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 21, 26], aber teilweise auch bei der Behandlung im Membranbioreaktor (MBR), [6, 20, 21, 26] nur schwer zu eliminieren sind - sollten in Abwässern von Industriebetrieben, die den Anhängen 22 bzw. 38 unterlagen, nach MBR-Behandlung die schwer eliminierbare Stoffe substanzspezifisch detektiert und, soweit möglich, identifiziert werden.

2 Ziele des F&E Vorhabens

Die Vorgaben zur Verbesserung der Gewässerqualität im Hinblick auf die Vermeidung des Eintrags persistenter organischer Spurenstoffe (sog. "Mikroschadstoffe") werden die Entwicklung und Optimierung leistungsfähigerer Abwasserreinigungstechniken sowie die Bewertung der spezifischen Leistungsfähigkeit dieser Techniken zukünftig noch stärker forcieren.

Ziel dieses F&E-Vorhabens war es, die Einsatz- und Leistungsfähigkeit von Membranbioreaktoren bei der Behandlung von Abwässern der Chemischen Industrie und der Textilindustrie im Hinblick auf die Elimination organischer Mikroschadstoffe zu ermitteln. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Membranbioreaktoren sollen dabei folgende analytischen und verfahrenstechnischen Aspekte in den Vordergrund gerückt werden:

- Einsatz geeigneter analytischer Methoden zur Erkennung, Verfolgung, Identifikation und Quantifizierung persistenter organischer Abwasserinhaltsstoffe. Neben konventionellen Einzelstoff- und Summenparameterbestimmungen sollten vor allem substanzspezifische, physikalisch-chemische Analysenmethoden wie z.B. die Gaschromatographie in Kopplung mit Massenspektrometrie (GC/MS) und die Flüssigkeitschromatographie in Verbindung MS (LC/MS) zum Einsatz kommen.
- Ermittlung der Reinigungsleistung des MBR-Prozesses anhand der Bestimmung der Eliminationsleistung im Hinblick auf konventionelle Abwasserparameter und abwasserspezifische Schadstoffe unter Einsatz konventioneller physikalisch-chemischer, chemischer, biochemischer, biologischer sowie weitergehender substanzspezifischer physikalisch-chemischer Analysemethoden.
- Einsatz unterschiedlicher Mikro- und Ultrafiltrationsmodule und Ermittlung ihres Einflusses auf die erzielbare Reinigungleistung bzw. den spezifischen Rückhalt.

3 Beschreibung der Versuchsanlagen, der Versuchsdurchführung sowie der begleitenden Analytik

3.1 Beschreibung der labortechnischen Anlagen

Im Rahmen der Untersuchungen auf dem Versuchsgelände des ISA wurden drei labortechnische Anlagen mit einem Bioreaktorvolumen von jeweils ca. 260 L betrieben.

Die jeweils baugleichen, aus Edelstahl gefertigten Bioreaktoren konnten durch Einsetzen einer Trennwand in eine unbelüftete Denitrifikationszone (DN) und eine belüftete Nitrifikationszone (N) im Volumenverhältnis von ca. 1:1 unterteilt werden. Hierdurch konnten die Anlagen je nach Abwasserzusammensetzung bzw. Reinigungsziel einstufig (nur belüftet) oder zweistufig (vorgeschaltete DN / N) zur gezielten Stickstoffentfernung betrieben werden (vgl. Abbildung 3.1-1). Die homogene Durchmischung beider Reaktorhälten wurde durch ein Rührwerk mit einer Drehzahl von 20 min⁻¹ bzw. geeignete Belüfter gewährleistet. Zur Belüftung wurde ein Seitenkanalverdichter mit einem Luftvolumenstrom von 0,5 bis 3 Nm³/h pro Anlage eingesetzt.



Abbildung 3.1-1: Verfahrensschema einer labortechnischen Anlage mit vorgeschalteter Denitrifikationszone und getauchtem Membranmodul

Im zweistufigen Betrieb erfolgte die Nitratrückführung in den Denitrifikationsbereich sowie die Begrenzung der Aufkonzentrierung der Biomasse durch den Permeatabzug im Nitrifikationsbereich mittels einer Exzenterschneckenpumpe.

Die Beschickung der Anlagen mit Abwasser erfolgte mittels Kreiselpumpen aus Vorlagebehältern mit ca. 1 m³ Inhalt. Ein in den Vorlagebehälter eingebrachtes Rührwerk gewährleistete dabei eine weitgehend homogene Abwasserzusammensetzung über der Betriebszeit des angeschlossenen Behälters. Im Falle sehr geringer Tageszulaufmengen wurde eine Dosierstation mit einer Kapazität von max. 50 L/d betrieben, um eine gleichmäßige Anlagenbeschickung zu ermöglichen.

Um ein Verblocken der Membranmodule durch Grobstoffe zu vermeiden, wurde das Abwasser füllstandsgesteuert über Zulaufsiebe (Maschenweite 1 bis 3 mm) in den Bioreaktor gefördert.

Zum Biomasserückhalt bzw. zur Abtrennung des gereinigten Abwassers wurden wahlweise verschiedene getauchte Membranmodulsysteme oder ein extern angeordnetes Rohrmodulsystem eingesetzt. Eine Zusammenstellung der eingesetzten Module ist dem Kapitel 3.3 zu entnehmen.

3.2 Beschreibung der halbtechnischen Anlage

Zusätzlich zu den labortechnischen Anlagen wurde eine mobile Anlage im halbtechnischen Maßstab betrieben. Der Bioreaktor besteht aus Edelstahl mit den Abmessungen 2,0 m *1,0 m *3,0 m und verfügt über ein effektives Behandlungsvolumen von max. 5,5 m³. Der Reaktor wurde auf einem Doppel-T-Träger-Rahmen mit angeordnet und mit einem Blechdach versehen, um den Eintrag von Fremdstoffen auszuschließen.

Durch den Einsatz einer verschiebbaren Trennwand kann der Reaktor in eine gerührte Denitrifikations- und eine belüftete Nitrifikationszone unterteilt werden (vgl. Abbildung 3.2-1). Die Durchmischung des Reaktors erfolgt durch ein Rührwerk mit einer Drehzahl von 20 min⁻¹ bzw. durch den Eintrag des erforderlichen Luftsauerstoffs mittels eines Frequenzumformer (FU) gesteuerten Seitenkanalverdichters mit einer maximalen Kapazität von ca. 50 Nm³/ h.



Abbildung 3.2-1: Außen- und Innenansicht (ohne Trennwand) des halbtechnischen Bioreaktors

Die Beschickung der vor Ort bei dem jeweiligen Abwasserproduzenten installierten Versuchsanlage erfolgte füllstandsgesteuert über eine Zulaufpumpe, die aus einem Misch- und Ausgleichsbecken bzw. aus der Abwasserleitung zu einer bestehenden Abwasserreinigungsanlage gespeist wurde.

Zur Abtrennung des gereinigten Abwassers von der Biomasse wurden ein oder zwei extern angeordnete Rohrmodule (Beschreibung s. Kapitel 3.3) betrieben, um auch bei schlecht filtrierbaren Belebtschlamm-Wasser-Gemischen durch die Einstellung höherer Überströmungsgeschwindigkeiten eine ausreichende Permeatleistung gewährleisten zu können. Die Durchströmung der Module bzw. die Überströmung der Membranflächen wurde durch eine FU-gesteuerte Drehkolbenpumpe sicher gestellt, um eine möglichst zerstörungsfreie Schlammförderung zu gewährleisten. Abzug und Rückführung des erforderlichen Feedvolumenstromes erfolgten hierbei aus dem belüfteten Bereich. Im Falle des zweistufigen Betriebes wurde die Nitratrückführung in den Denitrifikationsbereich über die Abzweigung eines Teilstromes bewerkstelligt. Eine Darstellung des Verfahrensschemas ist der Abbildung 3.2-2 zu entnehmen.



Abbildung 3.2-2: Schematische Darstellung der halbtechnischen Anlage

Um einen weitgehend automatisierten und störungsfreien Betrieb zu ermöglichen und dieses auch dokumentieren zu können, wurde die Anlage mit einer erweiterten MSR-Technik sowie Messwerterfassung ausgeführt (vgl. Kapitel 3.4.1). MSR-Technik, Schaltschrank und Messwertaufzeichnung waren zusammen mit den Membranmodulen in einem separaten Container untergebracht.

3.3 Eingesetzte Membranmodule

Zur Biomasseabtrennung innerhalb der Versuchsanlagen wurden unterschiedliche Membranmodule und -verfahren eingesetzt. Dabei kamen getauchte Kapillar-, Rohr- und Plattenmodule sowie extern angeordnete Rohrmodule verschiedener Hersteller zum Einsatz. Für den Betrieb der labortechnischen Anlagen wurden spezielle Labormodule (Zenon, Berghof (P1)) bzw. Module aus dem Kleinkläranlagenbereich (Kubota, Berghof (Pendelmodul)), für den Betrieb der halbtechnischen Anlage Rohrmodule (Berghof (P19)), wie sie auch in technischen Anlagen Anwendung finden, gewählt. Eine Übersicht über die eingesetzten Module gibt Tabelle 3.3-1.

5					
Einsatz	labortechnische Anlage	labortechnische Anlage	labortechnische Anlage	labortechnische Anlage	halbtechnische Anlage
Hersteller/ Bezeichnung	Kubota	Zenon ZW10	Berghof Pendelmodul	Berghof P1	Berghof P19
Membran- verfahren	MF	UF	MF	UF	UF
nominelle Porenweite/ Trenngrenzen	0,4 µm / -	< 0,1 µm / -	0,4 μm / -	- / 100 kD	- / 100 kD
Modultyp	Plattenmodul, getaucht	Kapillarmodul, getaucht	Rohrmodul, getaucht	Rohrmodul, extern	Rohrmodul, extern
Betriebsart	Niederdruck, Saugbetrieb	Niederdruck, Saugbetrieb	Niederdruck, Saugbetrieb	Crossflow, Überdruck	Crossflow, Überdruck
Membran- fläche	0,1 m ² / Platte	1 m²	2 m²	0,0285m² / Rohrmodul	2 m² / Rohrmodul
max. einges. Fläche	1 m²	1 m²	2 m² 0,285 m²		4 m²
nomineller Betriebs- bereich	10 – 25 l/(m²*h)	10 – 25 l/(m²*h)	5 – 15 I/(m²*h)	30 – 100 I/(m²*h)	40 – 140 I/(m²*h)

Tabelle 3.3-1: Eingesetzte Membranmodule

Die Permeation bei den getauchten Modulen erfolgte mittels Schlauchpumpen bei einem Arbeitsunterdruck < 0,5 bar. Eine Steuerung sorgte für eine periodische Unterbrechung des Filtrationsvorgangs, in der das Modul weiterhin belüftet oder, je nach Modultyptyp, zusätzlich zurückgespült werden konnte. Zur Überströmung der Membranflächen wird jeweils am Fußteil der Module grob- oder feinblasige Luft eingepresst, um so eine Überströmung und damit Deckschichtminimierung auf den Membranflächen zu erzielen.

Bei den extern betriebenen Rohrmodulen erzeugte eine Feedpumpe den für die Filtration benötigten Überdruck (ca. 1 bis 3 bar) sowie die notwendige Überströmung der Membranflächen. Die dabei entstehende turbulente Rohrströmung ermöglicht eine Deckschichtkontrolle auf der Membran, wodurch ein kontinuierlicher Filtrationsvorgang der Membran möglich ist. Eine Pausenzeitregelung oder Membranrückspülung entfällt.

Zeitweise wurden die labortechnischen Anlagen mit unterschiedlichen Modulen parallel betrieben. Hierdurch sollten zum Einen Aussagen bzgl. der zeitlichen Entwicklung der Filtrationsleistung unterschiedlicher Membranen bzw. Module gewonnen, zum Anderen sollten Einflüsse verschiedener Membrantrenngrenzen bzw. Betriebsweisen auf die Permeatqualität ermittelt werden.

3.4.1 Erfassung und Auswertung der Betriebsdaten

Der Versuchsbetrieb der labortechnischen Anlagen wurde täglich im Zuge der Anlagenwartung anhand von Betriebsprotokollen überwacht. Hierbei wurden Zählerstände, notiert, Volumenströme ausgelitert, Füllstände gemessen, Anzeigen diverser Messinstrumente protokolliert, Beprobungen mit Handmesssonden durchgeführt etc.. Weiterhin wurden besondere Vorkommnisse, wie, z.B. Strom- oder Aggregatsausfälle, vermehrte Schaumbildung etc. sowie gezielte Änderungen der Betriebseinstellungen in den Betriebsprotokollen festgehalten.

Die halbtechnische Anlage wurde bzgl. der Messdatenerfassung weitgehend automatisiert, so dass nur zusätzliche Angaben im Betriebstagebuch notiert werden mussten. Die Häufigkeit der Eintragungen war dabei stark abhängig von dem Personaleinsatz seitens des jeweiligen Abwasserproduzenten. Mindestens einmal pro Woche wurden weitergehende Betriebsdaten aufgenommen bzw. Einstellungsänderungen des ISA vor Ort vorgenommen.

Eine Zusammenstellung der aufgenommenen Betriebsdaten und der zugehörigen Messstellen ist Tabelle 3.4-1 zu entnehmen.

		labortechnische Anlagen	halbtechnische Anlage
		Erfassung/ Dokumentation	Erfassung/ Dokumentation
	Zulaufmengen	MID bzw. Vorlagefüllstand / täglich	MID / online
	Ablaufmengen	MID bzw. Sammelbehälter / täglich	MID / online
Hydraulische Bilanzierung	Rezirkulations- volumenströme	Auslitern/ wöchentlich	MID / online
	Überschuss- schlammentnahmen	Auslitern/ bei Entnahme	Auslitern/ bei Entnahme
	Füllstand - BR	Handmessung/ täglich	Drucksonde / online
	Permeat- volumenstrom	MID, Schwebekörperdurch- flussmesser oder Auslitern / täglich	MID / online
Betriebsdaten Membranstufe	Permeationsdruck	Manometer / täglich	Drucksonden / online
	Lauf-/ Pausenzeiten (nur getauchte Systeme)	Einstellung der Steuerung	-/-
	O ₂ -Gehalt in N / DN	Handmesssonde / täglich	Messsonden / online
	pH-Wert (N / DN)	Handmesssonde / täglich	Messsonde / online
Bioreaktor	TS-Gehalt	Handmesssonde / täglich	Messsonde / online
	Belüftungs- volumenstrom	Schwebekörperduchfluss- messer / täglich	Schwebekörperduchflussmesser/ täglich bzw. wöchentlich
	Temperatur	Handmesssonde / täglich	Messsonde / online
	Entschäumer	Zugabevolumen / täglich	Füllstand Vorlage / täglich bzw. wöchentlich
Hilfstoff zugaben (nur bei Bedarf)	C, N, P Dosierungen	Zugabevolumen und -stoffe / täglich	Füllstand Vorlage / täglich bzw. wöchentlich
	pH-Einstellung	Zugabevolumen und –stoffe / täglich	Füllstand Vorlage / täglich bzw. wöchentlich
Sonstiges	z.B. vermehrte Schaumbildung, Betriebsstörungen, etc.	als Notiz auf Protokollzettel / nach Bedarf	als Notiz auf Protokollzettel / nach Bedarf

Tabelle 3.4-1: Betriebsdatenerfassung der Versuchsanlagen

Auf Basis der angegebenen Betriebsgrößen ist eine weitgehende Auswertung des Anlagenbetriebs hinsichtlich der Belastungszustände, der Reinigungsleistung, der Überschussschlammproduktion sowie der Leistungsentwicklung der Membranstufe möglich. Zur Ermittlung der Kenngrößen sind die Betriebsgrößen mit den Bemessungsdaten, wie z.B. Membranfläche oder Reaktorvolumen und die analytischen Ergebnissen, wie z.B. Zu- und Ablaufkonzentrationen oder Biomassegehalte, einzubeziehen. In Tabelle 3.4-2 erfolgt eine Zusammenstellung der wichtigsten resultierenden Kenngrößen, die zur Bewertung der Anlagenleistung ermittelt wurden.

Tabelle 3.4-2:Kenngrößen zur weitergehenden Charakterisierung der Anlagenleistung sowie deren Ermittlung

	Einheit	Ermittlung	Aussage			
Charakterisierung der Membranleistung						
Spezifischer Fluss	L / (m²*h)	Permeatfluss bezogen auf die eingesetzte Membranfläche	Membran- und mediumspezifi- sche Kenngröße für die Filtrationsleistung			
Trans- membraner Druck (TMP)	bar	Niederdruck-Filtration: Druck auf der Permeatseite im Pausenzustand abzüglich des Arbeitsunterdrucks während der Filtration. Crossflow-Filtration: mittlerer Überdruck auf der Feedseite abzüglich des Druckes auf der Permeatseite der Membran	Effektiv für die Filtration wirksamer Druck			
Permeabilität	L / (m²*h*bar)	Spezifischer Fluss bezogen auf den transmembranen Druck	Maß für die Durchlässigkeit einer Membran			
Charakterisierung der Anlagenbelastung und Reinigungsleistung						
Mittlere Abwasserver- weilzeit	h	Reaktionsvolumen bezogen auf die Tageszulaufmenge	mittlere Aufenthaltszeit des Abwassers im MBR			
Eliminations- leistung	%	Eliminierter Anteil bezogen auf die gesamte Zulaufkonzentration bzw. – fracht	prozentualer Anteil der sich aus Abbau und Rückhalt ergebenden Elimination eines Abwasser- inhaltsstoffes bzw. bez. auf einen Summenparameter			
Schlamm- belastung	kg xy / kg TS*d	Tägliche Fracht eines Parameters xy (üblicherweise CSB bzw. BSB ₅) bezogen auf die Biomasse im Reaktor	Belastung der Biomasse mit spezifischen Abwasser- inhaltstoffen			
Raum- belastung	kg xy ∕ m³*d	Tägliche Zulauffracht eines Parameters xy bezogen auf das verfügbare Reaktionsvolumen	Frachtbelastung des Reaktions- raumes			
Überschuss- schlamm- produktion	kg TS / kg CSB _{elimin.}	Entstehende Biomasse bezogen auf die eliminierte CSB-Fracht	Frachtbezogene Zunahme des Belebtschlammmes durch Adsorption, Inkorporation und Zellwachstum			
Schlammalter	d	Biomasseanteil im Belebungsbecken bezogen auf den täglich abgezogenen Überschussschlammanteil	Mittlere Verweilzeit einer Belebtschlammflocke im Belebungsbecken			

3.4.2 Beprobung der Anlagen

Tabelle 3.4-3 umfasst eine Zusammenstellung sämtlicher während der Projektlaufzeit durchgeführten abwassertechnischen, chemisch-physikalischen und biochemischen Untersuchungen. Ausgehend von Hinweisen des LUA, der Abwasserproduzenten sowie einer umfangreichen Eingangsanalytik des jeweiligen Abwassers wurden abwasserspezifisch einzelne Parameter während des Betriebes in engeren bzw. größeren Intervallen bestimmt.

Beprobtes Medium	Parameter / Untersuchung	Intervall; Bemerkungen	
	pН	1 x pro Woche (Zulauf), Permeat täglich	
	LF	1 x pro Woche (Zulauf), Permeat täglich	
	AFS, AS ₁₂₀	1 bis 2 x pro Woche; nur Zulauf nach Bedarf	
	CSB (hom + filt)	3 x pro Woche	
	BSB₅	Eingangsanalytik u. ggf nach Bedarf	
	TOC, DOC	3 x pro Woche	
	N _{ges} , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N	1 bis 3 x pro Woche; nach Bedarf	
	P _{ges} (hom + filt), PO ₄ -P	1 x pro Woche; nach Bedarf	
Abwasser /	MBAS, BIAS	1 bis 3 x pro Woche; nach Bedarf	
Permeat	AOX, EOX	1 x pro Woche; nach Bedarf	
	Phenolindex, KW-Index	1 x pro Woche, nach Bedarf	
	S ²⁻	Eingangsanalytik u. ggf nach Bedarf	
	Si	1 x pro Woche, nach Bedarf	
	Cu, Ni, Hg	1 x pro Woche, nach Bedarf	
	SAK	1 bis 3 x pro Woche nach Bedarf	
	Toxizität (Leuchtbakterien, Daphnien)	Stichproben während betriebsstabiler Phasen	
	GC-MS, FIA-MS, LC-MS	Stichproben während betriebsstabiler Phasen	
	TS	1 x pro Woche	
	GV	1 x pro Woche	
Belebtschlamm	N _{ges} d. TR	2 x pro Monat, nach Bedarf	
	P _{ges} d. TR	2 x pro Monat, nach Bedarf	
	AOX d. TR	2 x pro Monat, nach Bedarf	

Tabelle 3.4-3:	Zusammenstellung der in den Laboruntersuchungen analysierten
	Parameter

Die Probenahme erfolgte aus dem Zu- und Ablauf der jeweiligen Anlagen. Zur Erfassung Biomasseentwicklung (Überschussschlammproduktion, der Biomassezusammensetzung) wurden weiterhin in regelmäßigen Abständen Belebtschlammproben aus den Bioreaktoren der jeweiligen Anlagen entnommen und analysiert. Zulaufproben der labortechnischen Anlagen wurden üblicherweise als Stichproben der jeweils angeschlossenen Vorlagebehälter gezogen. Um Änderungen der Zusammensetzung auf Grund der Lagerzeit zu berücksichtigen, wurden die jeweiligen Behälter mindestens zu Anfang und zu Ende ihrer Entnahme, bedarfsweise auch im Wochenrhythmus, beprobt. Die Zulaufproben der halbtechnischen Anlage wurden auf Grund der zu erwartenden Schwankungen der Abwasserzusammensetzung mit Hilfe eines Probenehmers als 24 oder 48 h- Mischproben entnommen. Die Ablaufbeprobung erfolgte für die labortechnischen Anlagen üblicherweise als Stichprobe, für die halbtechnische Anlage als 24-h Mischprobe.

Nach Abschluss der Einfahrphase bzw. nach mehrwöchigem Betrieb bei konstanten Bedingungen wurden sogenannte Intensivbeprobungen durchgeführt, bei denen Proben aus Zulauf und Permeat der Versuchsanlagen entnommen und auf alle relevanten Parameter analysiert wurden. Im Zuge dieser Kampagnen wurden dann auch die Proben für die substanzspezifischen Untersuchungen genommen.

3.5 Abwasseranalytik

Um die Reinigungsleistung des MBR-Verfahrens für die Behandlung der Abwässer beurteilen zu können, wurden sowohl qualitative als auch quantitative analytische Bestimmungsmethoden neben biologischen Wirktests zur Beurteilung herangezogen. Angedacht war bei diesem Vorhaben, nicht nur die Leistungsfähigkeit dieser Technologie bei der Elimination von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus Industrieabwässern des Anhanges 22 bzw. 38 mittels der in den Deutschen Einheitsverfahren für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV [27]) genannten Summen-, Gruppen- oder Einzelstoffparameter-Analysen zu untersuchen. Vielmehr sollten auch nicht oder nur schwer eliminierbare Stoffe, welche deshalb noch im Permeat der MBR nachweisbar waren, erkannt, charakterisiert und, wenn möglich, auch identifiziert werden. Auch ihre Rückverfolgung bis in den Zulauf des Behandlungsprozesses war beabsichtigt ebenso wie die Erkennung der im MBR-Prozess entstehenden, nicht eliminierbaren Metaboliten.

Neben den konventionellen Abwasserparametern wurden deshalb darüber hinaus auch substanzspezifische Analysen durchgeführt, die diese Verfolgung und Erkennung schwer abbaubarer Stoffe ermöglichen sollten.

Die jeweils zu untersuchenden Abwasserparameter dienten, abgestimmt auf die dazu verwendeten Ausgangs- und Endprodukte sowie auf das jeweilige Abwasser des Industriezweiges, der optimierten Steuerung der Anlagen und der Verfolgung des daraus resultierenden Behandlungsergebnisses in Bezug auf die Elimination von Nährstoffen.

Die darüber hinaus eingesetzten substanzspezifischen Analysenverfahren dienten dem Nachweis und der Charakterisierung solcher Schadstoffe oder ihrer Metaboliten, die sich im MBR-Prozess als nicht oder nur schwer eliminierbar erwiesen und deshalb noch im Permeat nachweisbar waren.

3.5.1 Konventionelle Abwasseranalytik

Alle konventionellen physikalisch-chemischen Abwasserparameter wurden analog der in Tabelle 3.5-1 aufgeführten DEV-Bestimmungsmethoden [27] oder durch äquivalente Labormethoden ermittelt.

Untersuchter Parameter	Abkür- zung	Eingesetztes Verfahren
pH-Wert	pН	DIN 38404, C 5
Leitfähigkeit	LF	EN 27888 : 1993 D, C 8
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	DIN 38 409, H 2
Absetzbare Stoffe, in 2 h	AS ₁₂₀	DIN 38 409, H 9
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	DIN ISO 15705 : 2003-09, H 45
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen	BSB_5	EN 1899-1 : 1998 D, H 51
Gesamter Organischer Kohlenstoffgehalt	тос	EN 1484 : 1997, H 3
Gelöster Organischer Kohlenstoffgehalt	DOC	EN 1484 : 1997, H 3 nach Membranfiltration
Gesamter Stickstoffgehalt	N _{ges}	DIN 38 409, H 27/28
Ammonium-Stickstoff	NH4-N	DIN 38 406, E 5
Nitrat-Stickstoff	NO ₃ -N	DIN 38 405, D 9 - 2
Nitrit-Stickstoff	NO ₂ -N	EN 26777 : 1993 D, D 10
Gesamter Stickstoffgehalt im Trockenrückstand	N _{ges} im TR	EN 25663 : 1993 D, H 11
Gesamter Phosphorgehalt	P _{ges}	EN 1189 : 1996 D, D 11
Gesamter Phosphorgehalt im Trockenrückstand	P _{ges} im TR	EN 1189 : 1996 D, D 11, nach Aufschluß
Sulfide	S ²⁻	DIN 38 405, D 26/27

Tabelle 3.5-1: Eingesetzte chemische, physikalisch-chemische, biochemische und biologische Untersuchungsmethoden [27]

Untersuchter Parameter	Abkür- zung	Eingesetztes Verfahren
ortho-Phosphat-P	PO ₄ -P	EN 1189 : 1996 D, D 11
Methylenblau-aktive Substanzen	MBAS	EN 903:1993; H 24
Bismut-aktive Substanzen	BiAS	DIN 38 409, H 23-2
Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen	AOX	EN 1485:1996 D; H 14
Extrahierbare Organische Halogenverbindungen	EOX	DIN 38 409, H 8
Phenolindex		DIN 38 409, H 16
Kohlenwasserstoff-Index	KW-Index	EN ISO 9377-2 : 2000 D, H 53
Silicium	Si	Labormethode (Bestimmung von Silicium mittels Graphitrohrofen- Atomabsorption, ISA SOP 027), s. Anlage.
Kupfer	Cu	DIN 38 406, E 7
Nickel	Ni	DIN 38 406, E 11
Quecksilber	Hg	EN 1483 : 1997 D, E 12
Spektraler Absorptionskoeffizient	SAK	DIN 38 404, C 3
Leuchtbakterientest	LID_{L}	EN ISO 11348-3 : 1998 D, L 34
Daphnientest	LID_D	DIN 38 412, L 11
Trockensubstanz	TS	EN 12880 : 2000 D, S 2a
Glühverlust	GV	EN 12879 : 2000 D, S 3a
Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen im Trockenrückstand	AOX imTR	DIN 38 414, S 18

3.5.2 Substanzspezifische Analytik

Eines der Ziele dieses Vorhabens und die daraus resultierende Durchführung der substanzspezifischen Analytik war die Beurteilung persistenter Schadstoffe mit unbekanntem ökotoxikologischem Potential hinsichtlich ihrer Abbaubarkeit und ihres Eliminationsverhaltens im MBR-Prozess. Um diese Aussagen treffen zu können, war eine möglichst weitgehende Identifikation der durch biochemische oder chemische Prozesse veränderten Stoffe, die sich im Permeat nachweisen ließen, erforderlich. Aber auch die Identifikation der bereits im Zulauf vorhandenen und im Permeat als nicht eliminierbar und somit als relevant erkannten Stoffe war beabsichtigt, auch wenn, wie noch im Folgenden ausgeführt wird, bei diesem Teil des Vorhabens - Identifikation - die größten Schwierigkeiten aufgrund fehlenden Referenzmaterials zu erwarten waren.

Ebenso war für eine quantitative Aussagen die Identifikation essentiell. Eine Quantifizierung mittels MS hängt vom massenspektrometrischen Respons des jeweiligen Moleküls ab, so dass entsprechende Standards zwecks Kalibrierung notwendig sind. Diese kann man nur käuflich erwerben oder synthetisieren, wenn man die Stoffe kennt, d.h., unzweifelhaft identifiziert hat. Während für Textilabwässern langjährige Erfahrungen bei der Identifikation mittels substanzspezifischer Bestimmungen bestanden [49, 58], lagen diese für Abwässern aus der Synthesechemie nur sehr bedingt vor [56]. Im Textilveredlungsprozess, wo eine Vielzahl von insbesondere polaren Stoffen zum Einsatz kommt, die dann alle auch im Abwasser auftauchen können, war ggf. mit Hilfe unserer Produktionen-Bibliothek eine Identifikation möglich, sofern diese dort gespeichert war. Wenn zuvor seitens des Anwenders Vergleichssubstanzen zur Verfügung gestellt werden

konnten, wurden diese verwendet.

Anders bei Abwässern aus der Synthesechemie: Bereits das Spektrum der im Zulauf der MBR-Anlage nachweisbaren Stoffe wird nur noch bedingt identifizierbar sein. Ziel einer chemischen Synthese ist es, die eingesetzten Stoffe möglichst quantitativ in die Zielverbindungen des Prozesses umzuwandeln und als Produkte aus dem Prozess auszuschleusen. Im Abwasser dagegen sollte man nur noch die Nebenprodukte der chemischen Synthese sowie Spuren der Ausgangsverbindung finden. Von den Nebenprodukten werden aber, wenn überhaupt, nur in den seltensten Fällen Vergleichsverbindungen zu Identifikations- und Quantifizierungszwecken existieren. Evtl. aus den Nebenprodukten während der Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren entstehende, im Permeat nachweisbare Metaboliten werden dagegen schon gar nicht als Vergleichssubstanzen verfügbar und deshalb nur schwer zu identifizieren sein.

Bei derartigen Abwässern waren für die Identifikation solch persistenter Stoffe von Beginn an Probleme zu erwarten, jedoch bewies die sog. Mischungsanalyse ohne eine vorherige Säulentrennung der Extraktgemische durchgeführt mittels FIA/MS/MS auch in vielen Fällen hier ihre Tauglichkeit [10, 16, 49, 47, 75, 77, 79, 81, 82, 83, 84, 85] und lässt sich mit sehr viel geringerem Zeitaufwand als LC/MS/MS durchführen. Für Aussagen zur Beurteilung der Elimination dagegen eignete sich sehr gut die Methode der FIA/MS-Bestimmung [75], die eine halbquantitative Beurteilung durch Einsatz der Mustererkennung zulässt.

Eine Identifizierung ist aber, wie zuvor erläutert, dann notwendig, wenn Aussagen zur quantitativen Leistungsfähigkeit des MBR Reinigungsverfahrens für problematische Abwasserinhaltsstoffe zu treffen sind. Da aber, anders als bei den Textilabwässern, für die überwiegende Zahl der charakterisierten Stoffe bei diesem Abwasser keine Referenzverbindungen vorlagen (und auch kommerziell nicht oder nur, verbunden mit erheblichen Kosten, erhältlich sind), musste auf die Ermittlung der absoluten Gehalte dieser Stoffe im Probenmaterial vielfach verzichtet werden! Wurden vielmehr relative Gehalte des Zu- und Ablaufs bestimmt. Daraus ließ sich dann der Eliminationsgrad rechnerisch ermitteln. Für eine qualitative ebenso wie für eine semiquantitative Abschätzung der Elimination konnte das zuvor beschriebene Verfahren der Mustererkennung mittels FIA/MS-Übersichtsspektren eingesetzt werden [75], mit dessen Hilfe zum Inhaltsstoffspektrum sehr verlässliche Aussagen getroffen werden konnten, die aufgrund des Verfahrens darüber hinaus auch zeitnah erhalten werden konnten.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, wie auch nicht anders zu erwarten, dass die Variabilität der die Membrananlage passierenden Stoffe stark von den im Zulauf enthaltenen Stoffen abhängig war, d.h., jeder von uns untersuchte Industriebetrieb besaß ein für ihn charakteristisches Abwasser. Dessen Zusammensetzung konnte sich über die Zeit aufgrund von Chargenproduktionsprozessen z.T. ganz erheblich verändern.

Das Ziel war, neben der Feststellung der Behandelbarkeit des Abwassers mittels MBR-Verfahren, zu erkennen, welche Stoffe in den Industrieabwässern sich der Elimination ganz oder zum überwiegenden Teil widersetzten. Sofern neue Stoffe, die nicht in den Zuläufen nachgewiesen werden konnten, in den Permeaten in erkennbaren Konzentrationen auftauchten, war zu prüfen, ob es sich um Metaboliten oder Stoffwechselprodukte der Biocoenose handelte. Um dieses Ziel erreichen zu können, wurden Zulauf und Permeat der Membranbelebungsanlage zeitkorrespondierend beprobt. Nach entsprechender Aufarbeitung der Proben wurden die Extrakte analog dem Analysenschema in Abbildung 3.5-1 mittels GC/MS und FIA-, LC/MS und -MS/MS untersucht.

Die Philosophie für die Vorgehensweise bei der substanzspezifischen Analytik sowie ihre Stärken und Schwächen bei der Hinterleuchtung des Eliminationsverhaltens der untersuchten Abwässer wird in den nachfolgenden Kapiteln des Bericht zu diesem Vorhaben noch eingehend beschrieben werden.



Abbildung 3.5-1: Aufbereitungs- und Analysenschema zur substanzspezifischen GC/MS, FIA-, LC/MS und -MS/MS-Untersuchung des Probenmaterials

3.5.2.1 In Abwässern vorkommende Schadstoffe und Methoden zu ihrer substanzspezifischen Bestimmung

Die von unpolaren organischen Schadstoffen wie z.B. Phenolen, Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Polychlorierten Biphenylen (PCB) oder Polychlorierten Dibenzodioxinen und -dibenzofuranen (PCDD/DF), um hier nur einige zu nennen, bei der Abwasser- und Schlammbehandlung ausgehenden Probleme und Gefahren sind hinlänglich bekannt. Der überwiegende Teil dieser Stoffe wird, am Klärschlamm adsorbiert, aus dem Abwasser entfernt. Anders dagegen verhalten sich die polaren Stoffe: Sie haben sich in den letzten Jahren eindeutig als die sehr viel problematischeren Stoffe im biologischen Abwasserreinigungsprozess erwiesen, da ihre Elimination selbst im MBR-Prozess als nicht immer gesichert gelten kann [5, 6, 26, 68, 74, 78, 79, 80]. Diese Schadstoffe können dann in den Kläranlagenabläufen, den Oberflächen- und Grundwässern beobachtet werden und lassen sich sogar im Trinkwasseraufbereitungsprozess nachweisen.

Für die Durchführung substanzspezifischer Untersuchungen zum Nachweis unbekannter Stoffe in diesen Matrices existieren vielfältigste chemische, chemisch-physikalische und physikalische Analysenmethoden wie z.B. Schwingungsspektroskopie (Infrarot- (IR) und Raman), kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) und Massenspektrometrie, um nur einige der am häufigsten gebrauchten und zur Identifikation geeigneten Analysenmethoden zu nennen. Liegt aber der unbekannte Stoff im Gemisch mit anderen Stoffen vor, so sind diese Störstoffe möglichst weitgehend abzutrennen, um dann den interessierenden Stoff in dieser Mischung bestimmen zu können. Umweltproben-Material wie z.B. Abwässer stellen solche Gemische dar, die bei der Bestimmung ausgewählter Einzelstoffe i.d.R. einer abtrennenden Vorbehandlung bedürfen. Hierzu können z.B. extraktive Verfahren verwendet werden, wenn so bereits eine genügend saubere Abtrennung von den Störstoffen (Matrix) erreicht werden kann. Chromatographische Trennverfahren stellen aber heute die am häufigsten angewandten und vielfach auch effizientesten Aufreinigungsverfahren dar, die, in-line gekoppelt mit entsprechenden Detektorsystemen, zur substanzspezifischen Analyse verwendet werden können. Aber auch die sog. Mischungsanalyse bietet Chancen zur Charakterisierung und Identifizierung [83][84][85].

Die Gaschromatographie in Kopplung mit Massenspektrometrie (GC/MS) gestattete bereits in den 70iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Untersuchung solchen Probenmaterials auf unzersetzt verdampfbare organische Stoffe. Später war auch GC in Kopplung mit IR verwendbar, jedoch war diese Methode bis vor wenigen Jahren noch häufig zu unempfindlich, um die Aufgaben der Identifikation von Spurenstoffen in der Umweltanalytik leisten zu können.

Lange Zeit aber fehlten insbesondere Verfahren, um die nicht unzersetzt verdampfbaren organischen Stoffe trennen und substanzspezifisch detektieren zu können. Derivatisierungen, welche die Stoffe in flüchtige, unzersetzt verdampfbare Verbindungen umwandelten, gestatteten die Trennung und Detektion, nicht derivatisierte Stoffe wurden aber diskriminiert und so der Bestimmung entzogen - häufig galt dies auch für den überwiegenden Anteil der organischen Inhaltsstoffe!

Mit dem Einsatz der Flüssigkeitschromatographie in Kopplung mit MS (LC/MS) haben sich seit Beginn der 80iger Jahre dann jedoch Möglichkeiten eröffnet [82], Stoffe, gelöst in organischen oder wässrig-organischen mobilen Phasen, auf analytischen Säulen, gefüllt mit einer ausgewählten spezifischen stationären Phase, aufzutrennen, die Stoffe zu erfassen und zu identifizieren.

Die Analytik entwickelte sich hier jedoch auch mit großer Geschwindigkeit weiter. So stellt die in-line Kopplung von LC mit MS und NMR, wie sie seit ca. 5 Jahren in einigen

Labors zum Einsatz kommt, folgerichtig eine vielversprechende Weiterentwicklung und komplementäre, unterstützende Identifikationsmöglichkeit dar, die in den nächsten Jahren die Horizonte der substanzspezifisch Analytik im Umweltbereich noch erheblich erweitern wird [92].

Dieser analytische Fortschritt wird aber auch nötig sein, um die Ziele der substanzspezifischen Analytik in diesem Bereich erreichen zu können - einen möglichst großen Anteil der die Abwasserbehandlung unbeschadet oder biochemisch verändert passierenden Schadstoffe zu erfassen und zu identifizieren. Die Identifikation der aufgrund effizienterer Behandlungsverfahren erfreulicherweise in immer geringeren Konzentrationen in der Umwelt anzutreffenden Stoffe sollte weiter verbessert werden. hat zu erfolgen, um so 1. zwischen wirklich persistenten Schadstoffen mit toxikologischem und/oder ökotoxikologischen Potential,

2. nicht-eliminierbaren, toxikologisch aber unbedenklichen und

3. Matrixkomponenten unterscheiden zu können.

3.5.2.2 Darstellung der angewandten Verfahren

In dem Vorhaben wurden zur substanzspezifischen Bestimmung der Abwasserinhaltsstoffe sowohl Analysen mittels

(1) GC/MS im positiven Elektronenstoß-Modus (EI(+)) als auch durch

(2) Fließinjektionsanalysen (FIA) und flüssigkeitschromatographische Trennungen (LC),

beide gekoppelt mit massen- (MS) und tandemmassenspektrometrischer Detektion (MS/MS), durchgeführt.

zu 1. Die Erfassung des unpolaren Anteil der Inhaltsstoffe erfolgte mit Hilfe der GC/MS unter Verwendung von Quarzkapillarsäulen (fused-silica). Für die Durchführung dieser Analysen waren die unpolaren Stoffe gezielt mit mehr oder minder unpolaren "Extraktionsmitteln" aus dem Abwasser anzureichern. Man verwendete dazu flüssig/flüssig-Extraktionen (kontinuierlich oder diskontinuierlich) mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar waren, um die Stoffe in der organischen Phase anzureichern. Alternativ dazu wurden jedoch auch Methoden der Festphasenextraktion (SPE) für solche Extraktions- und Anreicherungsoperationen eingesetzt, um so die organischen Stoffe gezielt modifizierten Kieselgelen zu adsorbieren und aufzukonzentrieren.

Nach Abtrennung des Extraktionsmittels, Trocknen und Einengen bzw. nach Trocknen der SPE-Kartuschen und Desorption der adsorbierten Stoffe mittels organischer Lösungsmittel oder deren Mischungen konnte dann die GC/MS-Screening-Analysen auf unpolare Stoffe durchgeführt werden. Die dabei aufgenommenen Totalionenströme (TIC)

ließen sich für eine gezieltere Suche mit deutlich verbesserter Nachweisempfindlichkeit nutzen, indem man gezielt eine Massenspuranalyse durchführte.

Für eine noch empfindlichere Bestimmung ausgewählter Targetverbindungen waren diese Extrakte entweder direkt verwendbar oder aber sie bedurften einer mehr oder minder umfangreichen Vorreinigung (clean up) zur Entfernung störender Matrixkomponenten. Die Verwendung des selected ion monitoring-Verfahrens (SIM) erlaubte eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit bei der Erfassung der Targetverbindungen.

Für evtl vorhandene leichtflüchtige organische Stoffe in den Abwässern stand die sog. Headspace-Analyse (Dampfraum) zur Verfügung oder die leichtflüchtigen organischen Stoffe wären nach Anreicherung an speziellen Adsorbentien (Tenax, XAD, Aktivkohle u.a.) mit anschließender Desorption (thermische oder Lösungsmittel-Desorption) bestimmt worden.

Zur Auftrennung der Inhaltsstoffe der organischen Extrakte oder der SPE-Eluate wurde die Hochauflösende (high resolution) Gaschromatographie (HR(GC)) in Verbindung mit Kapillarsäulen und gebundenen stationären Phasen (fused-silica) verwendet. Zur Detektion wurden massenspektrometrische Detektoren als substanzspezifische Detektoren (s. Experimenteller Teil) verwendet.

zu 2. Für die Untersuchung des polaren, unzersetzt nicht verdampfbaren (thermolabilen) Anteils wäre es zwar prinzipiell auch möglich gewesen, wie beschrieben, den polaren Anteil durch Derivatisierung in flüchtige, unzersetzt verdampfbare Stoffe umzuwandeln, um dann analytisch, wie zuvor bei den unpolaren Stoffen beschrieben, vorzugehen und zur Identifikation GC/MS einzusetzen. Diese Vorgehensweise hätte aber sämtliche Grenzen des Analysenumfangs gesprengt, da es für derartiges Probenmaterial kein universelles Derivatisierungsreagenz gibt, so dass eine Vielzahl verschiedenartigster Reagenzien für jede unterschiedlich zu derivatisierende funktionelle Gruppe hätten eingesetzt werden müssen. Darüber hinaus aber wären dann alle mit dem Derivatisierungsreagenz nicht reagierenden polaren Stoffe bei der Trennung diskriminiert worden, d.h. aufgrund ihrer Thermolabilität wären sie bereits im Injektor des GC oder aber bei der Trennung auf der Säule thermisch zerstört worden.

Hier bewirkte der Einsatz der Kopplungen der Flüssigkeitschromatographie in Kombination mit dem Detektorsystem MS (LC/MS) [93] [94] [95] einen "Quantensprung" bei der Bestimmung polarer organischer Wasserinhaltsstoffe. Ein Übriges bewirkte die Hochauflösende Flüssigkeitschromatographie ((HP)LC auf welche man in den vergangenen Jahren bei der Trennungen polarer Verbindungen ausweichen konnte. Wenn die Trennleistung dieser HPLC-Säulen selbst heute noch weit hinter denen von fused-silica Kapillarsäulen, wie sie in der GC-Trennung eingesetzt werden, zurückbleibt, so kann man doch ohne Derivatisierungen Mischungen nichtflüchtiger organischer Stoffe, gelöst in einer mobilen Phase, schonend an unterschiedlichsten stationären Phasen trennen. Da die Stoffe während des Trennvorgangs gelöst vorliegen, werden aufgrund einer fehlenden Flüchtigkeit oder Thermolabilität dieser Analyten keine Diskriminierungen aufgrund von thermischer Zerstörung auftreten können.

Durch Modifikationen der Säulenparameter, der eingesetzten stationären Phasen und durch Optimierung der mobilen Phase gelang es, die Effizienz der LC Trennungen immer weiter zu erhöhen, wobei insbesondere die voranschreitende Verwendung von sog. Umkehrphasen (reversed-phase; RP) in Verbindung mit wässrigen mobilen Phasen (Eluenten) diese Entwicklungen ermöglichten. Parallel dazu konnte die Empfindlichkeit und Selektivität der in Kopplung mit LC einsetzbaren substanzspezifischen Detektoren ebenfalls weiter gesteigert werden.

Die vor der routinemäßigen Kopplung von LC und MS über viele Jahre ausschließlich zur Detektion in der LC verwendeten hochempfindlichen optischen Systeme - UV/VISund Fluoreszenz - wurden bei diesen Untersuchungen auf polare organische Abwasserinhaltsstoffe als komplementäre Detektoren eingesetzt. Aber selbst mit dem Einsatz des Diodenarray-Detektors und der Möglichkeit eines UV-Spektrenvergleichs im Bereich 200-400 nm mit Spektren von Referenzverbindungen erreicht man i.d.R. nicht im entferntesten das gewünschte Maß an Spezifität, um einen Stoff unzweifelhaft identifizieren zu können [19].

Der Siegeszug der Kopplung von LC und MS in der Wasser- und Abwasseranalytik setzte ein, als sanft ionisierende Interfaces wie z.B. das Thermospray Interface (TSP) zur Kopplung genutzt wurden [7]. Dieser Trend verstärkte sich noch mit der Einführung der Atmospheric Pressure Ionisation-Interfaces (API) - Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) und Electrospray Interface (ESI) [82] in den 90iger Jahren. Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass sich die Philosophie zur Strategie der Identifikation polarer Stoffe nicht immer in Richtung sanft ionisierender Interfaces bewegte, vielmehr

strebte man zeitweise auch den Einsatz fragmentbildender Ionisierungstechniken wie z.B. die Particle Beam Ionisation (PBI) an [82] Dieses Verfahren lieferte EI-ähnliche Spektren. Jedoch aufgrund einer stark verminderten Empfindlichkeiten von PBI im Vergleich zu sanft ionisierenden Interfaces wie z.B. Thermospray Interface (TSP) und ganz besonders zu den API-Methoden (Atmospheric Pressure Ionisation) APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) und ESI (Elektrospray Ionisation) wurde diese Methode letztendlich immer weniger angewandt und verschwand mittlerweile ganz vom Markt.

Bei den für die Untersuchungen angewendeten API-Ionisierungsmethoden erhielt man im Ionisierungsprozess Molekül- oder Moleküladduktionen und somit die Information der Molaren Masse. Die Möglichkeit einer Identifikation der Ausgangsstoffe (Elternionen) anhand der Fragmentionen (Produktionen) war bei den durchgeführten Untersuchungen möglich, da es sich bei den eingesetzten Geräten um Tandemmassenspektrometer (MS/MS) handelte. Durch MS/MS mittels stoßinduzierter Dissoziation (CID; collisionally induced dissociation) erhielt man Fragmentionen, die eine Identifikation der Elternionen anhand der Produktionen zuließ. D.h., die Identifikation wurde nicht, wie sonst bei nicht substanzspezifischen Verfahren üblich, nur anhand von Standards mittels der Retentionszeit durchgeführt, sondern es wurden dazu auch die Molaren Massen bzw. das m/z-Verhältnis und die substanzspezifischen Fragmentspektren benutzt. Ein evtl. Vergleich der Retentionszeit mit Referenzmaterialien - sofern überhaupt vorhanden - diente ggf. als zusätzliche Absicherung.

Bei dieser Vorgehensweise wurde man in die Lage versetzt, polare organische Stoffe substanzspezifisch zu bestimmen - immer vorausgesetzt jedoch, dass die Stoffe ionisierbar waren.

Die Kopplung von LC mit MS mit fragmentbildenden Ionisierungsmethoden bot, anders als die GC/MS-Kopplung es i.d.R. mit der NIST-Spektrenbibliothek gestattet, nur bedingt die Möglichkeit eines schnellen Screenings - Bibliotheken fehlen bisher weitestgehend. Diese Variante der LC/MS-Analyse stellte aber eine der ersten und wichtigen Methoden für die Erkennung unbekannter Stoffe dar. Nach der Einführung der genannten sanft ionisierenden Interfaces wurden diese dann dazu benutzten, um Screening-Untersuchungen durchzuführen und hohe Probendurchsätze zu ermöglichen. Die Methode der Fließinjektionsanalyse in Verbindung mit MS-Detektion (FIA/MS) erzeugte Übersichtsspektren, welche Molekül- oder Moleküladduktionen enthielten. Anhand des dort erkennbaren Musters gelang es, sich in einem Bruchteil der Zeit, die sonst für LC/MS-Untersuchungen notwendig war, einen Eindruck über das in der jeweiligen Probe enthaltene Spektrum polarer Stoffe zu verschaffen, selbst wenn so keine eindeutige Identifizierung möglich war. Hinweise, in welche Richtung die Suche zu gehen hatte, konnten jedoch so erhalten werden.

Zur Identifizierung bedient man sich der Produktionen-Spektren. Dies lassen sich im MS/MS-Modus mittels CID erzeugen. Anders als bei dem Fragmentierungsvorgang unter Elektronenstoßionisierung (electron impact = El), wo es unter Elektronenbeschuss zur Ionisierung und gleichzeitigen Fragmentierung kommt, entstehen unter CID-Bedingungen durch nicht-elastische Zusammenstöße der durch sanfte API Ionisierung erzeugten Elternionen mit Edelgasatomen (= Stoßgas) Fragmente. Bestimmend für die Fragmentbildung, d.h., an welcher Stelle im Molekül die Bindungen zuerst brechen, ist ähnlich wie bei El-Ionisierung, abhängig von der Stabilität der intramolekularen Bindungen. Die mit definierten, charakteristischen Masse/Ladung-Verhältnisse (m/z) gebildeten Fragmente ermöglichen dann die Identifizierung der Stoffe im MS/MS Prozess. Diese Vorgehensweise lässt sich noch weiter perfektionieren, indem die sich bildenden Fragmente, wie z.B. bei ion-trap Geräten durch konsekutive Fragmentierungen (MSⁿ), für die Aufklärung der Vorläuferfragmente und letztendlich die Identifikation der Elternionen genutzt werden können.

Um das Spektrum der Abwasserinhaltsstoffe bei den Untersuchungen möglichst umfassend registrieren zu können, erfolgten die Untersuchungen einerseits im GC/MS Modus unter positiver Elektronenstoss-Ionisation (EI(+)). Andererseits wurden sowohl positive (+) als auch negative (-) Ionisation, überwiegend im APCI-Modus, im FIA und LC/MS-Modus durchgeführt. Die gewählten Betriebsweisen im GC/MS(+)- bzw. FIA/MS- und LC/MS-Modus(+/-) erlaubten es, wie zuvor beschrieben und eine nicht-diskriminierende Probenaufarbeitung vorausgesetzt, ein sehr breites Spektrum an unzersetzt flüchtigen bzw. polaren, niedermolekularen Abwasserinhaltsstoffen zu erfassen und zu identifizieren.

3.5.2.3 Experimenteller Teil

Eingesetzte Materialien

Die Abwässer zu diesen Untersuchungen entstammten entweder den beschriebenen labortechnischen MBR-Anlagen bzw. einer halbtechnischen MBR-Anlage. Es wurde versucht, die Abwässer unmittelbar nach Entnahme mittels Natriumazid (ß = 100 mg/L) zu stabilisieren, um einen weiteren biologischen Abbau zu verhindern.

Alle organischen Lösungsmittel bzw. deren Gemische für die Desorption der durch Festphasenmaterial angereicherten Stoffe bzw. die zur Aufnahme dieser waren Nanograde Lösungsmittel der Fa. Promochem, Wesel, bzw. Milli-Q Wasser aus einer Laboraufbereitungsanlage der Fa. Millipore. Für die LC-Chromatographie eingesetzte Lösungsmittel besaßen den Reinheitsgrad "HPLC-grade" und stammten ebenfalls von der Fa. Promochem.

Zur Festphasenextraktion wurden C_{18} -Material (Baker) oder Graphitized Carbon Black (GCB) (ICT) in unterschiedlichen, von den Herstellern angebotenen Kartuschengrößen, eingesetzt. Die Adsorbentien wurden vor ihrem Einsatz entsprechend den Vorgaben der Hersteller mit Nanograde Lösungsmittel der Fa. Promochem bzw. Milli-Q Wasser konditioniert. Die Beladung der C_{18} -Festphasenmaterialien erfolgte entsprechend den Richtlinien des Herstellers, wobei das C_{18} -Material mit einer Höchstmenge von max. 7% DOC beladen wurde, während GCB eine Beladung von ca. 15-20 % an DOC erlaubte.

Zur Filtration der Wasserproben vor der Festphasenextraktion (SPE) wurden Glasfaserfilter der Fa. Schleicher und Schüll, Dassel, benutzt, die zuvor bei 400°C konditioniert worden waren.

Natriumazid und Formaldehyd für Konservierungszwecke, Phosphorsäure und Natronlauge, welche für die pH-Einstellungen bei der Extraktion eingesetzt wurden sowie Ammoniumacetat zur Unterstützung der Ionisierung oder eingesetzt als Ionenpaar-Reagenz, waren Produkte der Fa. Merck mit dem Reinheitsgrad "Zur Analyse".

Alle hier eingesetzten Reinstgase waren Produkte der Fa. Linde.

Probenaufbereitung für substanzspezifische Untersuchungen

Entsprechend den uns zur Verfügung gestellten Analysendaten (CSB und DOC) der Abwässer erfolgte eine Aufbereitung, d.h. eine Extraktion und Anreicherung entsprechend den geplanten Untersuchungspfaden wie in Abbildung 3.5-1 dargestellt.

Probenaufbereitung zur Untersuchung mittels GC/MS

Probenmaterial aus dem Zu- und Ablauf (Permeat) wurde in Glasgefäße abgefüllt und, wie beschrieben, mit Natriumazid stabilisiert. Wenn das Material nicht unmittelbar weiterbearbeitet wurde, erfolgte eine Lagerung bei 4°C.

Bei der flüssig/flüssig-Extraktion wurden die Abwasserproben bei dem vorgefundenen pH zunächst mittels Hexan bzw. Dichlormethan in einem Perforator für leichtere bzw. schwerere Lösungsmittel (als Wasser) erschöpfend extrahiert. Dann wurde der pH-Wert durch Zugabe von H₃PO₄ auf pH 2 und anschließend nach Zugabe von NaOH auf pH 12
eingestellt und erneut extrahiert. Hexan wurde gewählt, um die Extrakte auch auf schwerflüchtige halogensubstituierte Inhaltsstoffe mittels ECD (Elektroneneinfang-Detektor) untersuchen zu können. Dichlormethan wurde gewählt, um auch flüchtige, mittelpolare Stoffe zu extrahieren. Nach den mehrstündigen, kontinuierlichen Extraktionen in Perforatoren für leichtere bzw. schwerere Extraktionsmittel wurden die so gewonnenen Hexan- bzw. Dichlormethanextrakte einer jeden Probe vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Aufkonzentrierung unter milden Temperaturen am Rotavapor (40°C) bei Drücken um 100-150 mbar wurden die Proben auf ein definiertes Volumen eingestellt. Das Probenmaterial konnte unmittelbar für die GC/MS Analyse und zur Analyse am ECD eingesetzt werden.

Probenaufbereitung zur Untersuchung mittels FIA- und LC/MS bzw. -MS/MS

Das Probenmaterial wurde nach vorgeschalteter Glasfaserfiltration auf C₁₈-SPE-Material (solid phase extraction) entsprechend den Angaben der SPE-Material-Hersteller (Beladung max. 7% DOC) angereichert. Nach diesem Aufkonzentrierungsschritt und Trocknung des Adsorbens im Stickstoffstrom erfolgte eine erschöpfende Elution des SPE-Materials entweder mittels Methanol oder sequenziell "selektiv" mit folgenden Lösungsmitteln oder deren Mischungen: Eluenten: I (Hexan/Ether (8:2); II. Ether; III. Methanol/Wasser (2:8); IV. Methanol). Die Eluate waren zur FIA- und LC-Analyse direkt einsetzbar.

Mittels Graphitized Carbon Black (GCB) angereicherte Stoffe wurden durch erschöpfende Methanolelution desorbiert.

Die so erhaltenen Eluate wurden auf definierte Volumina eingestellt und konnten dann unmittelbar zum FIA/MS-Screening bzw. zu LC/MS-Untersuchungen eingesetzt werden.

GC/MS-Ausrüstung und Untersuchungsbedingungen

Für die Untersuchungen der gaschromatographisch erfassbaren Inhaltsstoffe aller Abwässer wurde massenspektrometrische Detektion nach gaschromatographischer Trennung (GC/MS) auf zwei unterschiedlichen Geräten, einem Quadrupolgerät (TSQ 700) und einen ion-trap Gerät (GCQ), eingesetzt. Als GC angekoppelt am TSQ 700 diente routinemäßig ein Varian 3400 GC mit einer SE 54 fused silica Kapillarsäule der Fa. Chromatographie Service, Langerwehe/ Deutschland unter Benutzung des Trägergases Helium (Reinheitsgrad 99.999%). Das GCQ wurde mit einer HT 5 Kapillarsäule (SGE) mit einer Filmdicke von 0.22 μ m, einer Länge von 50 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm eingesetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen in Verbindung mit MS-Detektion waren wie folgt eingestellt:

TSQ 700: Temperaturprogramm von 60 nach 240°C mit 10°C/min; lineare Gasgeschwindigkeit: 15 cm/s; Injektor-Temperatur: 250°C; Transferline-Temperatur: 250°C; Ionenquellen-Temperatur: 150°C;

GCQ: Temperaturprogramm isoterm 40°C für 3 min, dann nach 260°C mit 10°C/min, dann 15 min isotherm bei 260°C; lineare Gasgeschwindigkeit: 35 cm/s; Injektor-Temperatur: 260°C; Transferline-Temperatur: 250°C; Ionenquellen-Temperatur: 175°C.

Als Massenspektrometer wurden ein TSQ 700 bzw. ein GCQ (beide Finnigan MAT, San Jose, CA, USA) eingesetzt. Die Elektronenstoßionisation (EI) wurde bei einer Energie von 70 eV durchgeführt. Am Elektronenmultiplier des TSQ war eine Spannung von 1200 V angelegt, während die Dynodenspannung 15 kV betrug. Die Ionenquellen-Temperatur betrug 150°C.

Das GCQ wurde im auto-mode betrieben mit einer Ionenquellen-Temperatur von 175°C.

Massen- und tandemmassenspektrometrische Ausrüstung

Für die Untersuchungen wurde ein TSQ 700 Massenspektrometer (Finnigan MAT) mit einer Octapol-Stoßzelle, 20 kV-Dynode und einer DEC 5000/33 Datenstation zusammen mit einem ESI- bzw. APCI-Interface desselben Herstellers eingesetzt.

Fließinjektionsanalyse (FIA/MS) und flüssigkeitschromatographische Trennungen mit massenspektrometrischer (LC/MS) bzw. tandemmassenspektrometrischer Detektion -MS/MS

Fließinjektionsanalysen mit massen- bzw. tandemmassenspektrometrischer Detektion (FIA/MS bzw. FIA/MS/MS) wurden unter Umgehung der analytischen Säule durchgeführt. Dabei wurde ein MS- bzw. MS/MS als Detektor über Atmosphärendruck-Interfaces (API) betrieben. Ein Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) bzw. ein Elektrospray-Interface (ESI) zur Kopplung mit dem FIA-System standen zur Verfügung.

Flüssigkeitschromatographische Trennungen mit MS- bzw. MS/MS Detektion (LC/MS bzw. LC/MS/MS) wurden unter Verwendung von unterschiedlichen analytischen Säule durchgeführt. Neben dem MS-Detektor wurde ein UV-DAD (Waters 996 Photodioden Array Detector) mit einem Millenium 2010 Daten System (Millipore) in Serie vor dem MS plaziert.

Die Untersuchungen wurden mit einem Waters 600 MS Pumpensystem durchgeführt. Eine Waters 510 Pumpe wurde zur Nachspeisung einer 0.1 *M* Ammoniumacetat-Lösung nach der LC-Trennung im APCI-mode eingesetzt.

Die mobilen Phasen im FIA/ESI- bzw. im FIA/APCI/MS-mode waren wie folgt zusammengesetzt: Methanol/Wasser (50/50 v/v), welche 1 % Essigsäure enthielt bzw. aus dem TSP-Gemisch (0.1 M wässrige Ammoniumacetat-Lösung) bestand. Die Flußraten für ESI bzw. APCI betrugen 0,2 bzw. 0,6 mL/min.

Die LC-Trennungen wurden i.d.R. auf einer Sperisorb 5 ODS (C₁₈; 5 µm) Kolonne (25 cm x 4.6 mm I.D.) (Chromatographie Service) durchgeführt. Für die Gradientenelution wurden unterschiedliche Gradientenprogramme gewählt: Gradientenprogramme 1: Komponente A: Acetonitril und Komponente B: Wasser/Methanol (80/20; v/v). Ein linearer Gradient, der innerhalb von 45 min von 10 nach 90 % der Komponente A in Komponente B lief, wurde gewählt und eine Flußrate von 1 mL/min eingestellt. Gradientenprogramme 2: Wie Gradient 1, jedoch Erreichung des Endzustands in 15 min.

Nach der Trennung auf der analytischen Säule und Detektion mittels UV-Dioden-array-Detektor, der sich in Serie vor dem MS-Detektor befand, wurde eine 0.1 M wässrige Ammoniumacetate-Lösung mit 0,5 mL/min hinzudosiert, so dass eine Gesamtflussrate von 1.5 mL/min resultierte.

Die Kopplung zwischen FIA- bzw. LC-System und MS-Detektor erfolgte über APCI- bzw. ESI-Interface. Im APCI- und ESI-Betrieb wurde durch Splitschaltung mittels eines Valco-Dreiwege-Splitventils ein Großteil der Probe ungenutzt verworfen. Die zur Messung benutzte Probe wurde über eine Kapillare ins MS zur Ionisierung unter Atmosphärendruck geführt.

Alle Lösungsmittel waren zunächst mit Ultraschall und anschließend mittels Helium entgast worden.

Massen- und tandemmassenspektrometrische Aufnahmebedingungen

Bei der Kopplung der FIA- und LC-Einheit mit den unterschiedlichen Interfaces wurden unterschiedliche Ionisierungsbedingungen benutzt:

ESI: Temperatur der Kapillare: 200 °C;

APCI: Temperatur der Kapillare: 200 °C, Vaporizer Temperatur 400 °C.

Unter diesen Bedingungen stellte sich ein Druck von 0,5 Torr (1 Torr = 133,322 Pa) in der Ionenquelle ein, während der Druck im Manifold des Massenspektrometers ca. 2 x 10^{-5} Torr betrug. Die Messungen mit dem TSQ 700 wurden bei einer Multiplier-Spannung (SEV) von 1200 V und einer Dynodenspannung von 15 kV durchgeführt.

FIA/MS-Übersichtsspektren und LC/MS-Analysen wurden aufgenommen, indem für die ESI- bzw. APCI-Ionisierung ein Aufnahmebereich von 100 bis mindestens 500 u gewählt wurde. Die Scanrate bei FIA betrug 1 s⁻¹, während die Aufnahmedauer im LC-Betrieb 3 s betrug. Es wurden im ESI- bzw. APCI-Ionisierungsmode sowohl positive als auch negative Ionen aufgenommen.

Zur Identifikation der Stoffe wurden Produktionen durch MS/MS aufgenommen, nachdem diese durch stoßinduzierte Dissoziation (collisionally induced dissociation; CID) mittels Argon als Stoßgas erzeugt worden waren. Im MS/MS mode stellte sich dabei ein Ionenqellendruck von 0.5 Torr ein. Unter CID-Bedingungen herrschte in Quadrupol 2 (Stoßzelle) ein Stoßgas-Druck p_{Ar} zwischen 1,3 und 1,5 mTorr, wobei Argon als Stoßgas diente. Die Stoßenergie war variabel zwischen 0 und -200 eV, i.d.R. wurde aber eine Stoßenergie zwischen -10 und -50 eV gewählt.

Unter diesen MS/MS-Bedingungen arbeitete der SEV in Quadrupol 3 mit 1500 V und die Spannung der Konversionsdynode war auf 15 kV justiert.

Bei der Aufnahme von Elternionenspektren bzw. von Neutralteil-Verlustspektren mit Hilfe von MS/MS zur substanzgruppenspezifischen Charakterisierung von

Gemischinhaltsstoffen wurden identische Bedingungen wie bei der Erzeugung von Produktionenspektren eingestellt.

Zur Akkumulation von sog. "Übersichtsspektren" durch Fließinjektionsanalyse unter Umgehung der analytischen Säule (FIA/MS) wurden jeweils 50 Aufnahmezyklen registriert. Die Injektionsvolumina im FIA-mode waren durch Probenschleifen vorgegeben und betrugen 5 µL bei APCI- und ESI-Ionisierung. Die gemittelten Massenspektren aus dem so erzeugten Ionenstrom, der vom Signalanfang bis zum Signalende aufgenommen worden war, werden als Übersichtsspektren bezeichnet.

Um die unbekannten Stoffe anhand ihrer Produktionenspektren, die nach FIA/MS/MS bzw. LC/MS/MS aufgenommen worden waren, zu identifizieren, wurde durch Interpretation der entstandenen Fragmente versucht, auf das Elternion rückzuschließen. Zuvor wurde jedoch ein Vergleich dieser Spektren mit den, in unserer Spektrenbibliothek polarer organischer Stoffe gespeicherten Spektren, durchgeführt.

3.5.2.4 Allgemeine Vorgehensweise bei der substanzspezifische Analytik von Abwasserinhaltsstoffen aus dem MBR-Prozess

Möglichkeiten zur Erfassung unpolarer organischer Abwasserinhaltsstoffe mittels MS

Das Spektrum der unpolaren, mittels GC/MS substanzspezifisch erfassbaren Stoffe im Permeat nach dem MBR-Prozess ist i.d.R. noch stärker eingeschränkt als nach einer konventionellen Behandlung [6]. Der überwiegende Teil dieser Stoffe wird durch Adsorption an dem in höherer Konzentration vorhandenen Belebtschlamm aus dem Abwasser eliminiert werden. Der dann noch verbleibende, mittels GC/MS im EI(+)-Modus nachweisbare Rest kann dann mittels umfangreicher, kommerziell erhältlicher Spektrenbibliotheken mit EI-Fragmentspektren auf seine Identität hin untersucht werden. Trotz dieser verfügbaren EI-Bibliotheken wird der Anteil der identifizierten Stoff aus behandelten Abwässern aber nicht sehr groß sein, da es sich vielfach um Stoffe handelt, die durch biologische Reaktionen verändert wurden. Dabei bekamen unpolare Stoffe eine polarere Struktur, die sie der GC/MS-Analyse ohne eine vorherige Derivatisierung entzieht. Selbst aber in unbehandelten Abwässern kann, muss aber die Anzahl der mittels GC/MS erfassbaren Stoffe nicht unbedingt sehr groß sein. Entscheidend für das Vorhandensein unpolarer Stoffe im Abwasser sind die durchgeführten Verarbeitungsprozesse und die dabei vom Abwasseremittenden eingesetzten Ausgangsstoffe.

Möglichkeiten zur Erfassung polarer organischer Abwasserinhaltsstoffe mittels MS

Will man heutzutage polare Stoffe, wie man sie überwiegend nach aeroben biologischen Prozessen im Ablauf von Kläranlagen antrifft, detektieren und identifizieren, so kann man sie, wie zuvor beschrieben, entweder derivatisieren und anschließend einer GC/MS Messung im EI(+)-Modus unterwerfen. Die Stoffe lassen sich dann anhand der Fragmentionen-Spektren, wie sie im El-Prozess entstehen, identifizieren - verbunden mit all den zuvor schon erwähnten Diskriminierungen. Deshalb hat sich die bis in die 90-iger Jahre verfolgte Philosophie der Derivatisierung polarer Abwasserinhaltsstoffe zum Zweck ihres Nachweises und ihrer Identifikation trotz einer wachsenden Zahl von Derivatspektren in den kommerziell verfügbaren El-Bibliotheken mit der Etablierung der Kopplung von LC und MS weitgehend überlebt. Mit den heutzutage verwendeten LCbzw. FIA-MS bzw. MS/MS Verfahren stehen Methoden zur substanzspezifischen Identifikation zur Verfügung, die keine Derivatisierung erforderlich machen. Somit ließ sich auch der Nachteil der Diskriminierung der Stoffe, die nicht mit dem Derivatisierungsreagenz reagierten, weitgehend beseitigen. D. h., man versucht die Stoffe underivatisiert mittels FIA- bzw. LC/MS von der Matrix abzutrennen, zu detektieren und mittels MS/MS bzw. MSⁿ zu fragmentieren, um sie dann anhand ihrer Produktionenspektren identifizieren zu können.

In beiden Fällen, d.h., bei unpolaren ebenso wie polaren Stoffen bzw. nach GC/MS oder <u>nach FIA- bzw. LC/MS/MS, benutzt man zur Identifikation die charakteristischen</u> Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ. Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Fragmente, die in ihrer Spezifität zur Charakterisierung von Molekülen dem Fingerabdruck des Menschen bei seiner Identifikation gleichkommen.

Grenzen der Erfassung und Identifizierung organischer Abwasserinhaltsstoffe mittels MS

Voraussetzung für die Erfassung beider Arten von Abwasserinhaltsstoffen mittels MS unpolar bzw. polar - ist, dass die Stoffe ionisierbar sind, wenn sie in das MS gelangen. Dabei sollten die Stoffe, wie nach GC Trennung und El-Ionisation, entweder als Fragmente erscheinen oder, wie nach FIA unter Umgehung der analytischen Säule bzw. nach LC-Trennung, als Molekül- bzw. Moleküladduktionen registriert werden können.

Ist die Voraussetzung der Ionisation erfüllt, so besteht für die Identifikation unpolarer ebenso wie polarer organischer Abwasserinhaltsstoffe die Notwendigkeit der Erzeugung charakteristischer Fragmente entweder im EI(+) Modus oder im Collision Induced Dissociation-Modus (CID mittels MS/MS im positiven oder negativen Modus), so dass man Produktionenspektren erhält.

Jedoch damit sind die Stoffe noch nicht identifiziert. Die Identifizierung erfolgt nach der GC/MS-Analyse anhand von Spektrenbibliotheken. Stehen aber, wie zuvor berichtet, zur Identifikation unpolarer als auch polarer Stoffe keine Referenzspektren aus Produktionen-Bibliotheken zur Verfügung, muss die Identifikation durch einen erfahrenen MS/MS-Fachmann anhand der gewonnenen Daten erfolgen. Dabei wirkt sich die MSⁿ-Variante bei den heutzutage immer häufiger eingesetzten MS-Geräten auf den Identifikationsprozess positiv aus, da man auch noch die zunächst im MS/MS (MS²) entstehenden Fragmente weiter zu ebenfalls charakteristischen Sekundärfragmenten zerlegen kann.

Falls aber möglich, wird unter Nutzung vorhandener oder ggf. nach Synthese von Referenzsubstanzen die Verifikation der Produktionen-Spektren mittels dieser Standardsubstanzen durchgeführt. Auf diese Weise neu anhand ihrer Produktionen-Spektren identifizierte Stoffe biogenen Ursprungs bzw. synthetisierte Referenzsubstanzen sollten unter Überprüfung der Substanzreinheit mittels LC/MS unmittelbar in Form ihrer Produktionen-Spektren in die Bibliothek des aufnehmenden Geräts übernommen werden. Dort stünden sie dann für weitere analytische Anwendungen zur Verfügung.

Obwohl für unpolare organische Abwasserinhaltsstoffe die Anzahl der EI(+)-Produktionen-Referenzspektren sicherlich noch sehr zu wünschen übrig lässt, kann man im Falle, dass man polare Stoffe mittels FIA- bzw. LC/MS/MS identifizieren will, aber auf keinerlei Bibliotheken von Produktionen-Spektren zurückgreifen. Derzeit existieren für polare Stoffe, anders als bei vielen GC kompatiblen Verbindungen, noch keine universell einsetzbaren, für die Identifikation aber essentiellen Produktionen-Spektren Bibliotheken. In unserem Hause existieren nur selbsterstellte Produktionenspektren-Bibliotheken für unsere eigenen Geräte. Darin waren nur die Stoffe enthalten, die für uns als Referenzsubstanzen zuvor verfügbar waren und die nach Identifikation zwecks Registrierung in die Bibliothek aufgenommen worden waren. Diese dann so erzeugten Produktionenspektren-Bibliotheken sind, wenn überhaupt, auf fremden Geräten aber nur bedingt einsetzbar, da bisherige Untersuchungen bewiesen haben, dass das Fragmentierungverhalten unter CID-Bedingungen nicht nur gerätespezifisch, sondern auch abhängig von der zur Erzeugung von Fragmenten eingesetzten Technik - CID mittels MS/MS, MSⁿ auf ion-trap Geräten bzw. in-source CID - ist [77, 81, 82].

Erzeugt man also auf demselben Gerät Produktionen von unbekannten Stoffen unter Anwendung gleicher MS/MS-Bedingungen, so sind die Spektren reproduzierbar und die Spektren von Produktionen aus Standard bzw. Analyse werden sehr gut übereinstimmen. D.h., Voraussetzung für die Vergleichbarkeit ist, dass gleiche Bedingungen und identische Gerätetechnik verwendet wurden. Die Erzeugung dieser Produktionen bedarf des Einsatzes spezifischer Techniken wie z.B. stoßinduzierte Dissoziation (CID; collisionally induced dissociation). Dabei wird die Fragmentierung der Elternionen durch Zusammenstöße eines Edelgases mit den Elternionen herbeigeführt. Diese sog. Tandemmassenspektrometrie (MS/MS) lässt sich aber auch mittels sog. ion-trap Geräte durchführen, wobei man theoretisch sogar eine MSⁿ-fache Fragmentierung der Elternbzw. der daraus gebildeten Produktionen erreichen kann. Dies kann dann der weiteren Absicherung der Identifizierung durch konsekutive Fragmentierung und Aufklärung entstehender Primärfragmente dienen [82].

Eine Fragmentierung der Eltern- bzw. Produktionen ließe sich auch durch das sog. "insource CID-Verfahren" erreichen. Hier findet bereits bei der Ionisierung in der Quelle eine Fragmentierung durch Zusammenstöße frisch erzeugter Ionen aufgrund eines erhöhten Drucks in der Ionenquelle statt. Die Methode wurde insbesondere von Anwendern eingesetzt, deren MS-Gerät aus Kostengründen noch nicht MS/MS- oder MSⁿ-fähig war. Daraus resultiert für diese Fragmentierungstechnik auch der Ausdruck "poor-man-CID".

Obwohl es unbestrittenermaßen durch dieses Verfahren in der Vergangenheit zu erheblichen Informationszugewinnen gekommen ist, setzt diese Methode aber eine nahezu perfekte chromatographische Abtrennung des Analyten sowohl von den in der Mischung vorhandenen anderen Analyten als auch von den Matrixsubstanzen voraus. Nur so kann man der Entstehung von Mischungen aus Produktionen und somit letztendlich uninterpretierbaren Produktionenspektren vorbeugen. Auf die Anwendung dieser Technik wurde im Rahmen dieses Vorhabens verzichtet, da die Geräte MS/MS-Optionen besaßen. So konnte unsererseits auf die originäre CID-Methode zur Erzeugung von Fragmenten zwecks Identifikation zurückgegriffen werden.

Da man möglichst alle relevanten Abwasserinhaltsstoffe erfassen wollte, durfte man auch keine diskriminierenden Extraktions- und Anreicherungsverfahren verwenden, vielmehr waren die Proben durch vollständige Extraktionen aufzubereiten. So gewonnene Extrakte von Abwasserinhaltsstoffen aus Zu- und Ablauf können i.d.R., wenn überhaupt, dann jedoch nur unter großem Aufwand, d.h., Einsatz von Zeit und Verwendung unterschiedlichster Säulenmaterialien und Eluenten so erfolgreich aufgetrennt werden, dass in-source-CID möglich wird. Da dies bei derartigen Probenmaterialien aber letztendlich nicht sichergestellt werden kann, wurde unsererseits auf die CID-Methode in Kombination mit Fließinjektionsanalyse (FIA) zur Erzeugung von Fragmenten (FIA/MS/MS) zwecks Identifikation zurückgegriffen. Hier wurden nach Ionisierung über Massenfilter Ionen mit definiertem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) ausgewählt, die dann mittels MS/MS in ihre Fragmente zerlegt wurden.

Durch die Gerätetechnik bedingt, ist es möglich im FIA/MS/MS-Modus nur die zuvor ausgewählten Ionen zu fragmentieren. Die sog. Mischungsanalyse lässt sich mit sehr viel geringerem Zeitaufwand durchführen und liefert auch sehr verlässliche Ergebnisse [47, 75, 83, 84, 85]. Nichts desto trotz ist die Vorgehensweise der Fragmentierung nach einer LC-Trennung (LC/MS/MS) die verlässlichere Methode, denn nur sie verhindert die Entstehung von Mischungsspektren bestehend aus Produktionen evtl. in der Mischung vorhandener isomerer bzw. isobarer Verbindungen.

Als wenig hilfreich bei der Identifikation negativ erzeugter Ionen erwiesen sich negative MS/MS-Produktionenspektren. Da es sich häufig um geladene, polare Stoffe handelt, erhält man mittels CID(-) Produktionenspektren mit nur sehr wenigen Fragmentionen, die darüber hinaus auch noch aus Säurerest-Ionen, wie z.B. [SO₃]⁻, [HSO₄]⁻, bestehen, aber keinerlei Information zum Aufbau des organischen Restmoleküls liefern.

Eigene Erfahrungen mit der substanzspezifischen Analytik - Möglichkeiten und Grenzen im Hinblick auf die Zielsetzung

Umfangreiche Erfahrungen in der substanzspezifischen Analytik zur vertieften Aufklärung des Inhaltsstoffspektrums von Wässern und Abwässern existieren im Umweltanalytischen Labor des ISA seit mehr als 20 Jahren für unpolare [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38] und seit mehr als 16 Jahren für polare Stoffe [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 26, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77].

Insbesondere ließen sich die Erfahrungen, die im ISA bei dem Einsatz der substanzspezifischen Analytik zur Erfassung polarer Stoffe in diesen Matrices gesammelt werden konnten, für den Nachweis der polaren Stoffe einsetzen [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 26, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]. Die zur Auswertung und Beurteilung verwendeten Erfahrungen liegen heute, z.T. zusammengestellt und in Standardwerken publiziert, vor [24, 75, 76, 77, 81, 82].

Für beide Formen der substanzspezifischen Analytik lagen langjährige Erfahrungen vor, jedoch waren die Erfahrungen auf ganz spezifische Abwässer beschränkt. So gehörten Textilabwässern [49, 58] zu den Abwässern, wo unsererseits langjährige Erfahrungen gesammelt werden konnten, für die Untersuchung von Abwässern aus der Synthesechemie dagegen waren die Erfahrungen auf Abwässer aus der pharmazeutischen Industrie beschränkt [56]. Denn anders als im Textilveredlungsprozess, wo zwar eine Vielzahl von Stoffen zum Einsatz kommt, die man ggf. als Vergleichssubstanzen zuvor mittels MS aufnehmen und "katalogisieren" kann [49, 58], wird bei der Untersuchung von Abwässern aus der Synthesechemie, bereits das Spektrum der im Zulauf der Anlage vorkommenden Stoffe nur noch bedingt identifizierbar sein. D.h., die im unbehandelten Abwasser der Chemischen Industrie vorkommenden Stoffe lassen sich, anders als die bei der Textilveredlung zum Einsatz kommenden Hilfsstoffe, nicht problemlos mit Hilfe der industrieseitig zur Verfügung gestellten Vergleichssubstanzen identifizieren. Selbst die in den ISA-Massenspektrometern zur Verfügung stehenden selbsterstellten Spektrenbibliotheken für polaren Stoffe waren für die Identifizierung der Stoffe aus Proben, die nicht der Textilindustrie entstammten und aus den zuläufen zur MBR-Behandlung entnommenen wurden, nicht sehr hilfreich. Unsere Bibliotheken enthielten ktren von Stoffen aus dem Bereich der Wasch- und

überwiegend Produktionenspektren von Stoffen aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel und der Textilveredlung.

Dieses Problem bei der Identifikation der Abwasserinhaltsstoffe aus der chemischen Industrie durchzog diese Untersuchung wie ein roter Faden. So wird bereits das Spektrum der im Zulauf der MBR-Anlage nachweisbaren Stoffe nur noch bedingt identifizierbar sein, gleichgültig, welche substanzspezifische Analysenmethode verwendet wird. Die geht schon aus der Zielstellung einer chemischen Synthese hervor: Ziel einer chemischen Synthese ist es nämlich, die eingesetzten Stoffe möglichst guantitativ in die Zielverbindungen des Prozesses umzuwandeln und als Produkte aus dem Prozess auszuschleusen. Im Abwasser dagegen sollte man nur noch die Nebenprodukte der chemischen Synthese sowie Spuren der Ausgangsverbindung finden. Von den Nebenprodukten werden aber, wenn überhaupt, nur in den seltensten Fällen Vergleichsverbindungen zu Identifikations- und Quantifizierungszwecken existieren. Dieses gilt insbesondere auch für die im MBR-Behandlungsprozess entstehenden biochemischen Abbauprodukte (Metaboliten). Es kann nicht erwartet werden, wenn bereits für die Syntheseprodukte und Nebenprodukte keine Referenzsubstanzen existieren, dass dann für die evtl. aus den Nebenprodukten entstehenden, im Permeat nachweisbaren Metaboliten Vergleichssubstanzen verfügbar sein werden. Diese werden deshalb nur sehr schwer zu identifizieren sein. Bei diesen Abwässern waren also für die Identifikation persistenter Stoffe von Beginn an die Probleme vorprogrammiert.

Waren bei konventioneller Behandlung von Textilabwässern die Hilfsstoffe mit verminderter Konzentration zwar, aber in unveränderter Form i.d.R. noch im Ablauf wiederzufinden, so gilt dies nicht unbedingt auch für Stoffe, die zuvor mittels MBR-Verfahren behandelt wurden. Aufgrund des Verfahrensprinzips muss mit einer intensivierten biochemischen Umsetzung dieser Stoffe bis hin zur vollständigen Mineralisierung gerechnet werden. D.h., durch die Behandlung mittels MBR-Verfahren sollten die Stoffe aus der chemischen Synthese verstärkt entweder mineralisiert werden oder, wenn kein vollständiger Abbau (Mineralisierung) stattgefunden hat, sollten Metaboliten der im Zulauf nachweisbaren Stoffe entstanden sein. Dadurch wird eine Identifizierung noch weiter kompliziert, denn anders als bei den Abwässern aus der Textilveredlung lassen sich bei Abwässern aus der Synthesechemie Veränderungen unbekannter Ausgangsmoleküle noch schlechter erklären.

Weiterhin muss damit gerechnet werden, dass der überwiegende Teil der biologischen Abbauprodukte (Metaboliten) aus den unter aeroben Bedingungen ablaufenden Behandlungen sich zu immer stärker polaren Stoffen hin verändert. D.h., es entstehen Stoffe, die vermehrt Sauerstoffatome im Molekül enthalten (Aldehyde, Ketone, Alkohole,

38

Carboxylate, Glucoronide, Sulfate) werden. Diese für GC/MS-Untersuchungen unerwünschten Veränderungen ermöglichen es den Bakterien diese Stoffwechselprodukte aus den Bakterienzellen zurück in das Abwasser auszuschleusen. Mit wenigen Ausnahmen, wie z.B. bei kleinen Molekülen oder einigen Phenolen, lassen sich diese Stoffe mittels GC/MS dann nicht mehr ohne eine vorherige Derivatisierung nachweisen und identifizieren. Auf die Problematik, dass es kein universelles Derivatisierungsreagenz für die unterschiedlichen Typen potentiell auftretender Metaboliten gibt und somit Stoffe immer underivatisiert bleiben und daher auch diskriminiert werden, wurde hingewiesen. Somit verbleibt nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil mittels GC/MS erfassbarer Stoffe. Letztendlich wird so ein reduziertes Schadstoffspektrum vorgetäuscht, obwohl der Grund in einer Diskriminierung nicht derivatisierter polarer organischer Stoffe zu suchen ist.

Als Alternative zur Untersuchung dieser komplexen Gemische polarer organischer Stoffe mittels GC/MS nach vorheriger Derivatisierung boten sich seit nun mehr als 10 Jahren zwei Verfahren an, die keine unzersetzte Verdampfbarkeit der Moleküle voraussetzten. Zu einen war dies die Fließinjektionsanalyse (FIA), zum anderen die Flüssigkeitschromatographie (LC), beide in Kombination mit Massenspektrometrie (FIA- bzw. LC/MS) unter Verwendung des Thermospray- [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53] bzw. der Atmosphärendruck-Interfaces (API) [5, 6, 20, 21, 26, 53-64, 66, 67, 68, 69, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 78, 79, 81].

Über die Vorzüge dieser Methoden wurde berichtet. Aber selbst bei diesen Methoden kann es zu Diskriminierungsreaktionen kommen. Diese treten dann auf, wenn eine Ionisierung unter den eingestellten Bedingungen der Analyse nicht möglich ist. Konkurrenzreaktionen aufgrund unterschiedlicher Protonenaffinitäten der unterschiedlichen Stoffe, wie sie bei der gleichzeitigen Ionisierung der Gemische im FIA/MS-Modus [75] vorkommen können, sind dafür verantwortlich. Diese können zu einer völligen Unterdrückung des Analyten führen, lassen sich aber weitestgehend durch eine Auftrennung mittel vorgeschalteter LC vermeiden. Damit stehen Methoden zur Verfügung, die je nach Molekülstruktur und Elementkombination polare Stoffe zu ionisieren und mittels MS substanzspezifisch zu charakterisieren vermögen. Ein Screening der polaren Stoffgemische mit Hilfe der FIA liefert bereits vorab in einem Bruchteil der Zeit, die für eine LC-Analyse notwendig ist, wichtige Informationen für die spätere LC/MS-Analyse, indem sie die Aufnahme eines sog. Übersichtsspektrum der ionisierbaren Stoffe ermöglicht [75, 77, 81]. So erhält man bereits die Information über den optimalen Ionisierungsmodus, d.h., ob sich die Inhaltsstoffe im positiven oder negativen Modus ionisieren lassen. Auch die Wahl der Interface Typs Thermospray- oder API-Interface (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation- (APCI) oder Electrospray-Interface (ESI)) - bestimmt nicht unmaßgeblich das Analysenergebnis [77, 81]. In Abhängigkeit der Auswahl heute überwiegend angewandter Interfaces - APCI oder ESI - werden für gleiche Stoffe höchst unterschiedliche Ionisierungsausbeuten erhalten. Teilweise kommt es auch trotz des außerordentlich sanften Ionisierungsprozesses, der i.d.R. nur Molekül- oder Moleküladduktionen erzeugt, zu unerwünschten Zerstörungen der Moleküle [77, 81, 82], die aber bei realen Proben nicht immer unmittelbar erkennbar sind.

Sowohl früher bei Verwendung des Thermospray-Interfaces ebenso wie bei den heute eingesetzten API-Interfaces erwartete man die ausschließliche Bildung von Moleküloder Moleküladduktionen während des Ionisierungsprozesses. Dieser Vorteil sanfter Ionisierungsverfahren im Vergleich mit der Elektronenstoßionisierung (EI), der die Information der Molmasse beinhaltet, wurde andererseits in Zeiten, wo MS/MS-Optionen der Geräte mit erheblichen Kosten verknüpft waren, häufig auch als großer Nachteil empfunden, da man ohne diese zusätzliche Option nur sehr schwer verlässliche Strukturinformationen erhalten konnte [75, 82]. Diese durch Geräteneuentwicklungen mittlerweile weitgehend überwundene Problematik bei der Identifikation wurde neben anderen Vor- und Nachteilen der substanzspezifischen Analytik bereits ausführlich beschrieben. Der eingeschlagene Weg zum Nachweis und Charakterisierung bis hin zur Identifizierung persistenter unpolarer und polarer organischer Schadstoffe im MBR-Prozess bei der Behandlung von Abwässern aus der Chemischen Industrie und der Textilindustrie ist damit beschrieben und vorgegeben, die Ergebnisse werden bei den untersuchten Abwässern dargestellt und diskutiert. 3.5.2.5 Substanzspezifische Analytik auf persistente unpolare und polare organische Stoffe

Untersuchung auf unpolare Stoffe

Das Spektrum der unpolaren, unzersetzt verdampfbaren und deshalb auch mittels GC/MS handhabbarer Stoffe aller im Rahmen des Projekts untersuchter Abwässer war quantitativ sehr begrenzt. Der überwiegende Anteil der Abwasserinhaltsstoffe gehörte zu den polaren bis stark polaren Verbindungen, die aufgrund ihrer Polarität mittels GC/MS nur durch einen vorherigen Derivatisierungsschritt hätten bestimmt werden können. Nur wenn es sich um spezifische Abwässer mit ähnlichen Stoffen handeln würde, wäre der Zugewinn an Information durch Derivatisierung hilfreich, ansonsten sollte man diesen aber nicht überschätzen, insbesondere wenn es sich um biologisch veränderte Stoffe im Permeat handelt. Denn viele der unpolaren Stoffe, die noch im Zulauf zur biologischen Stufe als solche mittels GC/MS nachgewiesen werden können, werden im Behandlungsprozess durch biochemischen Umbau in polarere Stoffe (Metaboliten) umwandelt und sind dann im Permeat mittels GC/MS nicht mehr nachweisbar.

Extraktion, Anreicherung und Untersuchungsbedingungen zum Nachweis unpolarer Abwasserinhaltsstoffe

Die Probenvorbereitung für die GC/MS Analyse bestand in einer kontinuierlichen flüssig/flüssig Extraktion mittels Hexan bzw. Dichlormethan wie im Experimentellen Teil beschrieben. Bei dieser Vorgehensweise sollte der Hexanextrakt die sehr unpolaren Stoffe enthalten, während der Dichlormethanextrakt neben den mittelpolaren Stoffen auch die polareren Stoffe enthalten sollte.

Durch Ansäuern des Probenmaterials forcierte man die Extraktion der als Anionen und daher so nicht extrahierbar vorliegender organischer Verbindungen, während man durch Alkalisieren protonierte basische Stoffe deprotonierte und sie so extrahierbar machte. Die Vorgehensweise ist im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

Um die unmittelbare Vergleichbarkeit der Totalionenstromchromatogramme (TIC) sicherzustellen, wurden die Proben unter standardisierten GC- bzw. MS-Bedingungen analysiert und die Ionenströme ggf. zur Erleichterung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse und Anwendung visueller Beurteilungsmethoden (Mustererkennung) aufeinander normiert.

Dies ermöglichte im Screening-Ansatz anhand der Retentionszeiten eine Ja/Nein-Aussage zum Vorhandensein eines Stoffes. Traten nach Vergleich der Fragmentspektren dennoch Zweifel auf, erfolgte abschließend eine Verifizierung des Screening-Ergebnisses mittels MSⁿ.

Die im Ergebnisteil gezeigten Abbildungen können nur jeweils eine Auswahl aus den Untersuchungsergebnissen der Abwässer unterschiedlicher Herkunftsfirmen darstellen. Sofern in dem Abwasser relevante problematische unpolare Stoffe enthalten waren und im Totalionenstromchromatogramm erkennbar war, werden diese Ergebnisse bevorzugt gezeigt.

Die experimentellen Bedingungen [6], die bei diesen Messungen eingestellt wurden, werden ausführlich im Experimentellen Teil beschrieben.

Untersuchung auf polare Stoffe

Das Schadstoffspektrum der untersuchten Abwässer wird bereits bei der überwiegenden Anzahl der Zulaufproben von polaren Abwasserinhaltsstoffe dominiert. Wie zuvor beschrieben, war ihre Erfassung in der Vergangenheit, wenn überhaupt, nicht immer ganz problemlos. Massenspektrometrie in Kopplung mit flüssigkeitschromatographischen Methoden (LC/MS) bzw. im Screeningverfahren durch Fließinjektionsanalyse mit MS-Detektion (FIA/MS) haben aber das Potential, diese polaren Stoffe zu erfassen, zu verfolgen und unter Einsatz von fragmenterzeugenden Techniken (Tandemmassenspektrometrie (MS/MS), MSⁿ und in-source CID), auch zu identifizieren, erheblich verbessert, wie anhand vielfältiger Beispiele aus der Literatur gezeigt werden konnte.

Die Ergebnisse werden als Screening-Analysen im FIA/MS Modus als Übersichtsspektren bzw. nach chromatographischer Auftrennung (LC) in Form von Totalionenstromchromatogrammen (TIC) und Massenchromatogrammen (Massenspuranalysen) dargestellt und erläutert.

Es wurde versucht, darin enthaltene Einzelstoffe zunächst zu identifizieren und, sofern ihre Standards vorlagen, danach auch quantifiziert. Für die nicht in Form von Standards vorliegenden Stoffe wie z.B. Metaboliten, sollten semiquantitative Abschätzungen mit Hilfe von Surrogatstandards getroffen werden. Diese Surrogatstandards wurden so unter den zur Verfügung stehenden Vergleichsstoffen ausgewählt, dass diese eine größtmögliche Ähnlichkeit mit den zuvor identifizierten Stoffen hatten.

Die Vorgehensweise zur standardisierten Aufbereitung des Probenmaterials aus dem Zulauf und nach der MBR-Behandlung für die anschließende substanzspezifische Untersuchung auf polare organische Inhaltsstoffe ist im Folgenden beschrieben.

Extraktion, Anreicherung und Untersuchungsbedingungen zum Nachweis polarer Abwasserinhaltsstoffe

Um die polaren bis stark polaren Abwasserinhaltsstoffe anzureichern, wurden die Inhaltsstoffe definierter Mengen des Zulaufs und des Permeats durch Festphasenextraktion (SPE) aus dem Abwasser extrahiert (s. Experimenteller Teil).

Die LC-Trennungen wurden i.d.R. auf RP-C₁₈-Material durchgeführt, wobei ein Gradient, bestehend aus Methanol und Wasser, zur chromatographischen Auftrennung Verwendung fand (s. Experimenteller Teil). Als Ionisierungshilfsmittel wurde i.d.R. Ammoniumacetat eingesetzt. Dieses fand ebenso als Ionenpaar bei der chromatographischen Auftrennung geladener polarer organischer Verbindungen Verwendung.

Die Ionisierung der in den Festphasenextrakten enthaltenen Stoffe erfolgt in allen Fällen mittels Atmosphären-Druck Ionisierung (API) entweder mit Hilfe eines APCI-Interfaces (atmosperic pressure chemical ionisation) oder eines Elektrospray Interfaces (ESI) auf einem TSQ 700 Massenspektrometer. Die experimentellen Bedingungen [6, 21, 26], welche auch hier zur Anwendung kamen, sind ausführlich im Experimentellen Teil beschrieben.

4 Übersicht über die eingesetzten Abwässer und die Versuchsphasen

4.1 Untersuchte Abwässer

Im Rahmen des F&E-Vorhabens wurden Abwässer aus 9 unterschiedlichen Industriebetrieben in den labortechnischen Versuchsanlagen untersucht. Hiervon unterlagen 7 Abwässer (C1 bis C7) dem Anhang 22 zur AbwV, zwei Abwässer (T1 und T2) unterliegen dem Anhang 38 zur AbwV (Textilherstellung, Textilveredlung).

Kurzbe- zeichnung	Branche/ Herkunft	Bisherige Behandlung/ Einleitungsart
C1	Pharmazeutische Industrie/ Teilstrom aus der Medikamentenherstellung	Verbrennung/ entfällt
C2	Chemische Industrie/ Herstellung von Harzen	Biologische Behandlung + AOX-Verkochung/ indirekte Einleitung
C3	Chemische Industrie/ Seifenproduktion	Fettrückgewinnung und Fällung/ Neutralisation eines Teilstroms/ indirekte Einleitung
C4	Chemische Industrie/ Herstellung chemischer Grundstoffe	M+A-Becken / indirekte Einleitung
C5	Chemische Industrie/ Herstellung von Feinstfasern	KA des Industrieparks/ direkte Einleitung
C6	Chemische Industrie/ Herstellung von Peroxiden	M+A-Becken/ indirekte Einleitung
C7	Chemische Industrie/ Herstellung von Mattierungsmitteln	Feststoffabscheidung/ direkte Einleitung
T1	Textilindustrie/ Veredelung von Woll- und Baumwollfasern	M+A-Becken, Neutralisation/ indirekte Einleitung
T2	Textilindustrie/ Garnveredelung	M+A-Becken, Neutralisation / indirekte Einleitung

Tabelle 4.1-1: Übersicht über die behandelten Abwässer

Auf Basis innerhalb labortechnischer Untersuchungen gewonnener Erkenntnisse wurde die halbtechnische Anlage an zwei ausgewählten Aufstellorten (C7 und T1) eingesetzt. Hierdurch sollten vertiefende Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Verfahrenstechnik im Pilotmaßstab unter Realbedingungen, vor allem aber bzgl. der Schwankungen der Abwasserzusammensetzung "on-site" erzielt werden.

4.2 Betriebszeiträume

Tabelle 4.2-1 zeigt die Übersicht über die Betriebzeiträume der behandelten Abwässer. Demnach wurden die Abwässer im labortechnischen Maßstab ca. 2,5 bis 9,5 Monate und im halbtechnischen Maßstab ca. 5 bis 10 Monate behandelt.

Üblicherweise wurden während der Betriebsphasen unterschiedliche Membranmodule zur Biomasseabtrennung eingesetzt, um zum Einen mögliche Einflüsse auf die Reinigungsleistung aufgrund der membranspezifischen Trenngrenzen und zum Anderen ggf. unterschiedliche Entwicklungen der Membranleistung hinsichtlich der Filtrationsleistung aufgrund unterschiedlicher Membransysteme und Betriebsweisen zu ermitteln. Eine Zusammenstellung der modulspezifischen Betriebszeiten ist ebenfalls Tabelle 4.2-1 zu entnehmen.

	gesamte B	gesamte Betriebszeit		jeweilige Betriebszeit der verschiedenen Module					
	[(d]		[d]					
	leher	helb	Kubota	Zenon	Berghof	Berghof	Berghof		
	technisch	technisch	Platten- modul	Hohlfaser- modul	Pendel- modul	Rohr- modul P1	Rohr- modul P19		
C 1	184		184			3			
C 2	287		25	225		37			
C 3	217			69		148			
C 4	147		81			66			
C 5	187	135	187			90	135		
C 6	152*		21	90					
C 7	74				74				
T 1	112	295		65		47	295		
T 2	258*		70		121				

Tabelle 4.2-1:	Betriebszeiten der behandelten Abwässer und der eingesetzten
	Module

* zusätzlich wurden Test-Module der Fa. Martin-Systems untersucht

5 Behandlungsergebnisse unter Verwendung der verschiedenen Abwässer

Im Rahmen dieses Kapitels werden die zentralen Erkenntnisse aus dem Betrieb der labor- und halbtechnischen Anlagen zur Behandlung der einzelnen Abwässer zusammengefasst. Das Kapitel ist übergeordnet nach den behandelten Abwässern C1 bis C7 und T1 bis T2 gegliedert. Die untergeordnete abwasserspezifische Ergebniszusammenstellung zu den Abwässern ist jeweils identisch aufgebaut. Sie gliedert sich in:

- Abwasserherkunft, auf Basis von Angaben seitens des Abwasserproduzenten,
- Abwassercharakterisierung, auf Basis der analytischen Untersuchungen im Rahmen des F&E-Vorhabens,
- Betriebsübersicht, zur Erläuterung des Versuchsbetriebes (zeitlicher Ablauf, verfahrenstechnische Gestaltung, eingesetzte Membranmodule, Hilfsstoffzugaben, Betriebsstörungen etc.) sowie
- Betriebsergebnisse, wobei die Reinigungsleistungen anhand von Standardparametern und substanzspezifischer Analytik sowie die Betriebsleistung der Membranstufe jeweils hervorgehoben werden.

Die Ergebniszusammenstellung beschränkt sich dabei vor allem auf zentrale Erkenntnisse, wobei abwasserspezifische Besonderheiten besonders berücksichtigt werden. Eine detaillierte Zusammenstellung der Ergebnisse, wie sie bereits im Rahmen der Zwischenpräsentationen vorgestellt wurden, ist dem Anhang zu entnehmen.

5.1.1 Abwasserherkunft

Bei der Pharmaproduktion, wie z.B. im Konfektionierungsprozess fallen bei der Trocknung lösungsmittelhaltige Dämpfe an. Um die mit Lösungsmitteln belastete Abluft dieses Prozesses vorzureinigen, wird ein Gaswäscher eingesetzt, mit dem ein Großteil der Lösungsmittel in die Wasserphase überführt wird. Der Gaswäscher wird hierbei batchweise betrieben, wobei sich die organischen Lösungsmittel im Waschwasser anreichern. Beim Erreichen einer Grenzkonzentration an Lösungsmitteln wird das Waschwasser erneuert. Das so anfallende lösemittelbeladene und für die labortechnischen MBR-Versuche eingesetzte Abwasser wird zur Zeit separat vom übrigen Abwasser des Unternehmens einer Verbrennung zugeführt.

5.1.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung der Abwasserchargen bzgl. der zentralen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.1-1 wiedergegeben.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
TOC [mg/L]	2.500 *)	7.600	4.626	4.000	7.400	19
DOC [mg/L]	3.700 *)	7.400	5.290	4.300	7.350	10
N _{ges,h} [mg/L]	1.240	8.170	4.546	4.340	7.165	26
NH₄-N [mg/L]	755	6.140	3.090	2.710	5.225	19
P _{ges,h} [mg/L]	0,6	1,9	1,0	0,8	1,6	5
PO ₄ -P [mg/L]	0,1	1,7	0,6	0,3	1,2	5
AFS [mg/L]	198	1.030	463	333	982	10
рН [-]	2,2	11,1				10

Tabelle 5.1-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C1-
Abwassers (ohne C-Quelle)

*) TOC-Werte > 3.700 mg/L wurden in 6 Proben gefunden bei denen keine Bestimmung des DOC durchgeführt wurde. Daher liegen die DOC- höher als die TOC-Werte.

Die angelieferten Chargen wiesen zum Teil sehr unterschiedliche Konzentrationen bzgl. ihrer Inhaltsstoffe auf. Vor allem die Konzentration der Stickstoffverbindungen, bestimmt als N_{ges}, mit einer Spannbreite von 1.200 bis 8.200 mg/L in verschiedenen Chargen war auffällig. Bzgl. der organischen Abwasserinhaltsstoffe, gemessen als TOC, wurden mit einem Konzentrationsbereich von 2.500 bis 7.600 mg/L ebenfalls hohe Schwankungen verzeichnet. Die Konzentrationen bzgl. der Parameter CSB und BSB₅ sind nicht in der Tabelle aufgeführt, da zum Teil (auch nach Mehrfachbestimmung) unplausible Konzentrationen im Vergleich zum TOC ermittelt wurden. Zurückzuführen ist dieses bzgl. des BSB₅ vermutlich auf die sehr hohen erforderlichen Verdünnungsstufen (>1.000) und bzgl. des CSB auf die Bestimmung störende Abwasserinhaltstoffe.

Da die im Rahmen der Vollanalytik (vgl. Anhang 2.) durchgeführten Untersuchungen des Abwassers auf die Parameter MBAS bzw. BiAS geringe Gehalte von < 0,5 mg/L bzw. 0,8 mg/L und auf AOX verusachende Stoffe < 400 μ g/L ergaben, wurden diese Parameter während des Versuchsbetriebs nicht weiter berücksichtigt. Gleiches gilt für den Phenolbzw. Kohlenwasserstoffindex, die mit Konzentrationen < 0,05 bzw. < 8 mg/L bestimmt wurden.

Das Nährstoffverhältnis, gebildet aus den Mittelwerten von CSB:N_{ges}:P_{ges}, lag im Rohabwasser im Mittel ungefähr bei 150:140:1, woraus sich im Vergleich zu Literaturangaben über ein optimales Verhältnis von 100:10:1 ein leichter P-Mangel erkennen lässt.

Der Verlauf der biologischen Abbaubarkeit anhand des Zahn-Wellens-Test (Abbildung 5-1) zeigt eine mäßig gute Abbaubarkeit der organischen Abwasserinhaltsstoffe. Eine weitgehende Elimination (>80%) der CSB-verursachenden Inhaltsstoffe stellte sich nach einer Dauer von 10 Tagen, eine maximale Eliminationsleistung von gut 90 % wurde nach 20 - 25 Tagen verzeichnet. Hervorzuheben ist der hohe abiotische Anteil von ca. 50 % am Abbau, teilweise bedingt durch die Strippung organischer Abwasserinhaltsstoffe.



Abbildung 5.1-1: : Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C1

5.1.3 Betriebsübersicht

Während eines Betriebszeitraums von ca. 6 Monaten wurden 7 Abwasserchargen in einer der labortechnischen Versuchsanlagen behandelt. Die Beschickung der Anlage erfolgte, auch während der Einfahrphase, ausschließlich mit dem Abwasser C1. Die behandelte Gesamtabwassermenge betrug ca. 3 m³. Im letzten Monat des Versuchszeitraums wurde die Anlage im Kreislaufbetrieb gefahren, um Erkenntnisse über den maximal erzielbaren Eliminationsgrad gewinnen zu können.

Die Tageszulaufmengen lagen zu Versuchsbeginn bei i.M. 10 L/d und wurden im weiteren Versuchsbetrieb bis auf 35 L/d gesteigert.

Die Anlage wurde durchgehend zweistufig, mit vorgeschalteter Denitrifikation betrieben. Um einen weitgehend störungsfreien und optimalen biologischen Abbau im Reaktor zu ermöglichen, wurden Nährstoffe (Cosubstrat und P-Quelle) bzw. Hilfsstoffen zur pH-Einstellung und zur Begrenzung der Schaumbildung im belüfteten Bereich zugegeben. Lediglich zu zwei Zeitpunkten (23. und 24.04.02) schäumte die Anlage in der belüfteten Nitrifikationszone, bedingt durch pH-Wert Schwankungen, über. In der übrigen Zeit konnten weitgehend stabile Versuchsbedingungen gewährleistet werden.



Abbildung 5.1-2: Übersicht über den Anlagenbetrieb mit dem Abwasser C1 in der labortechnischen Anlage (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

In Abbildung 5.1-2 sind die Betriebszeiträume der eingesetzten Modulsysteme sowie die aufgetretenen Betriebsstörungen während des Anlagenbetriebes dargestellt. Störungen im Anlagenzulauf wurden vornehmlich durch kurzzeitige Stromausfälle verursacht. Die ausreichende Sauerstoffversorgung der Nitrifikationszone konnte durchgehend gewährleistet werden. Störungen wurden phasenweise nur im Bereich der Denitrifikation durch erhöhte Sauerstoffgehalte von > 0,5 mg/L beobachtet.

5.1.4 Betriebsergebnisse

5.1.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

Tabelle 5.1-2 zeigt eine Übersicht über die Permeatzusammensetzung anhand einiger konventioneller Abwasserparameter zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Nährstoffelimination.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	588	7.750	2.353	1.320	5.550	37
DOC [mg/L]	120	2.400	434	230	630	16
N _{ges} [mg/L]	1.850	6.850	3.933	3.600	5.605	16
NH ₄ -N [mg/L]	295	5.290	2.828	2.530	4.535	24
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	1,8	0,6	0,5	1,2	23
NO ₂ -N [mg/L]	0,02	43,0	3,9	0,6	3,3	23

Tabelle 5.1-2: Zusammenstellung der Ergebnisse aus den C1-Permeatbeprobungen

Die organischen Inhaltsstoffe konnten während des gesamten Versuchbetriebs um mindestens 80 % bezogen auf den CSB reduziert werden, abgesehen von Störeinflüssen, bei mittleren Verweilzeiten von 8 bis 40 Tagen (siehe Abbildung 5.1-3). Die Konzentrationen im Ablauf lagen i.M. bei ca. 2.300 mg/L für den CSB bzw. bei 430 mg/L für den TOC.



Abbildung 5.1-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad

Die etwa 4-wöchige Behandlung des Permeats im Kreislaufbetrieb brachte keine weitere Verbesserung der Ablaufqualität bzgl. der CSB-verursachenden Stoffe und der Stickstoffverbindungen. Im Permeat enthaltene persistente Verbindungen konnten auch mit der weitgehend adaptierten Biozönose nicht biologisch eliminiert werden.

Eine weitere Verbesserung der Ablaufqualität konnte durch den Einsatz feinerer Trenngrenzen erzielt werden. Der direkte Vergleich der eingesetzten MF- (Porenweite: ca. 0,4 μ m) bzw. UF-Membranen (Cut Off: 100 kD) zeigte, dass die UF-Membran zusätzlich ca. 19 % der CSB-verursachenden Stoffe bzw. 12 % bezogen auf den TOC und ca. 14 % mehr Stickstoffverbindungen aufgrund des verringerten Cut Off zurückhielt (siehe Abbildung 5.1-4).



[mg/l]

Abbildung 5.1-4: Einfluss des eingesetzten Cut-Off auf die Permeatzusammensetzung

Eine vollständige Reduzierung der Stickstoffverbindungen konnte trotz Einhaltung der für die jeweiligen Reaktionsräume erforderlichen Sauerstoffgehalte und Zudosierung von Nährstoffen nicht erreicht werden. Die maximalen Eliminationsraten bzgl. des Gesamtstickstoffgehaltes lagen hier bei ca. 50 %. Dieses war vor allem auf die geringe Nitrifikationsleistung zurückzuführen, erkennbar an den hohen verbleibenden NH₄-N Konzentrationen im Permeat. Ferner ist davon auszugehen, dass die Eliminationsleistung vor allem auf den Rückhalt partikulärer Stickstoffverbindungen durch die Membran zurückzuführen ist, da die Zu- und Ablaufkonzentrationen bzgl. des NH₄-N-Gehaltes nahezu identisch sind. Die Denitrifikation hingegen verlief nahezu vollständig, da im Permeat nur geringe Nitrat- und Nitritkonzentrationen bestimmt wurden.



Abbildung 5.1-5: Verlauf der gemessenen Stickstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf während der Betriebsphase mit C1 Abwasser

Während des Versuchsbetriebes wurde die Anlage bei Biomassekonzentrationen von 10 bis 25 g/L betrieben. Dabei stellten sich in Abhängigkeit der Tageszulaufmengen Schlammbelastungen zwischen 0,01 bis 0,04 kg CSB/(kgTS*d) ein.

5.1.4.2 Betrieb der Membranstufe

Das während des Versuchsbetriebs durchgehend eingesetzte getauchte MF-Plattenmodul wurde mit einem spezifischen Filtrationsfluss von 10 bis 20 L/(m^{2*}h) betrieben.

Anfang Mai 02 und Anfang Juni 02 konnten starke Einbrüche der Permeabilität verzeichnet werden. Ein zuvor beobachteter Einbruch der biologischen Reinigungsleistung ist hierfür verantwortlich, wodurch ein erhöhtes Verblocken der Membranfläche durch Biofouling zu vermuten war. Die im Anschluss durchgeführte chemische Reinigung des Moduls verlief erfolgreich. In der Folge konnte die Permeabilität weitgehend konstant gehalten werden. Hierzu ist anzumerken, dass bedingt durch die geringen Anlagendurchsätze und entsprechend geringe hydraulische Belastungen der Membranen, Aussagen über die Permeabilität nur begrenzt belastbar sind.



Abbildung 5.1-6: Membrankenndaten und CSB-Elimination der eingesetzten Module über der Betriebszeit mit C1 Abwasser

5.1.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Begleitende Versuche zur gezielten Stickstoffelimination

Nach ca. 10-wöchigem Betrieb wurden gezielte Untersuchungen zur Stickstoffstrippung mit dem Abwassers durchgeführt. Hierzu wurde der pH-Wert des Rohabwassers auf > 10 angehoben und das Wasser über mehrere Tage belüftet. Ausgehend von einer Startkonzentration von 4.850 mg/L NH₄-N konnten die Konzentrationen hierdurch bis auf 60 mg/L reduziert werden. Da zeitgleich auch flüchtige, organische Abwasserinhaltstoffe gestrippt wurden und auch die Abbaubarkeit der restlichen Abwasserinhaltsstoffe hierdurch nicht signifikant verbessert wurde, wurde auf weitergehende Versuche verzichtet.

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde in einer Stichprobe bzgl. der Daphnienund der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.1-3 dargestellt, keine erhebliche Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt.

Tabelle 5.1-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C1)

Daphnient	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [G _L]		
Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	
12	12 12		6	

5.1.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.1-4 als unzureichend bewerten. Demzufolge ist es nicht möglich, bzgl. der Reinigungsleistung die geforderten Werte des Anhangs 22 der AbwV für die Direkteinleitung einzuhalten. Der Betrieb der Membranstufe gestaltete sich als weitgehend unproblematisch.

Tabelle 5.1-4: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers C1

	Bewertung	Bemerkung		
Reinigungsleistung nach Anha	ang 22 AbwV			
Kohlenstoff (gemessen als CSB)	-			
Stickstoff	-			
Phosphor	+	bereits im Zulauf Direkteinleiterqualität		
Toxizität [G _D / G _L]	-	keine Direkteinleiterqualität für G _D		
		bereits im Zulauf Direkteinleiterqualität für G_L		
Betrieb der Membranstufe				
getauchte Systeme	(+)	nur geringe hydraulische Belastung während des Versuchsbetriebs möglich		
Crossflow-Systeme		nicht untersucht		

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

Bzgl. der Reinigungsleistung ist kein sinnvoller Einsatz der Membrantechnik möglich.

5.1.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Die für die MBR-Behandlung zur Verfügung gestellten Abwässer aus der Pharmaproduktion bestanden nach Aussage des Erzeugers aus Abluftwaschwässern der Produktion und Konfektionierung von Pharmaka. Neben erheblichen Konzentrationen an Dioxan sollten die Abwässer weitere flüchtige Verbindungen, insbesondere aber organische Lösungsmittel, enthalten. D.h., sehr hohe Konzentrationen an flüchtigen Lösungsmitteln sollten das hervorstechende Merkmal dieser Abwässer sein. Darüber hinaus waren Stickstoff-Verbindungen zu erwarten. Stark polare, nicht flüchtige Stoffe sollten nur durch Störungen bei der Abluftwäsche in die Waschwässer gelangen oder aber in Form von Aerosolen in diese eingetragen werden.

Die Erfassung und substanzspezifische Untersuchung, ggf. mit Identifikation sowohl unpolarer als auch polarer Inhaltsstoffe wurde mittels MS durchgeführt, indem zunächst routinemäßig Screening-Untersuchungen abliefen. Hierzu wurde zur Erfassung leicht flüchtiger organischer Lösungsmittel die Methode der sog. Headspace-Analyse (Dampfraum-A.) verwendet. Damit sollten die in dem Abwasser des Gaswäschers vorhanden leichtflüchtigen Komponenten erfasst und identifiziert werden.

Die Vorgehensweise und die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition) für qualitative und halbquantitative Aussagen zum Verbleib anderer organischer Komponenten im Eliminationsprozess wurden zuvor beschrieben. Die substanzspezifischen Untersuchungsmethoden mittels Headspace-Technik (HS) bzw. RP-C₁₈-Festphasenextraktion (SPE) oder nach flüssig/flüssig-Extraktion im GC/MS-Modus wurden auf das unbehandelte, als auch das im Labormassstab mittels MBR behandelte Abwasser (Permeat) angewandt. Für evtl. in das Abwasser gelangte polare Stoffe wurde FIA/MS und -MS/MS bzw. LC-MS und -MS/MS eingesetzt.

5.1.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Das Abwässer stammten aus der Abluftwäsche bei der Pharmakonfektionierung, so dass der überwiegende Teil der dabei in das Abwasser gelangenden Stoffe aus unpolaren, flüchtigen organischen Verbindungen bestehen sollte. Mit Ausnahme geringer Mengen polarer chemischer Verbindungen sollte deshalb der überwiegende Teil der Inhaltsstoffe mittels GC/MS erfassbar sein. Exemplarisch wurde zunächst eine der zur MBR-Behandlung verfügbaren Abwasserchargen vor und nach Behandlung substanzspezifisch untersucht, um einen Überblick des Inhaltsstoffspektrums zu erhalten. Eine substanzspezifische Untersuchung von Abwässern, die parallel mittels Membranen zweier verschiedener Hersteller behandelt worden waren, wird weiterhin dargestellt.

Neben der HS-Technik zur Bestimmung leichtflüchtiger organischer Inhaltsstoffe wurden zwei Extraktionsmittel unterschiedlicher Polarität neben RP-C₁₈-SPE für die Gewinnung des Probenmaterials eingesetzt, um so auch höhersiedende organische Verbindungen erfassen zu können. Zur Extraktion und Anreicherung dienten das unpolarere n-Hexan neben dem polareren Dichlormethan (DCM).



Abbildung 5.1-7: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analysen (GC/MS). Aufgabe erfolgte nach Headspace-Probenahme aus dem unbehandelten Abwasser der Abluftwäsche (A) (oben) und (B) desselben Abwassers nach MBR-Behandlung (Mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (C) eine Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des unbehandelten Abluftwaschwassers in (A)





Abbildung 5.1-8: (A): TIC der GC/MS-Analyse des Hexanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war



Abbildung 5.1-9: Analog aufgenommene TICs der Dichlormethan-Extrakte wie in Abbildung 5.1-8. (A) Unbehandeltes Abwasser der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war





Abbildung 5.1-10: Analog aufgenommene TICs der RP-C₁₈SPE-Extrakte wie in Abbildung 5.1-8. (A) Unbehandeltes Abwasser der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war

Wie die Headspaceanalyse des Abluftwaschwassers vor der MBR-Behandlung zeigte (vgl. Abbildung 5.1-7), enthielt dieses eine Vielzahl organischer Lösungsmittel, die bei der Herstellung und Konfektionierung der Pharmaka angefallen waren. Entsprechend ihrer Abbaubarkeit und Flüchtigkeit verminderten sich diese Stoffe im MBR-Prozess zum Teil so erheblich, dass sie selbst im nicht normierten TIC (vgl. Abbildung 5.1-7B) teilweise die Nachweisgrenze (LOQ) unterschritten (s. Tabelle 5.1-5).

Tabelle 5.1-5:Mittels Headspace-GC/MS-Analyse nachgewiesene leichtflüchtige
organische Lösungsmittel und deren Verhalten im MBR-Prozess, dar-
gestellt an einer repräsentativen Probe (vgl. Abbildung 3.5-1)

	GC/MS-Headspace-Analyse								
	Zulau	ıf	Permeat						
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Konzentration	Eliminationseffizienz	Konzentration					
		[mg/L]		[mg/L]					
1,48	Aceton	3,9	vollständig eliminiert	< LOQ					
1,71	Diethylether	1,7	weitgehend eliminiert	0,01					
3,07	Dioxan	17,2	teilweise eliminiert	0,83					
3,85	Methylacetat	0,5	teilweise eliminiert	0,03					

	GC/MS-Headspace-Analyse							
	Zulau	ıf	Permeat					
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Konzentration	Eliminationseffizienz	Konzentration				
		[mg/L]		[mg/L]				
3,98	Methyl-ethyl-keton (MEK)	2,2	weitgehend eliminiert	< LOQ				
4,26	Diisopropylether	1,0	weitgehend eliminiert	< LOQ				
5,31	Ethylacetat	0,1	weitgehend eliminiert	< LOQ				
5,42	Tetrahydrofuran	11,3	teilweise eliminiert	0,52				
5,63	Methyl-isobutyl- keton (MIBK)	2,2	weitgehend eliminiert	0,01				
6,18	Hexanon	1,7	weitgehend eliminiert	0,02				

In Abbildung 5.1-8A (Hexanextrakt) bzw. Abbildung 5.1-9A (Dichlormethanextrakt (DCM)) werden die im unbehandelten Abwasser durch Extraktion mittels Hexan bzw. DCM angereicherten Stoffe im Totalionenstromchromatogramm (TIC) dargestellt.

Beide flüssig/flüssig Extrakte des unbehandelten Gaswäscherabwassers zeigten, dass der Anteil unpolarer, GC-gängiger organischer Inhaltsstoffe relativ groß war. In den Totalionenstromchromatogrammen bei der GC/MS-Analyse zeigte sich, dass je nach Wahl des Extraktionsverfahrens bzw. -mittels für einige Komponenten Sättigungseffekte beobachtet werden konnten. Sehr effizient erfolgte die Extraktion insbesondere mittels Dichlormethan. Beim Vergleich von flüssig/flüssig-Extraktion mit der RP-C₁₈-Extraktion konnte man sowohl im Zulauf als auch im Permeat die sehr geringe und ungenügende Extraktionseffizienz dieses Materials bei gleichzeitiger Anwesenheit hoher Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Lösungsmittel erkennen. Trotz Beachtung des max. Beladungslimits und entsprechend eingestellter Anwendungsmenge bei der C₁₈-Extraktion kam es hier parallel zur Adsorption zu Desorptionseffekten und somit zur Diskriminierung eines Teils im Abwasser präsenter organischer Stoffe (vgl. Abbildung 5.1-8 bis Abbildung 5.1-10). Jedoch konnte keine C₁₈-SPE-Anreicherung der stickstoffhaltigen und daher vermutlich stark adsorbierenden Komponente 2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-methoxyphenyl)-cyclohexanol beobachtet werden. Dieser als Analgetikum eingesetzte pharmazeutische Wirkstoff, dessen Elimination aus Abwässern nur sehr unvollständig gelingt, versagte hier zunächst aufgrund einer für die C₁₈-SPE ungeeigneten pH-Einstellung.

Tabelle 5.1-6:Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-
Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe in
flüssig/flüssig-Extrakten sowie im RP-C18-Festphasenextrakt von Zu-
läufen und Permeat, d.h., unbehandelter und behandelter Abluft-
waschwässer aus der Pharmaproduktion und -konfektionierung

	GC/MS-Analyse von flüssig/flüssig Extrakten									
	Hexanextra	kt		Dichlormethan-e	xtrakt	RP-C ₁₈ -	Festphasenextra	kt / Eluent: MeOH		
	Zulauf	Permeat		Zulauf	Permeat		Zulauf	Permeat		
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz		
13.14	?	weitgehend eliminiert	13,20	?	vollständig eliminiert	13,22	?	vollständig eliminiert		
13,82	?	weitgehend eliminiert	13,81	?	vollständig eliminiert	13,80	?	vollständig eliminiert		
14,77	Erythritol, 1,3;2,4-di-O- benzylidene	teilweise eliminiert	14,79	Erythritol, 1,3;2,4- di-O-benzylidene	weitgehend eliminiert	14,76	Erythritol, 1,3;2,4-di-O- benzylidene	weitgehend eliminiert		
14,87	Androstan-4- one	teilweise eliminiert	-	-	-	14,82	Androstan-4- one	teilweise eliminiert		
19,27	?	weitgehend eliminiert	19,36	?	weitgehend eliminiert	-	-	-		
21,01	?	neu entstanden	21,04	?	neu entstanden	20,98	?	neu entstanden		
22,78	?	vollständig eliminiert	22,83	?	vollständig eliminiert	-	-	-		
-	-	-	24,99	?	vollständig eliminiert	24,89	?	teilweise eliminiert		
25,46	Pyrroline, 5-butyl-2-[1,3- heptadienyl]-	teilweise eliminiert	25,41	Pyrroline, 5-butyl-2-[1,3- heptadienyl]-	vollständig eliminiert	25,41	?	teilweise eliminiert		
25,63	Nascopine	weitgehend eliminiert	-	?	-	25,54	?	vollständig eliminiert		
26,58	Acridine, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-	teilweise eliminiert	26,61	Acridine, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-	teilweise eliminiert	-	-	-		
-	-	-	-	-	-	27,69	?	neu entstanden		
28,35	Acridine, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-	weitgehend eliminiert	28,39	Acridine, 1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-	teilweise eliminiert	-	-	-		
29,78	?	teilweise eliminiert	29,87	-	teilweise eliminiert	29,73	-	weitgehend eliminiert		
30,11	Tramadol	teilweise eliminiert	30,35	Tramadol	teilweise eliminiert	-	-	-		
30,27	-	neu	30,21	-	neu	-	-	-		

	GC/MS-Analyse von flüssig/flüssig Extrakten									
Hexanextrakt			Dichlormethan-extrakt			RP-C ₁₈ -Festphasenextrakt / Eluent: MeOH				
	Zulauf	Permeat		Zulauf	Permeat		Zulauf	Permeat		
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz		
		entstanden			entstanden					
30,45	Tramadol	vollständig eliminiert	30,60	Tramadol	teilweise eliminiert	-	-	-		

In Abbildung 5.1-8B (Hexan) bzw. Abbildung 5.1-9B (DCM) bzw. Abbildung 5.1-10B (C₁₈-SPE) sind die auf die Zuläufe normierten Permeat-TICs dargestellt. In allen normierten Permeat-TICs wurde erkennbar, dass für einige Stoffe eine fast vollständige Elimination stattgefunden hatte, während andere Inhaltsstoffe nur teileliminiert worden waren. Als besonders persistente Verbindung im MBR-Prozess erwies sich das als Analgetikum eingesetzte 2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-methoxyphenyl)-cyclohexanol, welches sich sowohl mittels GC/MS als auch FIA- und LC/MS nachweisen ließ.

Untersuchungen zur Elimination dieses, alle Behandlungsmethoden überstehenden Stoffes, wurden mit diesen Abwässern durchgeführt und die Gehalte wurden mittels FIA/MS/MS quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1-6 dargestellt.

Nach Erhebung des Status mittels substanzspezifischer GC/MS-Untersuchung der MBRbehandelten Abluftwäscherabwasser erfolgte eine ebenfalls substanzspezifische GC/MS-Untersuchung eines Abwassers, welches parallel mittels zweier unterschiedlicher Membranmaterialien behandelt worden war. Darüber hinaus wurde die Extraktionseffizienz der Extraktionsmittel Hexan (Abbildung 5.1-11) bzw. Dichlormethan (Abbildung 5.1-13) unter Verwendung identischen Probenmaterials untersucht. Zwecks Aussagen zur Eliminationseffizienz, gewinnbar durch Mustererkennung, wurden die Ionenströme der Permeatextrakte auf die Ionenströme der Zuläufe normiert (Abbildung 5.1-12 bzw. Abbildung 5.1-14), so dass unmittelbar Aussagen zu Elimination, differenziert auch nach Membrantypen, möglich waren.






Abbildung 5.1-12: (A): TIC der GC/MS-Analyse des Hexanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher und (B, C): TICs der Hexanextrakte wie in Abbildung 5.1-11. Zur visuellen Eliminationsabschätzung erfolgte Normierung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A)

Während, wie zuvor bereits dargestellt, die Extraktionsmittel leicht voneinander abweichende Extraktionsmuster der Inhaltsstoffe lieferten (vgl. Abbildung 5.1-11 und Abbildung 5.1-13), konnte man fast keine Unterschiede in der Eliminationseffizienz bei den beiden verwendeten, unterschiedlichen Membranmaterialien (Abbildung 5.1-11 und Abbildung 5.1-13) erkennen. Die erzielte Eliminationseffizienz für die verwendeten Membranmaterialien waren ausweislich der zur Abschätzung normierten Ionenströme in den Abbildung 5.1-12 bzw. Abbildung 5.1-14 recht gut und die Muster der verbliebenen Stoffe sowohl in den nicht normierten TICs ebenso wie in den normierten TICs waren nahezu identisch.





10





24

Time (min)

18

26

28

5.1.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Das Inhaltsstoffspektrum an polaren Stoffen, ionisierbar mittels Atmosphärendruck-Ionisation (API), im Abwasser der Abluftwäscher war ausserordentlich klein. Dies war auf die fehlende Flüchtigkeit solcher Stoffe zurückzuführen. Zulauf und Permeat der Iabortechnischen Membranbelebungsanlage wurden zunächst orientierend mittels FIA/MS untersucht. Nach Erhebung dieses Status der MBR-behandelten Abluftwäscherabwasser mittels substanzspezifischer FIA/MS erfolgte eine, wie bereits mittels substanzspezifischer GC/MS durchgeführte, Untersuchung parallel mittels zweier unterschiedlicher Membranmaterialien behandelter Abluftwaschwässer. So sollte untersucht werden, ob ein Einfluss der unterschiedlichen Membranmaterialien auf die Eliminationseffizienz für polare Stoffe erkennbar war.

Das FIA/MS(+) Spektrum des Zulaufs enthält neben einem dominanten Signal eines Ions mit m/z 264 nur noch einige wenige andere Signale mit geringer bis sehr geringer Intensität. Die durchgeführte Identifikation mittels FIA/MS/MS(+) unter Bedingungen der stoßinduzierten Dissoziation (CID) resultierte in der Erzeugung eines Produktionenspektrums, welches nur aus einem einzelnen Fragmention mit m/z 58 bestand, welches charakteristisch für Alkyl-Stickstoff-Elternionen (Vorläuferverbindungen) ist: $CH_2=N^+(CH_3)_2$. Hier handelte es sich um das zuvor bereits mittels GC/MS nachgewiesene und identifizierte Analgetikum 2-[(dimethylamino) methyl]-1-(3-methoxyphenyl)-cyclohexanol.



Abbildung 5.1-15: Mittels positiver Ionisation aufgenommenes APCI Übersichtsspektrum (APCI-FIA/MS(+)) des Methanol/Aceton-Eluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (A) Zulaufprobe (oben) und (B, C) der Permeate der MBR-Anlagen, gewonnen unter Verwendung der Membranen unterschiedlicher Hersteller. (B: Kubota; C: Berghof)



Abbildung 5.1-16: Positiv erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum aus dem RP-C₁₈-Extrakt in Abbildung 5.1-15. Elternion mit m/z 264 lag als Molekülion ([M]⁺) vor.

Die Elimination dieses, alle Behandlungsmethoden überstehenden Stoffes, verlief nicht zufriedenstellend, wie die Gehalte der Permeate, die mittels FIA/MS/MS quantifiziert wurden, und die daraus berechneten Eliminationsraten zeigten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1-7 dargestellt.

Tabelle 5.1-7: Gehalte des Analgetikums 2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-

methoxyphenyl)-cyclohexanol (Tramadol) in unterschiedlichen Chargen der Abluftwäscherabwässer und Eliminationsraten bei der MBR-Behandlung, bestimmt mittels FIA/MS/MS (Standardaufstockung, Produktion m/z 58)

Entnahmedatum	Zulaufkonzentrationen [mg / L]	Ablaufkonzentrationen [mg / L]	Eliminationsraten [%]
12.03.02	2,1	1,2	43
19.03.02	1,2	0,6	50
04.04.02	2,7	1,3	52
17.04.02	3,1	1,9	39
23.05.02	3,0	1,4	> 70

Die mit geringerer Intensität erscheinende Komponente mit m/z 250 stellt ein Nebenprodukt der Verbindung mit m/z 264 (Tramadol) dar - es fragmentiert ähnlich - und zeigt das dominierende Produktion m/z 58.

5.1.6.3 Resümee

Die hier behandelten Abwässer, welche der Abluftwäsche aus dem Bereich Produktion und Konfektionierung eines der Pharmabranche zuzurechnenden Betriebes entstammten, wurden üblicherweise separat vom übrigen Abwasser des Unternehmens einer Verbrennung zugeführt. Entsprechend der Produktionspalette sollten die Abgaswaschwässer insbesondere Dioxan-belastet sein, jedoch auch andere Lösungsmittel enthalten. Erwartungsgemäß bestand die Belastung überwiegend aus flüchtigen mittelbis unpolaren Stoffe, was die Anwendung substanzspezifischer Analysenverfahren weitgehend auf GC/MS beschränkte.

Um ein Gespür für diese Art von Abwässern zu erhalten, wurden differenzierte Probenaufbereitungen und Anreicherungen den substanzspezifischen Untersuchungsmethoden vorangestellt. Das Spektrum der leicht flüchtigen Abwasserinhaltsstoffe, welches insbesondere organische Lösungsmittel umfasste, konnte deshalb mittels Headspace-Technik (HS) untersucht werden. Für die weniger leicht flüchtigen Stoffe wurde entweder RP-C₁₈-Festphasenextraktion (SPE) oder flüssig/flüssig-Extraktion durchgeführt, bevor sie dann mittels GC/MS bestimmt wurden. Neben absoluten Konzentrationen in Zulauf und Permeat (leichtflüchtige Lsgm.) wurde die Eliminationseffizienz durch visuelle Mustererkennung anhand der normierten Ionenströme abgeschätzt. Es konnte so gezeigt werden, dass einige der Inhaltsstoffe die MBR-Behandlung - nur teilweise eliminiert - überstanden, während sich andere Stoffe vollständig eliminieren ließen. So konnten von den leichtflüchtigen Lsgm. Dioxan und Tetrahydrofuran, beides sehr hydrophile, teiloxidierte Etherverbindungen, im Permeat beobachtet werden. Neben unbekannten Stoffen waren einige der etwas exotischer klingenden Verbindungen aus flüssig/flüssig- bzw. SPE-Extrakten vermindert, aber dennoch im Permeat vorhanden -5-butyl-2-[1,3-heptadienyl]-1,3;2,4-di-O-benzylidene-erythritol, Androstan-4-one, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-acridine, 2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3pyrroline. methoxyphenyl)-cyclohexanol. Letztere Verbindung, auch als Analgetikum mit dem Handelsnamen Tramadol bekannt, ließ sich aufgrund seiner hohen Persistenz problemlos mittels FIA/MS nachweisen.

72

In das Abwasser gelangte polare Stoffe ließen sich mittels FIA/MS und -MS/MS nachweisen und durch stoßinduzierte Dissoziation (CID) als stickstoffhaltiges Analgetikum bzw. als ein Nebenprodukt identifizieren. Das Analgetikum konnte in sämtlichen Permeaten nachgewiesen werden, wenn es zuvor im Zulauf zum MBR vorhanden war. Absolute Konzentrationen nebst Eliminationsraten wurden für diese nicht vollständig eliminierbare Komponente bestimmt, indem mittels FIA/MS und FIA/MS/MS (Produktion m/z 58) quantifiziert wurde.

5.2 Abwasser C2

5.2.1 Abwasserherkunft

Das im Rahmen des Vorhabens behandelte Abwasser stammt überwiegend aus der Herstellung von Epoxidharzen, d.h. Polyadditionsprodukten aus Epoxiden mit Polyolen, insbesondere Epichlorhydrin und Bisphenol A. Ca. 85 % der organischen Belastung dieses Abwassers, bezogen auf den CSB, entstammten diesem Produktionsbereich. Aufgrund des Einsatzes des Epichlorhydrins als Additionskomponente war mit einer hohen Belastung an Organochlorverbindungen zu rechnen.

Der aus diesem Bereich stammende Abwasserteilstrom (ca. 40.000 m³/a) wird nach einer Vorbehandlung (Schlammsandfiltration, OMS-Abtrennung und Toluolabreicherung) zunächst einer AOX-Verkochung im alkalischen Medium zugeführt, um durch hydrolytische Spaltung der Halogen-Kohlenstoff-Bindungen den hohen Gehalt an AOX verusachenden Stoffen zu reduzieren. Dieses Abwasser wird im Anschluss an die AOX-Verkochung mit den restlichen Produktionsabwässern (ca. 100.000 m³/a) in einem Vergleichmäßigungstank vermischt.

Die betriebliche Abwasserbehandlung durchläuft dann noch weitere Aufbereitungsschritte. So wird der Abwasserstrom nach einer Fällung mit Polymeren einem weiteren Vergleichmäßigungstank zugeführt, in dem vor allem eine Vermischung mit häuslich geprägtem Abwasser (ca. 190.000 m³/a) stattfindet. Dieses Abwassergemisch wird nach einer weiteren Fällstufe (mit FeCl₃) einer Ozonbehandlung unterzogen, die speziell auf die oxidative Umwandlung und/oder Zerstörung insbesondere von aromatischen Verbindungen im Abwasser zielt, bevor dieses in den Abwassersammler zur Kläranlage abgeleitet wird.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde das vergleichmäßigte, nach der AOX-Verkochung anfallende Abwasser der MBR-Behandlung zugeführt.

5.2.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung von 5 der 6 angelieferten Abwasserchargen bzgl. der zentralen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.2-1 wiedergegeben.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
AFS [g/L]	0,1	491	176	183	338	35
рН [-]	6,6	7,3				3
CSB _h [mg/L]	1.930	4.180	2.835	2.740	3.793	36
CSB _f [mg/L]	1.810	3.936	2.718	2.660	3.616	37
BSB₅ [mg/L]	364	676				4
TOC [mg/L]	470	1.300	820	780	1.200	35
DOC [mg/L]	440	1.200	781	730	1.100	26
N _{ges,h} [mg/L]	4	39	11	6	27	16
NH ₄ -N [mg/L]	0,1	4	1	0,3	1	19
P _{ges,h} [mg/L]	2	18	4	3	5	15
PO ₄ -P [mg/L]	0,1	1				4
AOX [µg/L]	1.140	3.480	2.113	1.960	3.103	11
EOX [µg/L]	10	130	31	10	53	11

Tabelle 5.2-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen
des C2-Abwassers

Die angelieferten Chargen wiesen eine stark schwankende Zusammensetzung bzgl. der Abwasserinhaltsstoffe auf, was auf die unterschiedlichen Mengenanteile der einzelnen Produktionsabwässer im Misch- und Ausgleichsbecken und den daraus resultierenden Verdünnungseffekten zurückzuführen ist. Dies zeigt sich vor allem in der Belastung durch organische Inhaltsstoffe, die in Konzentrationsbereichen von 1.900 bis 4.200 mg/L bzgl. des CSB bzw. von 470 bis 1.300 mg/L bzgl. TOC lagen. Eine der 6 angelieferten Chargen wies It. Abwasserproduzent extrem abweichende Konzentrationen von der üblichen Abwasserzusammensetzung auf und ist daher nicht in Tabelle 5.2-1 berücksichtigt. Die Wertebereiche dieser Charge lagen mit einer Konzentration von > 9.000 mg/L der CSB-verursachenden Stoffe bzw. > 3.000 mg/L als TOC deutlich über den für das Abwasser üblichen, zu "erwartenden" Konzentrationen der Abwasserinhaltsstoffe. Ursache hierfür könnte eine Störung im Produktionsprozess des Abwassererzeugers oder ein für den Abwassertransport genutzter, verunreinigter Transportbehälter gewesen sein. Weiterhin waren während Versuchsphase trotz der vorgeschalteten AOX-Verkochung noch sehr hohe Konzentrationen der als AOX messbaren Verbindungen im Abwasser festzustellen. So wurden gem. Tabelle 5.2-1 Konzentrationen im Bereich von 1.140 und 3.840 µg/L in den Abwasserchargen gemessen.

Da durchgeführten Untersuchungen des Abwassers auf die Parameter MBAS und BiAS durchgängig Gehalte von < 0,5 mg/L ergaben, wurden diese Parameter während des Versuchsbetriebs nicht weiter berücksichtigt. Gleiches gilt für den Phenol- und Kohlenwasserstoffindex, die mit Konzentrationen < 0,1 bzw. < 8 mg/L bestimmt wurden.

Die Mittelwerte der Parameter CSB:N_{ges}:P_{ges} stehen im Verhältnis von 1.000:3:1, was einen starken Mangel an den Nährstoffen Stickstoff und Phosphor aufzeigt. Entsprechend war davon auszugehen, dass sich die biologische Reinigungsleistung durch eine Zudosierung der Nährstoffe N und P verbessern ließe.

Das CSB:BSB₅-Verhältnis von ungefähr 6 lässt eine schlechte biologische Abbaubarkeit erwarten, was durch den durchgeführten Zahn-Wellens-Test bestätigt wurde (siehe Abbildung 5.2-1). Erst nach ca. 20 Tagen wurde die maximal erreichbare Elimination von 80 % der CSB-verursachenden Stoffe verzeichnet und konnte in der fortlaufenden Versuchsdauer nicht weiter gesteigert werden. Der verhältnismäßig flache Kurvenverlauf nach 7 d bis zur maximalen Elimination nach 17 d sprach für einen langsamen biologischen Abbauprozess der zum CSB beitragenden Abwasserinhaltstoffe verknüpft mit einer parallelen Adaptionsphase der Biocoenose.



Abbildung 5.2-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C2

5.2.3 Betriebsübersicht

In einem ca. 9-monatigem Betriebszeitraum wurden 6 Abwasserchargen mit einer Gesamtwassermenge von 12 m³ in einer labortechnischen Versuchsanlage behandelt.

Abbildung 5.2-2 zeigt die Übersicht über den gesamten Betriebszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend einstufig, aerob unter phasenweiser Zugabe von Nährstoffen sowie Hilfsstoffen zur pH-Einstellung betrieben. Die Zulaufmengen lagen in der Versuchsphase in einem Bereich von 20 bis 150 L/d.

Zu Versuchsbeginn wurde die Anlage für einen Zeitraum von ca. 50 Tagen mit einem Gemisch aus kommunalem und industriellem Abwasser beschickt (Anfahrphase), anschließend ausschließlich mit Industrieabwasser.

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.2-2 die Betriebszeiträume, in denen die verschiedenen Membranmodule eingesetzt wurden und die Zeiträume, in denen Betriebsstörungen des MBR auftraten, die sich in dieser Versuchsphase auf Störungen bzw. Ausfall des Abwasserzulaufs beschränkten. Weitgehend konnte ein störungsfreier Betrieb der Versuchsanlage gewährleistet werden.



Abbildung 5.2-2: Übersicht über den Betriebszeitraum mit dem Abwasser C2 in der labortechnischen Anlage: eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen

5.2.4 Betriebsergebnisse

5.2.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

Tabelle 5.2-2 zeigt eine Übersicht über die während der Betriebszeit ermittelte Permeatzusammensetzung anhand der Standardparameter zur Bestimmung der Eliminierung organischer Abwasserinhaltstoffe. Bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 3 bis 10 Tagen konnten Eliminationsgrade von i.M. 65 % bezogen auf den CSB bzw. TOC erreicht werden, was Ablaufkonzentrationen der CSB-verursachenden Stoffe von ca. 1.500 mg/L bzw. 400 mg/L für den TOC entspricht. Aufgrund einer phasenweise überhöhten Nährstoffdosierung wird auf die Darstellung der N- bzw. P- Verbindungen im Permeat verzichtet, da dieses zu irreführenden Aussagen hinsichtlich der Eliminationsleistung führt.

Tabelle 5.2-2:	Zusammenstellung der Ergebnisse aus den C2-Permeatbeprobungen

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	221	3.624	1.485	1.410	2.175	77
TOC [mg/L]	120	1.200	427	415	640	30

Der Bioreaktor wurde während des Versuchszeitraumes gemäß Abbildung 5.2-3 mit Biomassekonzentrationen zwischen 10 und 25 g/L betrieben. Ende Januar 03 fehlte für einen Zeitraum von 7 Tagen Abwasser zur Beschickung der Anlage, wodurch die Abnahme der Biomassenkonzentration von 25 g/L auf ca. 17 g/L zu erklären ist.

Während des Versuchsbetriebes wurden Schlammbelastungen zwischen 0,01 bis 0,09 kg CSB/(kgTS*d) eingestellt.



Abbildung 5.2-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad

5.2.4.2 Betrieb der Membranstufe

Das extern angeordnete Rohrmodul Berghof P1 wurde mit einem spezifischen Filtrationsfluss von i.M. 30 L/(m²*h), die Kubota-Plattenmodule mit einem Fluss < 10 L/(m²*h) und das Zenon-Modulsystem mit einem spez. Fluss von 10 bis 15 L/(m²*h) betrieben (siehe Abbildung 5.2-4).

Die Permeabilität des getauchten Zenon-Moduls lag in dem Versuchszeitraum Ende September 02 bis Anfang Februar 03 in einem Bereich von ca. 70 L/(m^{2*}h*bar), wobei für diesen Zeitraum eine Rückspülung des Moduls erfolgte. Im weiteren Versuchsverlauf fiel die Permeabilität - vermutlich zurückzuführen auf die erhebliche Belastungssteigerung - auf ca. 20 bis 30 L/(m^{2*}h*bar) ab. Während der gesamten Betriebsphase erfolgte keine chemische Reinigung des Moduls, so dass auf Basis des 4-monatigen, stabilen Betriebes das Schlamm-Wasser-Gemisch als gut filtrierbar eingestuft wird.

Aussagen bzgl. der Permeabilitätsentwicklung der eingesetzten Modulsysteme Berghof P1 und Kubota sind nicht möglich, da die Dauer des stationären Betriebs beider System zu kurz war.



Abbildung 5.2-4: Verlauf von CSB-Elimination sowie Permeabilität und spezifischem Fluss der eingesetzten Membranmodule über der Betriebszeit

5.2.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Schaumbildung

Während der gesamten Versuchsphase wurde nur eine geringe Schaumbildungsneigung im Bioreaktor verzeichnet.

• Einfluss der Trenngrenze auf die Permeatqualität

Zeitweise wurde die Versuchsanlage parallel mit dem getauchten ZENON-Modul und dem externen UF-Crossflow-Modul (Cut Off 100 kD) betrieben. Beide Module wurden stichprobenartig auf ihre Permeatqualität bzgl. des Parameters DOC beprobt. Der Vergleich der drei Stichproben der Permeate zeigt eine geringfügige Verbesserung um ca. 5- 10 % durch die geringere Trenngrenze (siehe Abbildung 5.2-5).



Abbildung 5.2-5: DOC-Konzentrationen im Permeat bei Einsatz unterschiedlicher Membranmodule

• Elimination mittels AOX/ EOX erfassbarer Stoffe

Bzgl. der zum AOX beitragenden Verbindungen kann von einem Eliminationsgrad von 25 bis 50 % durch die biologische Behandlung ausgegangen werden. Ausgehend von Zulaufkonzentrationen im Bereich von 1.250 bis 3.500 μ g/L wurden Ablaufkonzentrationen im Bereich von 500 und 2.250 μ g/L erzielt (siehe Abbildung 5.2-6).

Aufgrund der starken Schwankungen der EOX-Konzentrationen und der langen mittleren Abwasserverweilzeiten sind bzgl. des EOX-Eliminationsverhaltens keine belastbaren Aussagen möglich. Festzuhalten bleibt, dass die absoluten Konzentrationen in Zu- und Ablaufproben stets unterhalb 100 µg/L lagen (siehe Abbildung 5.2-6).



Abbildung 5.2-6: Verlauf der gemessen AOX- und EOX-Konzentrationen

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde in einer Stichprobe bzgl. der Daphnienund der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Demnach werden bzgl. der genannten Methoden bereits im Zulauf die Anforderungen des Anhang 22 der AbwV für die Direkteinleitung erfüllt (siehe Tabelle 5.2-3).

Tabelle 5.2-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser C2

Daphnient	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [G _L]		
Zulauf Ablauf		Zulauf	Ablauf	
3	4	6	2	

5.2.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungsleistung als unzureichend bewerten. Demzufolge ist es nicht möglich, bzgl. der Reinigungsleistung die geforderten Werte des Anhangs 22 der AbwV für die Direkteinleitung einzuhalten.

Neben der zu geringen Eliminationsleistung organischer Verbindungen, gemessen als CSB bzw. TOC, sind hierbei auch die hohen AOX-Ablaufkonzentrationen bis zu 2.250 μ g/L hervorzuheben.

Bezogen auf die Filtrationsleistung ist der Einsatz einer Membranstufe (getauchte oder externe Module) unkritisch. Der Betrieb der Membranstufe gestaltete sich als weitgehend unproblematisch.

Tabelle 5.2-4:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behan-
delbarkeit des Abwassers C2

	Bewertung	Bemerkung					
Reinigungsleistung nach Anhang 22 AbwV							
Kohlenstoff (gemessen als CSB und DOC)	-						
Stickstoff	+	nur geringe Konzentrationen im Zulauf					
Phosphor	+	bereits im Zulauf Direkteinleiterqualität					
Toxizität [G _D / G _L]	+	bereits im Zulauf Direkteinleiterqualität					
Betrieb der Membranstufe	Betrieb der Membranstufe						
getauchte Systeme	+	nur geringe hydraulische Belastung während des Versuchsbetriebs möglich					
Crossflow-Systeme	(+)	Betrieb nur während der Einfahrphase					

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Bzgl. der Reinigungsleistung ist kein sinnvoller Einsatz eines MBR als alleiniger Behandlungsstufe zur Direkteinleitung des behandelten Abwassers möglich.

5.2.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Bevor wir uns der Erfassung und substanzspezifischen Hinterleuchtung (ggf. Identifikation) sowohl des unpolaren als auch polaren Inhaltsstoffspektrums widmeten, wurden mittels MS routinemäßig Screening-Untersuchungen durchgeführt. Die im allgemeinen gewählte Vorgehensweise wurde zuvor beschrieben. Sie basierte auf einigen vereinfachenden Annahmen, um die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition) zu erleichtern und später die Stoffe, sofern sie im Permeat noch vorhanden waren und deshalb relevant erschienen, zu identifizieren.

Mit diesen Annahmen ließen sich Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums dieses Abwassers im Abwasserreinigungsprozess qualitativ ebenso wie halb-quantitativ erkennen.

5.2.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Das Abwasser stammte überwiegend aus der Synthese von Epoxidharzen, so dass der überwiegende Teil der dabei in das Abwasser gelangenden Stoffe aus relativ polaren Verbindungen bzw. oligomeren und polymeren Verbindungen (Polyadditionsprodukten) bestand. Mit Ausnahme geringer Mengen unpolarer bis mittelpolarer organischer Lösungsmittel und monomerer Ausgangsverbindungen sollte deshalb keiner der Inhaltsstoffe mittels GC/MS erfassbar sein.

Die polaren Stoffe dagegen sollten bei der FIA/MS- oder LC/MS-Untersuchung mit erfasst werden.

In einem Vorversuch - es war das erste aus der chemischen Synthese stammende Abwasser dieses Vorhabens, welches substanzspezifisch untersucht werden sollte - mit einem unbehandelten Abwasser, welches vom Erzeuger als repräsentative Probe bezeichnet wurde, beabsichtigten wir, die Methode an realen Abwässern zu überprüfen. So wurden unbehandelte, ebenso wie das aerob unter Zugabe von belebtem Schlamm aus dem belüfteten Abwasserspeichertank der Chemischen Fabrik bzw. mit kommunalem Belebtschlamm der ARA Aachen-Soers im Batchversuch behandelte Abwasser, substanzspezifisch untersucht.

Um unpolare Stoffe erfassen zu können, wurden Extrakte der Abwässer einer GC/MS Untersuchung mittels positiver Elektronenstossionisation (EI+) unterworfen. Hierzu wurden flüssig/flüssig Extrakte des Originalabwassers und des aerob behandelten Abwassers (nach 6 Wochen Behandlungsdauer) mittels Hexan bzw. Dichlormethan kontinuierlich in Perforatoren bei unterschiedlich eingestellten pH-Werten (pH 2, 7 und 11) angefertigt. Nach Vereinigung der Extrakte wurden diese über Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer aufkonzentriert und im GC/MS mittels einer fused silica GC-Säule chromatographiert und die Inhaltsstoffe massenspektrometrisch detektiert.

Diese Extrakte wurden auch zum Zweck der Verdeutlichung der unterschiedlichen Extraktionsergebnisse unter Verwendung zweier unterschiedlich polarer Extraktionsmittel bzw. einer Festphasenextraktionsphase (SPE) extrahiert und angereichert, um ein "Gefühl" zu entwickeln, welcher Anreicherungsmethode man sich bedienen sollte, um einerseits möglichst ungestört und vollständig das unpolare Spektrum der Inhaltsstoffe mittels GC/MS erfassen zu können und andererseits das polare Stoffspektrum durch FIA/MS und -MS/MS bzw. LC-MS und -MS/MS nach SPE-Behandlung aufnehmen und identifizieren zu können.



Abbildung 5.2-7: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) des Hexanextrakts eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und des (B) unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (C) eine Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des Abwassers in (A)



Abbildung 5.2-8: Analog aufgenommene TICs der Dichlormethan-Extrakte wie in Abbildung 5.2-7. (A) Unbehandeltes Industrieabwassers (oben) und des (B) unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). Die Eliminationabschätzung erfolgte in (C) durch Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des Abwassers in (A)

40

t [min]

25

15

30

35

In Abbildung 5.2-7A (Hexan) bzw. Abbildung 5.2-8A (Dichlormethan (DCM)) werden die im unbehandelten Abwasser durch Extraktion mittels Lösungsmitteln (LM) unterschiedlicher Polarität angereicherten Stoffe im Totalionenstromchromatogramm (TIC) dargestellt. Wie der Hexan-Extrakt des unbehandelten Originalabwassers zeigte, war der relativ unpolare, GC-gängige Anteil organischer Inhaltsstoffe am Gesamtgehalt sehr gering (vgl. Abbildung 5.2-7A). Während der Hexanextrakt eine Vielzahl unterschiedlichster unpolarer, GC/MS-gängiger Stoffe in geringen Konzentrationen enthielt, wurden mittels DCM scheinbar deutlich weniger unpolare Stoffe extrahiert. Statt dessen war jedoch ein als 3-Phenoxy-1,2-propandiol identifizierter, zur Epoxidharz-Synthese verwandter, recht polarer Stoff in sehr hoher Konzentration nachweisbar. Seine, wenn überhaupt nachweisbare, niedrige Konzentration im Hexanextrakt (RT: 24,28 Abbildung 5.2-7A) konnte eindeutig auf die Polarität dieses Molekültyps und damit seiner Diskriminierung bei der Extraktion mit unpolaren LM zurückgeführt werden. Die Diskriminierung von Stoffen, die zwar im DCM Extrakt enthalten waren, jedoch aufgrund der automatischen Normierung des TIC auf das höchste Signal nicht erkannt werden konnten, weil sie nicht aus dem Untergrund hervortraten, wurde aufzuheben versucht, indem der Intensitätsunterschied von Faktor 15, relativ zum Hexanextrakt, als Faktor verwendet wurde, die durch die Software unterdrückten Signale im unbehandelten Abwasser sichtbar zu machen (s. Abbildung 5.2-8D). Durch diese Manipulation wurde erkennbar, ob sich diese Stoffe selbst bei der wochenlangen Behandlung mit adaptierter Biocoenose (val. Abbildung 5.2-8D und Abbildung 5.2-8B) eliminieren ließen oder aber in nur sehr geringem Umfang eliminierbar waren.

In Abbildung 5.2-7B (Hexan) bzw. Abbildung 5.2-8B (DCM) sind die unter aeroben Bedingungen mit adaptierter Biocoenose behandelten Abwässer beispielhaft in Form ihrer TICs dargestellt. Bei diesem Probenmaterial ebenso wie bei den im Verlauf der Untersuchungen MBR-behandelten Proben, wie sie im Folgenden bei der Diskussion der Elimination polarer Stoffe vorgestellt werden, zeigte sich, dass in diesem Abwasser fast ausschließlich polare Stoffe vorhanden waren. Diese konnten, mit Ausnahme der Stoffe mit relativ kleinen Molekülgrößen, aber nicht mittels GC/MS nachgewiesen werden. Diese Verstärkung der Polarität des Inhaltsstoffspektrums wurde dadurch unterstützt, dass bei der AOX-Verkochung im alkalischen Milieu, d.h., durch Hydrolyse, verstärkt polare Stoffe gebildet wurden. Diese waren nur bedingt extrahierbar, wobei DCM sich als effizienteres Extraktionsmittel bewährte. Die Relevanz dieser Analysenmethode, angewandt auf dieses Abwasser, muss daher in Zweifel gezogen werden, da mit Ausnahme des 1,2-Propandiol-Derivats weitestgehend nur wenig relevante Stoffe in noch weniger relevanten Konzentrationen erfasst werden konnten. Die mittels Dichlormethan extrahierbaren, mittelpolaren Stoffe ließen sich teilweise schlechter eliminieren als die mittels Hexan extrahierbaren Stoffe. Das in hoher Konzentration immer wieder gefundene DCM-extrahierbare, GC/MS-gängige Phenoxypropandiol ließ sich weitestgehend eliminieren.

Obwohl die extrahierbaren, mittels GC/MS-handhabbaren Stoffe mit Ausnahme des Phenoxy-1,2-propandiols bereits im unbehandelten Abwasser mengenmäßig irrelevant erschienen, wurde dennoch versucht, in den unbehandelten Abwässern bereits vorhandene sowie Inhaltsstoffe, die die aerobe biologische Behandlung überstanden hatten, durch Bibliotheksuche weitgehend zu charakterisieren. Neu entstandene GC/MS-handhabbare Stoffe wurden nicht identifiziert.

Dabei klangen die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek oftmals sehr exotisch und vielfach sogar unplausibel (vgl. Tabelle 5.2-5).

Tabelle 5.2-5:Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-
Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe in Ex-
trakten unbehandelter und behandelter Abwässer aus der Epoxid-
harz-Produktion

	Hexan	extrakt		Dichlormethanextrakt		
	Zulauf	Permeat		Zulauf	Permeat	
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	
-			15,17	Trimethylsiloxan	vollständig eliminiert	
16,23	Dimethyl(ethyl)- siloxi-undecan	vollständig eliminiert	16,26	Dimethyl(ethyl)- siloxi-undecan	vollständig eliminiert	
17,78	Buttersäure-2- brom-propylester	eliminiert	17,81	Buttersäure-2-brom- propylester	weitgehend eliminiert	
18,60	p-Dioxan-2,5- dimethanol	vollständig eliminiert	-		-	
-	-	-	20,81	4-α-hydroxy-4- nitroperhydro- naphtalenone	vollständig eliminiert	
21,07	2,2-Dimethyl-5- hexen-3-ol	teilweise eliminiert	21,10	2,2-Dimethyl-5- hexen-3-ol	teilweise eliminiert	
22,54	Di-ethylhexyl- phthalat	weitgehend eliminiert	22,60	Di-ethylhexyl- phthalat	weitgehend eliminiert	
24,28	3-Phenoxy-1,2- propandiol (?)	vollständig eliminiert	24,26	3-Phenoxy-1,2- propandiol (!)	vollständig eliminiert	
-	-		24,35	?	vollständig eliminiert	
-	-		24,95	Oxiran	vollständig eliminiert	
30,30	?	vollständig eliminiert	-	-		

	Hexan	extrakt		Dichlormethanextrakt		
	Zulauf Permeat			Zulauf	Permeat	
RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	RT [min]	Identifizierte Stoffe	Eliminations- effizienz	
33,76	?	vollständig eliminiert	-			

5.2.6.2 Untersuchungen auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Aus dem zuvor beschriebenen Vorversuch wurde sowohl das unbehandelte als auch das aerob mittels der adaptierten Biocoenose behandelte Abwasser substanzspezifisch mit FIA/MS bzw. LC/MS und -MS/MS untersucht. Hierzu wurden Festphasenextrakte (C₁₈-SPE) des Originalabwassers und des über 6 Wochen aerob behandelten Abwassers angefertigt. Die Inhaltsstoffe der SPE-Eluate wurden dann nach Ionisierung mittels eines APCI-Interfaces (atmosperic pressure chemical ionisation) im positiven und negativen MS-Modus detektiert.

In Abbildung 5.2-9 bzw. Abbildung 5.2-10 werden die FIA/MS Übersichtsspektren des Originalabwassers und des aerob behandelten Abwassers in positiver bzw. negativer APCI-Ionisierung gezeigt.

Das Übersichtsspektrum des Originalabwassers (Abbildung 5.2-9A) nach positiver Ionisation zeigt die als [M+NH₄]⁺ Ionen aufgenommenen Inhaltsstoffe. Es ist geprägt von Ionen, die aus Ionencluster mit äquidistanten Ionen (Δ m/z 74, wie z.B. m/z 500, 574, 648, 722, 796...., 518, 592, 666, 740...., bzw. 536, 610, 684, 758) bestanden. Beim Vergleich mit dem FIA/MS-Spektrum des biologisch behandelten Abwassers (Abbildung 5.2-9B) erkennt man, dass die biologische Behandlung zu einer Verminderung der positiv erfassbaren lonen geführt hatte. Gleichzeitig reduzierten sich die Molekülmassen, d.h. die Ionenmassen wurden zu kleineren m/z-Verhältnissen verändert. Das Spektrum (Abbildung 5.2-9B) besteht nach wie vor aus Ionencluster mit äquidistanten Ionen mit Δ m/z 74 (z.B. m/z 366, 440, 514, 588..., 458, 532, 616 bzw. 496, 570, 644), die jedoch andere Ionenmassen hatten, als sie im unbehandelten Abwasser beobachtet werden konnten. D.h., entweder wurden die als dominante äquidistante lonen beobachtbaren Moleküle alle oxidativ gleichmäßig strukturell verändert oder die zuvor als dominante Massen beobachtbaren Ionen waren eliminiert worden, während die zuvor weniger dominanten Stoffe eine hohe Persistenz besaßen und nunmehr als Ionen erkennbar wurden, nachdem die anderen, die FIA-Spektren prägenden Stoffe, nicht mehr nachweisbar waren.

Dass es sich bei diesen Stoffen um vergleichbar strukturierte Verbindungen handelte, wurde nach FIA/MS/MS(+) Untersuchungen (Abbildung 5.2-11) der Elternionen (A) m/z 592 aus dem Originalabwasser bzw. (B) m/z 588 aus dem biologisch behandelten Abwasser, deutlich. Der überwiegende Teil der Fragmentionen erscheint in beiden Produktionenspektren. Nur geringe Abweichungen sind erkennbar.

Das Eliminationsverhalten der polaren Inhaltsstoffe wurde evident, wenn das positiv erzeugte FIA/MS-Spektrum des Originalabwassers mit dem darauf normierten Spektrum nach biologischer Behandlung verglichen wurde (Abbildung 5.2-9C), Man konnte visuell nur eine sehr geringe Elimination beobachten. Es fand auch keinerlei vermehrter abiotischer Abbau statt, so dass bei diesen verbleibenden Stoffen von "persistentem Material" gesprochen werden konnte.





Abbildung 5.2-9: Positiv ionisiertes APCI Übersichtsspektrum (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und (B) des unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten aerob behandelten Abwassers



Abbildung 5.2-10: Negativ ionisiertes APCI-FIA/MS(-) Spektrum des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und (B) des unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten aerob behandelten Abwassers

Abschlussbericht ChemTex





Abbildung 5.2-11: Positiv ionisierte Produktionenspektren (FIA/MS/MS(+)) zur Überprüfung und Charakterisierung der Elternionen mit m/z 592 bzw. 588 im (A) C2-Originalabwasser bzw. (B) aerob behandelten Originalabwasser

Untersuchte man das Originalabwasser und das biologisch behandelte Abwasser im negativen FIA/MS-Modus (Abbildung 5.2-10), so musste man zu vergleichbaren Schlussfolgerungen, wie sie sich bereits beim Vergleich der positiv ionisierbaren Stoffe aufgedrängt hatten, kommen: Die beobachtbaren negativen Ionencluster bestanden im Originalabwasser (Abbildung 5.2-10A), ebenso wie im behandelten Abwasser (Abbildung 5.2-10B) ebenfalls aus äquidistanten Ionen mit Δ m/z 74. Die biologische Behandlung hatte zu einer Verminderung der negativ erfassbaren Ionen geführt, d.h., es hatte eine geringfügige Elimination stattgefunden. Die Molekülmassen wurden darüber hinaus kleiner, d.h. die Ionenmassen veränderten sich hin zu kleineren m/z-Verhältnissen. Beim Vergleich des FIA/MS-Spektrums des Originalabwassers mit dem

darauf normierten Spektrum nach biologischer Behandlung wurde eine um 65 % liegende Elimination negativ ionisierbarer Stoffe erkennbar.

Bemerkenswert war, dass, wie in den Abbildung 5.2-9 bzw. Abbildung 5.2-10 gezeigt, die Inhaltsstoffe positiv wie negativ ionisierbar waren und äquidistante Ionen mit $\Delta m/z$ 74 ausbildeten.

Die sowohl in den mittels positiver wie auch negativer Ionisation erzeugten FIA/MS-Spektren erkennbaren Ionen ließen sich auf Anhieb charakterisieren. Die hier beispielhaft gezeigten positiven Produktionenspektren (Abbildung 5.2-12A-C) nach FIA/MS/MS homologer Elternionen mit m/z 574, 592 und 610, die in der Abbildung 5.2-9A erschienen, glichen sich untereinander sehr, selbst wenn einige Differenzen zueinander erkennbar waren. Die strukturelle Übereinstimung mit den nach biologischer Behandlung nachgewiesenen Stoffen konnte bereits in den MS/MS-Spektren in Abbildung 5.2-11A-B verdeutlicht werden.

Dieses Verhalten unter den Bedingungen der stoßinduzierten Dissoziation (CID) ist charakteristisch für die bereits mittels GC/MS nachgewiesenen Verbindungstypen wie z.B. 3-Phenoxy-1,2-propandiol, welches ein Ausgangsprodukt (Monomer bzw. Grund-körper) für ein 3-Phenoxy-poly-(1,2-propandiol) darstellt. Im FIA-MS Spektrum kann man diesen Verbindungstyp anhand der Serie der um Δ m/z 74 äquidistanten lonen erkennen.

Eine weitere Differenzierung der Inhaltsstoffe des Originalabwassers erfolgte mit Hilfe von RP-C₁₈ Ionenpaar-Chromatographie unter Einsatz von Ammoniumacetat. In der Abbildung 5.2-13 werden das (E) Totalionenstromchromatogramm, die Massenspuranalysen (A-C) der zuvor mittels CID untersuchten Ionen mit m/z 574, 592 und 610 sowie in (D) die UV-Spur 250 nm gezeigt. Letztere verdeutlichte, dass die in den Massenspuren enthaltenen Stoffe (m/z 574, 592 und 610) mit sehr großer Wahrscheinlichkeit keine aromatischen Strukturen enthalten waren, wie sie aber im Phenoxy-1,2-propandiol zu beobachten sein sollten. Diese Stoffe mit aromatischen Strukturen eluierten aber im Scanbereich 40-50.

Betrachtet man die unter dem Signal des TICs im Scanbereiche > 42 bis 76 erscheinenden Ionen, differenziert mit den darin enthaltenen voneinander "getrennten" Stoffen, so erkennt man, dass eine wirkliche Trennung der homologen Substanzgruppen stattgefunden hat. Das Ion mit z.B. m/z 684 erscheint nur in der "Scanfraktion" in Abbildung 5.2-14B. Obwohl das Signal des TICs in Bezug auf eine erfolgreiche LC-Trennung wenig erfolgversprechend erschien, konnte das Ion mit m/z 684 nur in der speziellen Scanfraktion wiedergefunden werden. Der Einsatz eines stärkeren Ionenpaar-Reagenz hätte hier vielleicht eine noch bessere Auftrennung bewirken können. Die Auswahl an Ionenpaar-Reagenzien für derartige Probleme ist jedoch beschränkt, da deren Flüchtigkeit unter MS-Bedingungen absolut essentiell ist.



Abbildung 5.2-12: Positiv ionisierte Produktionenspektren (FIA/MS/MS(+)) zur strukturellen Überprüfung und Charakterisierung der Elternionen mit m/z 574 (A), 592 (B) bzw. 610 (C) im C2-Originalabwasser



Abbildung 5.2-13: Flüssigkeitschromatographische Trennung (LC) im Ionenpaar-Modus in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (AP-CI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts des unbehandelten (C 2) Industrieabwassers: (E) Totalionenstromchromatogramm (RIC) und (A-C) Massenspuren (m/z 574, 592 und 610) nebst (D) UV-Spur 250 nm



Abbildung 5.2-14: Überprüfung der Trenneffizienz der im Ionenpaar-Modus in Verbindung mit APCI-LC/MS(+) durchgeführten Trennung des RP-C₁₈- SPE-Extrakts des unbehandelten (C 2) Industrieabwassers aus Abbildung 5.2-13. Fraktionierte Darstellung der im RIC bzw. den Massenspuren (m/z 574, 592 und 610) erscheinenden Ionen.

Durch die, den unterschiedlichen Scanbereichen entnommenen Spektren wurde erneut verdeutlicht, dass der überwiegende Teil der im Abwasser enthaltenen, positiv ionisierbaren Stoffe sich durch Δ m/z 74-Clusterbildung homologer Stoffe auszeichneten, von denen vermutet wurde, dass es sich um poly-1,2-Propandiole handelte. Da die Identifikation aufgrund fehlenden Referenzmaterials sich nicht so einfach gestaltete, wurde versucht, weitere Mosaiksteine zwecks Identifikation zusammen zu tragen. 1,2-Propandiol stellt in der synthetischen Chemie und in der Ionenchemie von MS-Geräten eine besondere Verbindung dar, da aus ihr in beiden Fällen sehr leicht ein Molekül Wasser abgespalten werden kann. So ist bekannt, dass ein Verlust des Neutralteils "Wasser" im Ionisierungsprozess, erkennbar an den um Δ m/z - 18 vom Elternion abweichenden Ionen, charakteristisch für 1,2-Propandiole ist. Mittels des selektiven Scans NL 18 (Neutralteil-Verlust Scan) für das Neutralteil "Wasser" (Abbildung 5.2-15) ließen sich die zur Elimination von Wasser befähigten Ionen, d.h., die 1,2-Diolverbindungen, (A) im Originalabwasser und (B) biologisch behandelten Abwasser, erkennen. Es konnte so anhand dieses weiteren Indiz gezeigt werden, dass die im Originalabwasser vorhandenen Stoffe bzw. die sich bildenden und/oder die Behandlung "überlebenden" Stoffe 1,2-Diolverbindungen darstellten.

98





Inwieweit dies auch für anfallende Abwässer aus dem Epoxidharz-Synthese Prozess zutraf wurde durch eine Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer Ionisierung abzuklären versucht. Wie anhand der Ergebnisse der GC/MS-Untersuchungen zuvor gezeigt werden konnte, bestand das Stoffspektrum des Zulaufs einer labortechnischen Versuchsanlage bzw. des Permeats derselben Anlage nach biologischer Behandlung überwiegend aus polaren Verbindungen. Diese ließen sich mittels DCM bedingt, mittels Hexan mit sehr geringer Effizienz extrahieren.

Diese Abwässer aus dem Epoxidharz-Syntheseprozess wurden zunächst mittels der sog. Übersichtsspektren der Zuläufe und zeitkorrespondierender Permeatproben nach positiver und negativer Ionisation (APCI) im FIA-Modus untersucht. Die zeitkorrespondierend entnommenen Proben, dargestellt als APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der Zulauf- und Permeatextrakte der labortechnischen Membranbelebungsanlage lassen

Rückschlüsse über das Eliminationsverhalten so detektierbarer Stoffe zu. Dazu wurden die Spektren der zeitkorrespondierend entnommenen Permeatproben auf die Spektren der Zulaufproben normiert, wie dies in den Abbildung 5.2-16 demonstriert wird.

Beim direkten visuellen Vergleich zwischen Zulauf- und zeitkorrespondierend entnommener Permeatproben, erkennt man im APCI-FIA/MS Übersichtsspektrum, dass sich das Permeat (B) aus der MBR-Anlage im Vergleich mit dem Zulauf (A) sowohl qualitativ als auch quantitativ stark verändert hatte. Nach wie vor dominierten die Cluster von Δ m/z 74 äquidistanten Ionen das Spektrum (z.B. m/z 500, 574, 648, 722, 796...., 518, 592, 666, 740...., bzw. 536, 610, 684, 758), jedoch waren daneben sehr viele neue Stoffe entstanden, wie in Abbildung 5.2-16B erkennbar ist. D.h., im Vergleich zu dem Zulaufspektrum war eine Vermehrung der Zahl der in dem FIA/MS-Spektrum erkennbaren Ionen eingetreten. Vergleicht man dagegen im Zulauf und Permeat die Konzentrationen der polaren APCI-ionisierbaren Stoffe, so erfasste man im Permeat nur noch eine um den Faktor von ca. 30 geringere Konzentration polarer Stoffe, die übrigen Inhaltsstoffe waren biologisch umgebaut oder abgebaut worden.

Im FIA/MS-Spektrum war die Auftrennung dieser komplexen Gemische unterschiedlichster 1,2-Propandiol-Derivate aufgrund des Verhältnisses von Masse/Ladung (m/z) möglich, es war aber nicht erkennbar, wie viele unterschiedliche 1,2-Propandiol-Derivate sich hinter jedem einzelnen Ionensignal verbargen. Dieses Problem war lösbar, indem die Proben einer LC-Trennung, wie später gezeigt, unterworfen wurden.

Auf eine Darstellung im negativen Modus aufgenommener APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren derselben Zulauf- und Permeatextrakte wurde verzichtet, da, wie zuvor in den Abbildung 5.2-10 gezeigt, die negativ erzeugten Ionen dieser in der Versuchsanlage behandelten Abwässer zu vergleichbaren qualitativen Ergebnissen führten, wie dies bei dem statischen biologischen Abbau mit adaptierter Biocoenose geschehen war. D.h., es waren FIA/MS(-)-Spektren entstanden, die Clustern mit Δ m/z 74 äquidistanten negativen Ionen enthielten (m/z 473, 547, 621..., sowie 573, 647, 721...), welche aufgrund ihrer Stabilität mit vergleichbaren Eliminationsraten wie bei positiver Ionisierung den Behandlungsprozess überdauerten.


Abbildung 5.2-16: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels

Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe Labor-MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)

Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven und negativen 5.2.6.3 **APCI-Ionisierungsmodus**

In der Abbildung 5.2-17 werden neben dem TIC (E) ausgewählte Massenspuren (A-C) (m/z 574, 592, 610) und UV-Spur (230 nm) aus dem Zulaufextrakt und dem Permeat (Abbildung 5.2-18) der labortechnischen MBR-Anlage dargestellt. Nachdem diese beiden Extrakte bereits zuvor mittels RP-C₁₈-Trennung untersucht worden waren und absolut keine Trennung erreicht werden konnte, waren die in Abbildung 5.2-17 bzw. Abbildung 5.2-18 gezeigten Chromatogramme in Anwesenheit eines starken Ionenpaar-Reagenz erzeugt worden, aber es konnte dennoch keine erhebliche Verbesserung der Trennung erreicht werden. Dadurch wurde erkennbar, dass es sich bei dem überwiegenden Teil der Stoffe um stark polare, ungeladene, kovalente Verbindungen und nicht um ionogene Verbindungen handeln konnte. Beim Vergleich der Retentionszeiten der TICs von Zulauf- bzw. Permeatextrakt wurde auch hier die üblicherweise im biologischen Abwasserreinigungsprozess beobachtbare Verstärkung der Polarität des Ablaufs beobachtet. Trotz der bereits großen Polarität der Zulauf-Inhaltsstoffe ließ sich bei diesem Abwasser sogar noch eine geringe Polaritätsverstärkung beobachten, die sich in einer Verminderung der RT der Inhaltsstoffe im TIC niederschlug.



Abbildung 5.2-17: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des RP-C₁₈- SPE-Extrakts des Zulaufs aus Abbildung 5.2-16A. (E) RIC , (D) UV- und (A-C) Massenspuren ausgewählter Clusterionen mit m/z 574, 592, 610





Abbildung 5.2-18: LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+))der Permeatprobe aus Abbildung 5.2-16B. RIC, UV- und Massenspuren wie in Abbildung 5.2-17

Die LC-Chromatogramme von Zulauf und Permeat in Abbildung 5.2-17 bzw. Abbildung 5.2-18, bewiesen in Verbindung mit den Spektren, die sich unter den TIC-Kurven verbargen (Abbildung 5.2-19 bzw. Abbildung 5.2-20), dass sich der überwiegende Anteil nicht eliminierbarer Stoffe dieses Abwassers aus Kondensaten von 1,2-Propandiol-Derivaten zusammensetzte. Diese waren bereits mittels FIA/MS nachgewiesen und konnten aufgrund des übereinstimmenden Fragmentierungsverhaltens als solche charakterisiert werden.

Da unter Verwendung von Ionenpaar-Chromatographie sich mit Hilfe der negativen Ionisation (APCI-LC/MS(-)) sehr viel bessere Trennergebnisse erzielen ließen, als unter positiver Ionisation, konnte aufgrund des besseren Trennergebnisses des negativ ionisierbaren Stoffgemisches unter diesen Bedingungen von geladenen (ionischen) Molekülen ausgegangen werden. Denn nur diese zeigen eine Wechselwirkung mit dem Ionenpaar-Reagenz. Einzig die mittels UV nachweisbaren Stoffe zeigten in der UV-Spur nur eine sehr geringe Tendenz zur RT-Verbesserung, d.h., die im Gemisch vorhandenen Moleküle mit aromatischen Strukturen stellten ungeladene, kovalente Moleküle dar, die nicht mit dem Ionenpaar in Wechselwirkung traten.

Dieses Verhalten zeigte, dass unter Berücksichtigung der Ergebnisse von negativ aufgenommenen FIA/MS-Spektren dieser Abwässer die alleinige Verwendung von FIA/MS in die Irre geführt hätte. Der Unterschied zwischen ungeladenen kovalenten Verbindungen und ionogenen Verbindungen, die beide äquidistante Δ m/z 74-Ionen bildeten, wäre so nicht erkannt worden.

Mit der Aufnahme von FIA/MS/MS(-) Spektren hätte dieses Phänomen wahrscheinlich ebenso nicht erkannt werden können, da die negativen Produktionen-Spektren i.d.R. im Vergleich zu positiven Produktionen-Spektren nur sehr wenige, vielfach auch zur Erkennung der Struktur des organischen Moleküls unspezifische Ionen aufweisen. Dagegen bilden sich vermehrt Fragmentionen die den Säurerest wie z.B. [SO₄]⁻, [SO₃]⁻ und [HPO₄]⁻ charakterisieren.



Abbildung 5.2-19: Massenspektrum im Scanbereich 28-44 aus LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) der Zulaufprobe aus Abbildung 5.2-16A





Abbildung 5.2-20: Massenspektrum wie in Abbildung 5.2-19, aufgenommen im Scanbereich 23-37 aus LC-Trennung der Permeatprobe aus Abbildung 5.2-16B

In Abbildung 5.2-21 und Abbildung 5.2-22 werden neben den APCI-LC/MS(-) TICs (H) ausgewählte Massenspuren (A-C) (m/z 615, 633, 651) bzw. (D-F) (m/z 573, 647, 721) und die UV-Spur (250 nm) aus dem Zulaufextrakt bzw. dem Permeat (Abbildung 5.2-18) der labortechnischen MBR-Anlage dargestellt.

105



Abbildung 5.2-21: Negative APCI-LC/MS(-)) des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Zulaufs aus Abbildung 5.2-16 A. (H) RIC , (G) UV- und Massenspuren ausgewählter Ionen mit (A-C) m/z 615, 633 und 651 bzw. (D-F) m/z 573, 647 und 721

Beim Vergleich beider TICs wurde unmittelbar klar, dass die Konzentration negativ ionisierbarer Stoffe nur um ca. 40 % abgenommen hatte. Benutzt man jedoch nur die im Zulauf beobachteten Substanzen zur Massenspuranalyse im Permeat und lässt darauf die Eliminationsbetrachtung basieren, so sind die ehemals im Zulauf enthaltenen Stoffe im Permeat in ihrer originären Form fast nicht mehr (≤ 1 %) vorhanden! Viele der zuvor enthaltenen Stoffe, wie aus den Ionenströmen erkennbar, waren im Permeat nicht mehr nachweisbar. Neu gebildet hatten sich dagegen ebenfalls negativ ionisierbare Stoffe (s. Abbildung 5.2-23), die sich nun um Δ m/z - 16 von den zuvor im Zulauf beobachtbaren Moleküleionen unterschieden. Hier könnte spekuliert werden, um was für Stoffe es sich handeln könnte. Bei einer Entstehung neuer Stoffe durch biochemischen Abbau anderer Stoffe, wie man sie z.B. bei den Polypropylenglykolen und deren Derivate [10, 55] beobachtet hatte, sollte zunächst aus dem 1,2-Diol ein Alkohol durch Wasserelimination entstehen. Eine anschließende Oxidation des terminalen Propandiols würde Stoffe entstehen lassen, die sich von den Ausgangsmolekülen mit 1,2-Diolstruktur um Δ m/z -

16 unterscheiden würden.



Abbildung 5.2-22: Negative APCI-LC/MS(-)) des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.2-16 B. RIC, UV- und Massenspuren wie in Abbildung 5.2-21



Abbildung 5.2-23: Zur Überprüfung der Trenneffizienz aus Abbildung 5.2-22 H extrahiertes Massenspektrum eines Teils der Permeat-Inhaltsstoffe. LC-Trennung erfolgte unter Verwendung eines starken Ionenpaares. Erkennbar sind neu gebildete Stoffe, die nunmehr den RIC dominieren, die aber ∆ m/z 74-äqidistant sind und deshalb Propandiol-Strukturelemente enthalten

Verbindungen mit entsprechender Ionenmasse dominierten nun das FIA/MS(-)-Spektrum. Die Erzeugung negativer Produktionen von diesen mit ∆ m/z 74 äqudistanten Ionen misslang, während der Neutralteilverlust von 18 bzw. 44, angewandt auf die vermeintlichen biochemischen Abbauprodukte die Annahme stützte, dass die Moleküle u.a. aus 1,2-Diol- sowie Carboxylat-Strukturelementen bestanden.

5.2.6.4 Resümee

Die Abwässer dieses Betriebes, der sich mit der Erzeugung von Epoxidharzen beschäftigt, enthielten erwartungsgemäß überwiegend polare Stoffe. Denn nach einem im stark alkalischen Milieu durchgeführten AOX-Verkochungsprozess sollten die zuvor halogenhaltigen Stoffe in hydroxylierter Form vorliegen, wenn die Elimination der kovalent gebundenen Halogenatome erfolgreich verlaufen war. Darüber hinaus besaß die überwiegende Anzahl der zur Epoxidharz-Herstellung eingesetzten Komponenten (Polyole) von vornherein polare Strukturen. Dies schlug sich bei der substanzspezifischen Analyse in den GC/MS bzw. FIA- und LC/MS-Untersuchungsergebnissen nieder. Es konnten deshalb nur wenige, überwiegend nicht relevante (weil eliminierbar) unpolare Stoffe detektiert werden. Mittels der in der NIST-Bibliothek vorhandenen Referenzspektren unpolarer, GC/MS-handhabbarer Stoffe ließen sich diese nur sehr schwer identifizieren.

FIA/MS und LC/MS, eingesetzt im positiven und negativen APCI-Modus dagegen erfasste den weitaus größeren Anteil der Abwasserinhaltsstoffe, die vorwiegend auf der Polyol-Komponente "1,2-Propandiol" basierten. Unterschiedlichst strukturierte Derivate mit Propandiol-Strukturen ließen sich sowohl im positiven wie auch negativen APCI-Modus massenspektrometrisch nachweisen. Sowohl in den Vorversuchen als auch im Zulauf und Permeat der MBR-Behandlung wurden diese eindeutig im positiven bzw. negativen FIA/MS/MS-Modus mit Hilfe von Produktionen- und Neutralteil-Verlust-Scans charakterisiert.

Chromatographische Methoden unter Verwendung von Ionenpaar-Reagenzien (IP), der positiven oder negativen MS-Detektion vorausgestellt, erbrachten geringe Erfolge bei der Auftrennung der Extrakt-Inhaltsstoffe, selbst wenn durch fraktionierte MS-Analyse (vgl. Abbildung 5.2-14) der Anschein einer Auftrennung entstand. Selbst die im Zulauf zur MBR-Anlage enthaltenen Stoffe, überwiegend 1,2-Propandiol-Derivate, stellten zwar ungeladene Verbindungen dar und waren sowohl im positiven wie negativen Modus ionisierbar. Jedoch waren sie bereits so polar, dass sie sich auf RP-C₁₈-Phasen nur geringfügig retardieren ließen. Erst mit der biologischen Behandlung veränderte sich ein Teil der Stoffe so, dass unter IP-Bedingungen unter negativer Ionisation eine moderate Retentionszeitverschiebung beobachtbar wurde. Diese Veränderung wurde als oxidativer Umbau der Inhaltsstoffe unter Bildung von Carboxylaten interpretiert, wie auch in der Literatur berichtet wird [10, 55].

5.3.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser entstammte zum größten Teil der Verarbeitung tierischer Fette und zu einem geringen Teil der Verarbeitung pflanzlicher Fette zur Herstellung verschiedener Seifenprodukte. Der Hauptanteil des Abwasserstroms resultierte hierbei aus den Prozessschritten "Fettreinigung und Rohfettsäureverarbeitung", die betriebsintern mittels einer Fettabtrennung zur Rückführung der Fette in den Produktionsprozess sowie einer Neutralisation/ Fällung vorbehandelt wurden. Hinzu kamen Abwässer aus der Glycerinaufbereitung sowie der Feinseifenherstellung. Das Abwasser aus sämtlichen Prozessschritten und Vorbehandlungsstufen wird zur Zeit auf dem Betriebsgelände zusammengeführt, in einem Misch- und Ausgleichsbecken vergleichmäßigt und in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. Das Abwasseraufkommen wird seitens des Abwasserproduzenten mit ca. 7 m³/h und einer Konzentration von ca. 5.500 mg/L CSB beziffert.

5.3.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der aus der Beprobung der Abwasserchargen resultierenden Konzentrationen bzgl. der zentralen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.3-1 wiedergegeben.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90 Perzentil	Anzahl
CSB _h [mg/L]	785	6.530	2.649	2.425	3.825	76
CSB _f [mg/L]	778	3.752	2.224	2.065	3.190	74
BSB₅ [mg/L]	1.130	3.160	2.365	2.585	2.925	4
TOC [mg/L]	460	2.000	716	660	960	77
DOC [mg/L]	400	1.000	608	550	820	12
N _{ges,h} [mg/L]	35	142	83	89	112	73
NH₄-N [mg/L]	0,2	65,0	32,8	37,0	51,5	76
P _{ges,h} [mg/L]	2,1	33,9	8,6	6,0	17,7	56
PO₄-P [mg/L]	0,10	10,7	3,29	2,96	6,39	15
AFS [mg/L]	29	3.330	361	152	839	66
рН [-]	5,8	11,5				5

Tabelle 5.3-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C3-
Abwassers

Im Rahmen der Vollanalytik wurden zu Beginn der Versuche zusätzlich die Parameter Leitfähigkeit, Nitrat- und Nitritstickstoff, AOX, EOX, MBAS, BiAS und Sulfid bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang wiedergegeben. Da die ermittelten Werte in jeweils geringen Konzentrationsbereichen lagen, wird auf diese Parameter nicht weiter eingegangen.

Die angelieferten Chargen wiesen eine stark schwankende Zusammensetzung auf. Dieses betraf vor allem die Verunreinigung mit organischen Abwasserinhaltsstoffen, deren Konzentrationen zwischen 800 und 6.500 mg/L, gemessen als CSB bzw. 460 bis 2.000 mg/L, gemessen als TOC, lagen.

Bezogen auf die Nährstoffverhältnisse im Rohabwasser war gegenüber Literaturempfehlungen (z.B. CSB:N:P := 100:10:1 [Bever 1993]) mit CSB:N_{ges}:P_{ges}= 320:10:1 (bezogen auf die Mittelwerte) generell ein leichter Stickstoff- und Phosphormangel zu verzeichnen, was ggf. eine Zudosierung von Nährstoffen im Zuge der biologischen Abwasserreinigung hätte erfordern können.



Abbildung 5.3-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C3

Wie von dem geringen CSB:BSB₅-Verhältnis von < 2 zu erwarten war, kann auch anhand des Zahn-Wellens-Tests von einer sehr guten Abbaubarkeit der organischen Abwasserinhaltsstoffe ausgegangen werden. Eine nahezu vollständige Elimination (> 98 %) der CSB verursachenden Inhaltsstoffe wurde bereits am zweiten Tag erreicht,

was für eine sehr gute biologische Abbaubarkeit sowie eine sehr kurze Adaptionszeit der Biozönose an die abzubauenden Inhaltsstoffe spricht. Der abiotische Abbau bezeichnet bei dem Zahn-Wellens-Test die Elimination der CSB verursachenden Substanzen durch Strippung.

5.3.3 Betriebsübersicht

Über den ca. 8-monatigen Betriebszeitraum wurden zehn Abwasserchargen mit einer Gesamtabwassermenge von ca. 50 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt.

In Abbildung 5.3-2 wird ein Überblick zum gesamten Betriebszeitraum gegeben. Die Anlage wurde durchgehend einstufig aerob, ohne Zugabe von Nähr- bzw. Hilfsstoffen zur pH-Wert-Regulierung, betrieben. Über der Versuchsphase wurden unterschiedliche Zulaufmengen zwischen 80 und 350 L/d eingestellt, um die Anlageleistung bei unterschiedlichen Belastungen und Abwasserverweilzeiten ermitteln zu können.

Während einer ca. 1-monatigen Anfahrphase (Adaptionsphase) wurde die Anlage mit einem Gemisch aus kommunalem und industriellem Abwasser (C3) beschickt, anschließend erfolgte die Beschickung ausschließlich mit Industrieabwasser (C3).



Abbildung 5.3-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C3) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

Weiterhin sind Abbildung 5.3-2 die Betriebszeiträume der eingesetzten Modulsysteme sowie die aufgetretenen Betriebsstörungen während des Anlagenbetriebes zu entnehmen. Die Betriebsstörungen betrafen vor allem kurzzeitige Ausfälle bei der Anlagenbeschickung sowie in der Sauerstoffversorgung, da phasenweise auf Grund von Schaumproblemen die Belüftungsmengen reduziert werden mussten. Dennoch konnte ein weitgehend störungsfreier Betrieb gewährleistet werden.

5.3.4 Betriebsergebnisse

5.3.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

Tabelle 5.3-2 gibt einen Überblick der während der Betriebszeit bestimmten Standardparameter der Permeate, die eine Beurteilung der Nährstoffelimination ermöglichen. Hervorzuheben ist die sehr hohe Eliminationsrate organischer Verbindungen bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 10 bis 60 h. Abgesehen von chargenbedingten Spitzenbelastungen im Zulauf bzw. Phasen mit unzureichender Sauerstoffversorgung, konnten durchgehend Eliminationsgrade bezogen auf den CSB bzw. TOC von > 95 % (vgl. auch Abbildung 5.3-3) und Ablaufkonzentrationen des CSB < 100 mg/L bzw. des TOC < 50 mg/L erzielt werden.

Da keine gezielte Stickstoff- bzw. Phosphoreliminierung angestrebt wurde, beschränken sich jeweilige Verminderungen dieser Nährstoffe auf eine Inkorporation in die Biomasse. Während der Betriebsphasen mit ausreichender Sauerstoffversorgung war dabei stets eine weitgehend, vollständige Nitrifikation des vorhandenen Stickstoffs zu Nitratstickstoff zu verzeichnen.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	12,0	814,0	101,1	66,0	197,5	101
DOC [mg/L]	6,0	220,0	25,9	17,5	44,0	36
N _{ges} -N [mg/L]	3,6	101,0	30,7	29,0	70,5	17
NH₄-N [mg/L]	0,1	75,0	4,5	0,3	6,7	32
PO₄-P [mg/L]	0,1	12,4	1,6	0,7	4,6	31

Tabelle 5.3-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der C3-Permeatuntersuchungen

Die Anlage wurde gemäß Abbildung 5.3-3 während des Betriebszeitraumes bei Biomassekonzentrationen zwischen 8 und 20 g/L betrieben. In Abhängigkeit von den jeweiligen Zulaufmengen stellten sich dabei Schlammbelastungen zwischen 0,1 und 0,4 kg CSB/ kg TS* d ein. Im gesamten Belastungsbereich konnte eine stabile Reinigungsleistung erzielt werden.



Abbildung 5.3-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad

Aufgrund der generell sehr hohen Eliminationsgrade konnte bezüglich der organischen Abwasserinhaltsstoffe kein signifikanter Einfluss auf die Reinigungsleistung in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Trenngrenzen festgestellt werden (vgl. Abbildung 5.3-3).

5.3.4.2 Betrieb der Membranstufe

Beide eingesetzten Modulsysteme (Berghof P1, Zenon ZW 10) wurden während der Versuchsphase mit üblichen Bemessungsflüssen betrieben. Hierbei wurde das getauchte System mit spezifischen Filtrationsflüssen von ca. 15 bis 20 L/(m²*h), das extern angeordnete Rohrmodul mit Flüssen zwischen 30 und 100 L/(m²*h) beaufschlagt (vgl. Abbildung 5.3-4)

Die Permeabilitätsentwicklung als Kenngröße für den zu erwartenden Reinigungsaufwand zeigte sich über den Versuchszeitraum indifferent.

Zum Einen wurden für beide Module phasenweise sehr geringe bzw. übliche Permeabilitätsverluste über der Versuchszeit registriert (s. Abbildung 5.3-4: z.B. ereignete sich dieses im August 02 für das getauchte bzw. nach der chemischen Reinigung Mitte November 02 für das externe System).

Zum Anderen wurden jedoch auch starke Einbrüche der Permeabilität beobachtet. Als Hauptursache hierfür sind Störungen im biologischen Reinigungsprozess zu nennen. Abbildung 5.3-4 ist zu entnehmen, dass immer dann ein starker Permeabilitätsrückgang zu verzeichnen war, wenn zuvor die biologische Reinigungsleistung (siehe CSB-Elimination) eingebrochen war. Hierdurch wurden die Membranflächen mit höheren organischen Restkonzentrationen beaufschlagt und somit verstärkt "belegt".



Abbildung 5.3-4:CSB-Elimination und Membranleistung (Permeabilität und spezifischer Fluss) der eingesetzten Module, aufgetragen über der Betriebszeit

Die während der Betriebszeit durchgeführten chemischen Reinigungen (siehe Abbildung 5.3-4; 11.07.02 für das getauchte System bzw. 17.11.02 für das externe System) zeigten für beide Module einen hohen Reinigungserfolg, so dass jeweils die Ausgangspermeabilität des Beginns der Betriebsphase wieder erreicht werden konnte.

5.3.4.3 Sonstige Erkenntnisse aus dem Anlagenbetrieb

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde in zwei Stichproben bzgl. der Daphnienund der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.3-3 dargestellt, eine erhebliche Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt.

Tabelle 5.3-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser C3

Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
8	2	200	2
2	1	40	2

Schaumbildung

Vor allem bei hohen Schlamm- bzw. Raumbelastungen neigte das System vermehrt zur Schaumbildung. Die Schaumbildung konnte versuchstechnisch bedingt nur durch Zugabe von Entschäumern (auf Alkoholbasis) bzw. durch Verringerung der Belüftungsraten kontrolliert werden, um ein Überschäumen und letztendlich einen damit einhergehenden unkontrollierten Schlammverlust zu vermeiden. Verfahrenstechnische Verbesserungen, wie z.B. eine intermittierende Belüftung kombiniert mit einer mechanischen Schaumzerstörung, wie diese bei späteren Versuchsphasen erfolgreich durchgeführt wurden, hätten voraussichtlich eine weitere Erhöhung der Anlagenbelastung bzw. des Anlagendurchsatzes möglich gemacht.

• Überschussschlammproduktion und Schlammalter

Die hohe Belastung verbunden mit der guten biologischen Reinigungsleistung sowie der weitgehend störungsfreie Betrieb der Anlage führte zu einem deutlichen Schlammwachstum während der Versuchsphase, so dass gezielt Überschussschlamm (ÜS) entnommen werden musste, um einer, z.B. für den Sauerstoffeintrag ungünstigen, Aufkonzentrierung des Belebtschlammes entgegenzuwirken. Die Bilanzierung der resultierenden ÜS-Produktion von zwei ca. einmonatigen Betriebsphasen ergab Werte zwischen 0,18 und 0,25 kg TS/ kg CSB_{eliminiert} bei mittleren Schlammbelastungen zwischen 0,13 und 0,21 kg CSB/ kg TS* d. Die aus der jeweils eingestellten Biomassekonzentration resultierenden Schlammalter lagen im Bereich von 14 bis 25 d für die ausgewerteten Zeiträume.

5.3.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.3-4 bewerten. Demzufolge ist es möglich, bzgl. der Reinigungsleistung alle geforderten Werte des Anhangs 22 der AbwV im Permeat einzuhalten. Bei störungsfreiem Betrieb. der Membranstufe sind weder für das getauchte System noch für das Crossflow System mit erheblichen Leistungseinbußen gegenüber kommunalen Anwendungen zu rechnen.

Tabelle 5.3-4: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers C3

	Bewertung	Bemerkung				
Reinigungsleistung nach Anhang 22 AbwV						
Kohlenstoff	+					
Stickstoff	+					
Phosphor	+					
Toxizität [G _D / G _L]	+					
Betrieb der Membranstufe						
getauchte Systeme	+					
Crossflow-Systeme	+					

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Sowohl bzgl. der Reinigungsleistung als auch des Betriebs der Membranstufe ist ein sinnvoller Einsatz der Membrantechnik möglich.

5.3.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Die substanzspezifischen Untersuchungen wurden sowohl als Screening-Untersuchungen als auch zum Zweck einer möglichst weitgehenden Erfassung und Aufklärung der unpolaren und polaren Inhaltsstoffe durchgeführt. Aufgrund der Konvention, möglichst alle Proben unter identischen Bedingungen zu untersuchen, sind Signale mit identischen Retentionszeiten in den TICs als identische Substanzen anzusehen. In den im FIA/MS-Modus aufgenommenen Übersichtsspektren wurde die Vereinfachung gemacht, dass Signale mit gleichem m/z-Verhältnis in Zu- und Ablauf gleichen Stoffen zuzuordnen sind. Diese getroffene Annahme ermöglichte die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition) [18, 19, 20, 21], der sich mittlerweile als Screeningverfahren etabliert hat.

So lassen sich in den nicht normierten TICs bzw. in den FIA/MS-Übersichtsspektren die qualitativen Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar durch Mustervergleich - ja/nein-Entscheidung: Signal (= Substanz) vorhanden bzw. Signal fehlt - erkennen.

Entsprechend den sich daraus ergebenden Alternativen -

(1.) Substanz ist sowohl im Zulauf als auch nach Behandlung im Ablauf (Permeat) vorhanden,

(2.) Substanz ist im Zulauf vorhanden, jedoch nach Behandlung im Permeat nicht mehr nachweisbar,

(3.) Substanz war im Zulauf nicht vorhanden, sie erscheint jedoch nach Behandlung im Permeat -

wird unmittelbar erkennbar,

- ob ein Stoff sich im MBR-Prozess persistent verhält (1),
- ob ein Stoff umgebaut oder komplett abgebaut, d.h., eliminiert wird (2) oder
- ob ein Stoff neu gebildet wird (3).

5.3.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Die Abbildung 5.3-5 (Hexanextrakt; C_6H_{14}) und Abbildung 5.3-6 (Dichlormethanextrakt; CH_2CI_2) zeigen jeweils die nicht normierten Totalionenstromchromatogramme nach gaschromatographischer Trennung mit anschließender massenspektrometrischer Detektion nach positiver Elektronenstoßionisation (EI-GC/MS-TIC) der Extrakte des Zulaufs der labortechnischen Anlage (oben) und des Permeats (unten).



Abbildung 5.3-5: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) von Hexanextrakten des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (unten)



Abbildung 5.3-6: TICs der GC/MS-Analysen (GC/MS) zweier Dichlormethanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5 (Zulauf (oben) und Ablauf (unten); Intensität des Ablaufs (Permeat) nicht normiert auf Zulauf

In den Abbildung 5.3-7 und Abbildung 5.3-8 sind die in Abbildung 5.3-5 und Abbildung 5.3-6 bereits gezeigten TICs nochmals dargestellt, wobei jedoch nun die TICs der Permeate auf die Intensität der Zuläufe normiert worden sind.

Aus den Vergleichen zwischen den nicht normierten TICs von Zulauf und zugehörigem Permeat lassen sich die qualitativen Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar durch Mustervergleich erkennen.



Abbildung 5.3-7: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5; zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs



Abbildung 5.3-8: TICs der GC/MS-Analysen zweier Dichlormethanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5; zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs

121

Geht man noch einen Schritt weiter, hin zu quantitativen Aussagen und versucht Eliminationsleistungen anhand dieser Daten zu erhalten, so benutzt man hierzu die normierten TICs (Abbildung 5.3-7 und Abbildung 5.3-8) im Vergleich mit den entsprechenden Abbildung 5.3-5 und Abbildung 5.3-6. So lassen sich halbquantitative Eliminationsabschätzung treffen.

Beim Auftauchen neuer Signale in den Permeatextrakten (3.) läßt sich qualitativ nur die Entstehung neuer Stoffe durch biochemischen Umbau konstatieren, quantitative Aussagen, gestützt auf relative Konzentrationsabschätzungen, sind dann aber nicht möglich. Es gibt für derartige Stoffe im Zulauf keine Ausgangskonzentration.

Erwähnenswert erscheint hier, dass sowohl beim qualitativen als auch quantitativen Vergleich der Ionenstromchromatogramme der Extrakte desselben Probenmaterials, jedoch unter Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel, auch sehr unterschiedliche Ergebnisse zustande kamen. Anhand der so gewonnenen Proben erkennt man erwartungsgemäß sowohl an den Zu- wie Ablaufextrakten der Membranbelebungsanlage, dass eine "Vorauswahl (Diskriminierung)" der nachgewiesenen Stoffe stattgefunden hatte, die durch die Auswahl der Extraktionsmittel bedingt war. Das unpolare Hexan extrahierte die etwas polareren Verbindungen nur bedingt, CH₂Cl₂ extrahierte dagegen bevorzugt eine Reihe polarerer Verbindungen wie z.B. Fettsäuren und Phthalsäureester. So ließen sich deshalb auch in den Ionenströmen der mittels Hexan bzw. Dichlormethan gewonnenen Extrakte für dieselben Stoffe unterschiedliche Ionenstromintensitäten beobachten.

Ein Beispiel für die mehrfach erwähnte, aber bisher nicht gezeigte Diskriminierung bzw. Favorisierung durch Anwendung von GC/MS soll anhand desselben Probenmaterials, einmal in underivatisierter Form bzw. das andere Mal derivatisiert, gezeigt werden.

Trimethylsilylchlorid stellt ein ausgezeichnetes Derivatisierungsreagenz u.a. für Fettsäuren dar. Bei seiner Anwendung werden Fettsäure in die entsprechenden leichtflüchtigen Trimethylsilyl-Derivate umgesetzt und können mittels GC/MS untersucht und detektiert werden, wie in Abbildung 5.3-9 B gezeigt. Abbildung 5.3-9 A zeigt denselben Zulaufextrakt, hier können diese Stoffe jedoch nicht nachgewiesen werden, weil zuvor keine Derivatisierung durchgeführt worden war. Da aber Fettsäuren nicht zerstörungsfrei mittels der standardmäßig für die Untersuchungen eingesetzten GC-Säulen gehandhabt werden konnten, ließen sich die underivatisierten Verbindungen auch nicht in den GC/MS-TICs nachweisen.



Abbildung 5.3-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Zulauf-Hexanextrakte wie in Abbildung 5.3-5; oberer Extrakt nicht derivatisiert, unterer Extrakt derivatisiert mittels Trimethylsilylchlorid

Zur Identifikation mittels GC/MS handhabbarer Stoffe wurden Such- und Identifikationsalgorithmen eingesetzt, die seitens der Massenspektrometer-Software verfügbar waren.

Zunächst wurde für den in Abbildung 5.3-5 (oben) gezeigten Ionenstrom (TIC) eines Zulaufextraktes eine seitens des Massenspektrometers automatisch generierbare Tabelle 5.3-5 unter der Vorgabe erstellt, dass die Signale der dort ausgewiesenen Stoffe ≥ 20 % der relativen Intensität des auf 100 % normierten höchsten Signals im TIC erreichten. Die mit Angaben zu den Retentionszeiten (RT), Peak-Flächen, Peak-Höhen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis ausgewiesenen Stoffe wurden in die substanzspezifische Auswertung mit einbezogen. Aufgrund der Vielzahl der potentiell in Frage kommenden Verbindungen wurden, wie in Tabelle 5.3-6 gezeigt, die ersten fünf, der mit jeweils dem höchsten RSI-Faktor ausgewiesenen Stoffe untersucht und eine Identifikation vorgenommen.

122

Tabelle 5.3-5:Durch Massenspektrometer-Software automatisch generierte Tabelle
von Signalen des in Abbildung 5.3-5 (oben) gezeigten Ionenstroms
(TIC) eines Zulaufextraktes (Vorgabe: Signale dort ausgewiesener
Stoffe ≥ 20 % des auf 100 % normierten höchsten Signals des TICs)

RT (min)	Peak-Fläche	Peak-Höhe	S/N (Signal : Rausch-Verhältnis)
11,52	279194	102448	5,03
12,95	407769	52386	2,57
13,41	336925	131129	6,44
13,68	255308	24925	1,22
14,01	199883	52429	2,57
14,49	495624	114608	5,63
14,93	157498	40627	2,00
15,14	752935	191144	9,39
15,78	158473	61669	3,03
15,93	323314	42937	2,11
16,55 [*]	2492855	471459	23,15
16,73	180506	77425	3,80
17,40	427863	109788	5,39
17,63	340862	64455	3,17
18,05	824040	90497	4,44
18,89	182367	36605	1,80
19,27	378437	51284	2,52
19,48	235551	45650	2,24
19,93	393556	65681	3,23
20,70	179289	24419	1,20
21,16	432318	134414	6,60
22,29	215118	59614	2,93
23,61	147963	12749	0,63
26,62	160285	61442	3,02
27,83	1046378	228473	12,78
33,97	263927	56228	2,76

*) Zur Identifikation ausgewählter Stoff

In Tabelle 5.3-6 sind beispielhaft zwei Substanzen mit je 5 Identifikationsvorschlägen, welche über Referenzspektren-Vergleich mittels NIST-EI-Spektrenbibliothek erhalten wurden, aufgelistet. Die identifizierten Inhaltsstoffe wurden in den Zulauf- bzw. den zeitkorrespondierend entnommenen Permeatextrakte nachgewiesen und gehörten zu jeweils einem der vielen Signale in diesen Ionenstromchromatogrammen.

Tabelle 5.3-6:Ergebnisse der Identifikation von Inhaltstoffen nach GC/MS-Analyse
des Zulaufs- und des zugehörigen Permeats wie in Abbildung 5.3-5
gezeigt. Nach EI-Referenzspektren-Suche in der NIST-EI-
Spektrenbibliothek erfolgte Vorschlag der fünf mit dem höchsten RSI-
Faktor identifizierten Inhaltsstoffe mit der Retentionszeit (RT) 16,55
min im Ionenstromchromatogramm (TIC) des Zulaufextrakts bzw. mit
RT 27,80 min im TIC des Permeats

Abwasser- herkunft	Retenti- onszeit (RT)	Peak- Fläche	Molekül- summen- formel	Molare Masse (MW)	Name	RSI
Zulauf	16,55*	2492855,09	C ₇ H ₈ O	108	Benzyl Alcohol	828
Zulauf	16,55*	2492855,09	C ₇ H ₈ O	108	Phenol, 2-methyl-	828
Zulauf	16,55*	2492855,09	$C_{14}H_{14}O_2^{**}$	214	meso-Hydrobenzoin**	896**
Zulauf	16,55*	2492855,09	$C_{14}H_{14}O_2$	214	1,2-Ethanediol, 1,2- diphenyl-, (R*,R*)-(ñ)-	782
Zulauf	16,55*	2492855,09	$C_{17}H_{17}NO_5$	315	N-Benzyloxy-carbonyl- L-tyrosine	784
Permeat	27,80	1029427,95	$C_{24}H_{38}O_4$	390	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	647
Permeat	27,80	1029427,95	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ **	390	Bis(2-ethyl-hexyl) phthalate**	815**
Permeat	27,80	1029427,95	$C_{30}H_{42}CI_2N_4O_3$	576	9-(2',2'-Dimethylpro- panoilhydrazono)-3,6- dichloro-2,7-bis-[2- (diethylamino)- ethoxy]fluorene	543
Permeat	27,80	1029427,95	$C_{20}H_{26}N_2O$	310	Aspidofractinine-3- methanol, (2à,3á,5à)-	569
Permeat	27,80	1029427,95	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	Di-n-octyl phthalate	634

*) Signal aus Tabelle 5.3-5

**) identifizierte Verbindung

Die zur Verfügung gestellten Vorschläge aus der NIST-Bibliothek klingen vielfach außerordentlich exotisch und scheinen deshalb mit der Realität wenig gemein zu haben. Deshalb wurden zwei nach EI-GC/MS Untersuchung aufgrund der Fragmentionenspektren erhaltene Vorschläge aus dem Zulauf zur Anlage (Abbildung 5.3-10) und aus dem Permeat (Abbildung 5.3-11) der Anlage einer weiteren Überprüfung durch MS/MS bzw. MSⁿ (n = 3) unterworfen. Die MS, MS/MS und MS/MS/MS-Spektren werden in Abbildung 5.3-12 bzw. Abbildung 5.3-13 gezeigt und bestätigten eindeutig die seitens der NIST-Bibliothek mit hohem Fit getroffenen Identifikationsvorschläge als Hydrobenzoin im Zulauf und Phthalsäureethylhexyl-ester (DEHP) im Permeat.



Abbildung 5.3-10: Vergleich des gemessenen Fragmentspektrums (GFS) des TIC-Signals mit RT 16,53-16,60 mit NIST-Bibliotheksspektrum (BS) und Differenzspektrum (= BS - GFS) sowie Hitliste der Identifikationsvorschläge für Substanz des Zulaufextrakts aus Abbildung 5.3-5 (oben) kombiniert mit Strukturformel für erstplatzierte Komponente "meso-Hydrobenzoin"



Abbildung 5.3-11: Vergleich des gemessenen Fragmentspektrums (GFS) des TIC-Signals mit RT 27.78-27,90 mit NIST-Bibliotheksspektrum (BS) und Differenzspektrum (= BS - GFS); Hitliste der Identifikationsvorschläge für Substanz des Permeatextrakts aus Abbildung 5.3-6 (unten) kombiniert mit Strukturformel für erstplatzierte Komponente "Bis(2ethylhexyl)phthalat"





Abbildung 5.3-12: Versuch der Verifikation der Identifikation der erstplatzierten Komponente "meso-Hydrobenzoin" mit Hilfe von MS/MS (MS²) des Fragments m/z 108 (Mitte) bzw. MS/MS/MS des Fragments m/z 79 aus MS² des Fragments m/z 108 (unten)

55 40

30

20 10

Λ

0,18=

0,15-

0,10-

0,05

0.00

0,06-

0,05

0,04 0,03 0,02 0,01

0.00

50

Relative Intensität [%]





250

300

200

Während das im Hexan-Extrakt des Zulaufs nachgewiesene Hydrobenzoin eine vollständige Elimination erfährt, verläuft die Elimination des Stoffs mit einer Retentionszeit von RT = 27,80 min, der eindeutig mittels MS/MS als Di-ethyl-hexyl-phthalat (Ester der Phthalsäure; DEHP) identifiziert worden war (Abbildung 5.3-5 und Abbildung 5.3-7), im MBR-Behandlungsprozess nur unzureichend.

Wie bereits erwähnt, ist für exakte quantitative MS-Untersuchungen für einen im TIC nachgewiesenen Stoff unbedingt folgende Voraussetzung zu erfüllen: Der Stoff muss identifiziert sein und als Standard in wägbarer Menge vorliegen. Nur dann können quantitative Aussagen zum Vorkommen im Zulauf oder zum Abbau bzw. zur Neuentstehung während des MBR-Prozesses getroffen werden. Ein mittels MS erzeugtes Signal irgendeines x-beliebigen Stoffes hängt nämlich vom massenspektrometrischen Respons des Moleküls ab. D.h., von Substanz zu Substanz lassen sich bei gleicher Substanzmenge z.T. höchst unterschiedliche MS-Signale registrieren.

Für das mittels MS identifizierte Diethylhexylphthalat (DEHP), welches als Vergleichsverbindung zur Verfügung stand, wurde eine Quantifizierung in den zeitkorrepondierend

111,0

100

132,8

150

86,2

entnommenen Proben von Zu- und Ablauf durchgeführt. Im Hexan-Extrakt des Zulaufs wurden 13 μ g/L DEHP ermittelt. Eine Eliminationsrate von 52 % ergab sich beim Vergleich mit der Permeatkonzentration. Die in den zeitkorrepondierend entnommenen Proben beobachtbaren Konzentrationen von Zu- und Ablauf lagen alle im unteren μ g/L-Bereich.

5.3.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Um einen integralen Eindruck über das polare Stoffspektrum im Zulauf und im Permeat der mit Abwasser der Chemischen Industrie versorgten labortechnischen Membranbelebungsanlage zu erhalten, wurden zunächst die sog. Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und zeitkorrespondierender Permeatproben mittels positiver und negativer lonisation (APCI) im FIA-Modus aufgenommen. Die FIA/MS-Übersichtsspektren eines korrespondierenden Probenpaares sind an den Abbildungsbezeichnungen "A" und "B" erkennbar. Die Bezeichnung "C" wurde für normierte FIA/MS-Spektren benutzt. Die anhand der Übersichtsspektren nachgewiesenen und teilweise identifizierten Inhaltsstoffe werden vorgestellt, und daraus gezogene Rückschlüsse zum Eliminationsverhalten soll hier diskutiert werden.

Die Abbildung 5.3-14**A** zeigt das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Zulaufextrakts zur labortechnischen Membranbelebungsanlage, während in Abbildung 5.3-15**A** das im negativen Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektrum desselben Zulaufextrakts dargestellt ist.



Abbildung 5.3-14: Positiv ionisierte atmospheric pressure chemical ionisation Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) Abschlussbericht ChemTex





Abbildung 5.3-15: Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)

132

Um einen direkten visuellen qualitativen Vergleich zwischen Zulauf und zeitkorrespondierend entnommener Permeatprobe zu ermöglichen, wird in der Abbildung 5.3-14 B das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Permeats aus der labortechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt. Abbildung 5.3-15 B gibt das im negativen Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektrum des Permeats wieder. So lassen sich die qualitativen Unterschiede in den FIA/MS-Spektren erkennen.

Wie schon in der Einleitung zu der substanzspezifischen Analytik beschrieben, stellen die Signale der Ionen in den Übersichtsspektren aufgrund der verwendeten sanften Ionisierungsmethode - API (APCI) - keine Fragmente, sondern Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen dar. Dies gilt für die positiv erzeugten Ionen, welche als [M]⁺, [M+H]⁺ oder [M+NH₄]⁺ Ionen anfallen während für die negativ generierten Ionen [M-H]⁻ Ionen beobachtet werden können.

In den gezeigten Übersichtsspektren werden auf der x-Achse die relativen Intensitäten der Ionen aufgetragen, während auf der y-Achse das Verhältnis von Masse der Ionen zu ihrer Ladung aufgetragen (m/z) ist. D.h., es findet während des Ionisierungsprozesses eine Auftrennung der ionisierten Stoffe im Verhältnis von ihrer Masse zu ihrer Ladung statt. Dieses wird detektiert und ist als Übersichtsspektrum verfügbar.

Man erkennt hier unmittelbar an den Ionenmustern in dem Spektrum des Zulaufs, dass die positiv ionisierte Stoffmischung sehr viel reicher an dominanten Ionen ist als das negativ erzeugte Übersichtsspektrum derselben Probe. Das positiv erzeugte Spektrum des Zulaufextraktes ist darüber hinaus geprägt durch äquidistante Ionen bei m/z 344, 388, 432.... mit Δ m/z 44, die u.a. für Polyetherverbindungen, wie z.B. nichtionische Tenside vom Polyethylenglykol-Typ, Polyethylenglykol (PEG) o.ä., charakteristisch sind [75, 76, 77, 82]. Im FIA/MS Spektrum dieser Probe lässt sich so überwiegend PEG nachweisen, wenn mittels MS/MS ausgewählte Ionen aus dieser Schar äquidistanter Ionen auf ihre Identität hin überprüft werden.

Das negativ im APCI-Modus erzeugte Spektrum des Zulaufextrakts enthält ebenfalls äquidistante Ionen, diese zeigen jedoch Unterschiede von Δ m/z 14. Die dazu gehörenden Ionen mit m/z 297 bzw. 311 und folgende sind charakteristisch für anionische Tenside vom Typ der linearen Alkylbenzolsulfonate [75, 77, 82, 86].

Die Übersichtsspektren der Permeatextrakte sind in Abbildung 5.3-14 B bzw. Abbildung 5.3-15 B dargestellt. Da aber die Intensitäten der Ionen in den FIA/MS-Spektren automatisch vom Datensystem des MS auf das Ion mit der größten Intensität normiert werden (= 100 %), werden in den Spektren in Abbildung 5.3-14 B bzw. in Abbildung 5.3-15 B große Mengen an Ionen mit erheblichen Ionen-Intensitäten vorgetäuscht. Die wahre Intensität des Ionenstroms, angezeigt in der rechten oberen Ecke des Spektrums (E+03 x 5.83 bzw. E+03 x 4.18), gibt Auskunft zur wirklichen Intensität der gemessenen

Ionenströme. Für die beiden FIA/MS-Spektren in Abbildung 5.3-14 B bzw. Abbildung 5.3-15 B sind demnach die Intensitäten der Ionen, und damit die Konzentrationen der Stoffe auf weniger als 10 % der Ausgangsintensität, wie im Zulaufspektrum erkennbar, geschrumpft. Aufgrund halbquantitativer Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass die Stoffe im zulaufenden Abwasser zu sehr viel mehr als 90 % im MBR-Prozess aus dem Permeat eliminiert wurden.

Will man diese halbquantitative Abschätzungen benutzen, um Aussagen zur Eliminationseffizienz der Anlage für das behandelte Abwasser (Zulauf ./. Permeat, zeitkorrespondierend entnommen) treffen zu können, so gilt: Unter der Voraussetzung, dass gleiche Abwassermengen angereichert wurden und die darin enthaltenen Stoffe mit identischen Mengen Desorptionsmittel von den SPE-Phasen eluiert und dann gleiche Mengen in das MS injiziert wurden, lässt sich an der Intensität des Permeat-Ionenstroms die ungefähre Eliminationseffizienz für die Summe der Stoffe ablesen. Vergleicht man nun visuell z.B. dazu das in Abbildung 5.3-14 C gezeigte, auf den Zulauf normierte FIA/MS-Spektrum des Permeats, mit dem in Abbildung 5.3-14 A gezeigten Spektrum des Zulaufs so lassen sich damit halbquantitative Abschätzungen zur Elimination treffen - es sind fast keine Ionen mehr zu erkennen, d.h., die im Zulauf zuvor nachgewiesenen Stoffe sind weitestgehend eliminiert.

Theoretisch ließe sich über Massenspuranalyse im FIA/MS Modus eine sehr viel genauere Eliminationseffizienz für ausgewählte Ionen angeben, als dies durch die hier eingesetzte Mustererkennung möglich ist. Der Aufwand über Massenspuranalyse ist aber sehr viel größer, da nur jeweils bestimmte Stoffe mit definiertem m/z Verhältnis sich so quantitativ bestimmen lassen. Wie in der Literatur beschrieben, kann im FIA/MS-Modus jedoch eine gegenseitige Beeinflussung der in den Mischungen enthaltenen Stoffen nicht ausgeschlossen werden [75, 77]. Daher sind Aussagen aufgrund von FIA/MS-Daten immer kritischer zu bewerten, als wenn für die qualitativen ebenso wie für die quantitativen Analysen LC/MS eingesetzt worden wäre. In beiden Fällen erhält man mittels der LC/MS-Methode verlässlichere Ergebnisse zu Qualität wie Quantität der eliminierten Stoffe.

Weitergehende Aussagen können aufgrund der in den Übersichtsspektren auftauchenden großen Anzahl der Stoffe in den Mischungen und der dadurch möglichen Interferenzen untereinander nur sehr bedingt gemacht werden.

Will man erkennen, welche Stoffe im Permeat noch gefunden werden können, d.h., will man einzelne Ionen im Permeatextrakt identifizieren, so kann man sich des mischungsanalytischen Ansatzes bedienen [12, 75, 77, 82, 83, 84]. Die Vorgehensweise sei kurz beschrieben. Im positiv erzeugten Elternionenspektrum des Permeats in Abbildung 5.3-14 B tauchen neben dem dominanten Ion bei m/z 336 drei weitere Ionen mit m/z 432, 476 und 520 auf, die bereits im Zulauf (in Abbildung 5.3-14 A) erkennbar waren. D.h., diese Stoffe mit m/z 432, 476 und 520 waren nur teilweise eliminierbar, vorausgesetzt es handelte sich um die gleichen Verbindungen in den zeitkorrespondierend entnommenen Proben des Zulaufs und des Permeats. Um dies überprüfen zu können, mussten mittels MS/MS Produktionenspektren dieser Ionen erzeugt werden. Hierzu wurde FIA/MS/MS eingesetzt und die Produktionenspektren der Ionen mit m/z 476 aus in Abbildung 5.3-14 A bzw. in Abbildung 5.3-14 B des Zulaufs bzw. des Permeats erzeugt. Die Produktionenspektren zeigten eine gute Übereinstimmung, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass es sich im Zulauf wie im Permeat um den gleichen Verbindungstyp - Polyethylenglykol in Form seines Ammoniumadduktions ([HO-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-OH*NH₄]⁺), wie in Abbildung 5.3-16 mit einem Produktionenspektrum gezeigt - handelte, d.h., die um Δ m/z 44 unterschiedlichen Homologen dieser Stoffgruppe im Zulauf waren entweder im MBR-Prozess selbst schwer eliminierbar oder aber sie waren erst im MBR-Prozess als Metaboliten aus den nachgewiesenen Alkylphenole-

thoxylaten entstanden und deshalb noch nicht aus dem Permeat eliminiert worden.



Abbildung 5.3-16: Positiv ionisiertes Produktionenspektrum zur Identifikation des Elternions mit m/z 476. Übereinstimmung des Spektrums mit Fragmentierungsschema weist Elternion als Ammoniumadduktion eines Polyethylenglykol-Homologen (PEG) folgender Formel aus: ([HO-(CH₂-CH₂-O)₉-CH₂-CH₂-OH*NH₄]⁺)

Nicht immer aber sind Stoffe anhand der Produktionenspektren realer Proben nach FIA/MS/MS so eindeutig zu identifizieren, wie dies beim PEG der Fall war. Es kann beim Vorhandensein isomerer Verbindungen zur Entstehung von Mischspektren kommen, so

dass letztendlich jede Identifikation unmöglich wird. Um diese Effekte, die eine FIA/MS-Analyse limitieren, zu umgehen und noch besser abgesicherte Ergebnisse zu erhalten, wurde der überwiegende Teil der Festphasen-Extrakte im weiteren Verlauf der Untersuchungen chromatographischen Trennungen (LC) unterzogen. Einerseits ließ sich so anhand des Chromatographieverhaltens eine Eindruck über die in den Mischungen enthaltene Stoffpalette gewinnen. Andererseits bedeutete LC natürlich auch, dass eine Auftrennung stattfand und somit eine geringere Gefahr von Interferenzen der Stoffe untereinander während des Ionisierungsprozesses bestand. Unter diesen Bedingungen waren dann Produktionenspektren für die Identifizierung mittels LC/MS/MS aufzunehmen und letztendlich nach einer erfolgreichen Identifikation waren die Stoffe im LC Modus zu quantifizieren. Hier ebenso wie bei der GC/MS-Analyse ist dies nur mit Hilfe von Standards möglich. Sofern solche nicht vorhanden waren, hatte man sich Referenzsubstanzen mit ähnlicher Struktur zu bedienen (Surrogat-Standard).

5.3.6.2.1 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-Ionisierungsmodus

In der Abbildung 5.3-17 werden das APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramm (TIC; unten) und ausgewählte Massenspuren des Zulaufs der labortechnischen Membranbelebungsanlage bzw. in Abbildung 5.3-18 des Permeats dargestellt. Bei dem Probenmaterial handelte es sich um die zuvor bereits mittels FIA/MS untersuchten und in Abbildung 5.3-14 und Abbildung 5.3-15 vorgestellten Proben. Die LC-Trennung im RIC des Permeats ist nur wenig strukturiert, wie man dies aus Proben gering belasteter Kläranlagenabläufen her kennt. Anders der RIC des Zulaufs, der sehr klar strukturiert ist.

CHRO: Samp:	27011-c3 20 ul c18/meoh 50/1			19	9-MAY-02	Elapse: Start :	00:03:23.2 09:20:08	66 437
Comm: Mode: Oper:	cs12412 i +Q3MS LI rs	MR UP TR	4/400/200 8/1200 EE LR			Study : Inlet :	apci020522	
Peak: Area:	1000.00 0, 4.00	mmu	Label wndw: Baseline :	1 > 395 0, 3		Masses: Label :	100 > 1000 0, 40.00	



Abbildung 5.3-17: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Zulaufprobe: Totalionenstromchromatogramm (RIC) und Massenspuren aus PEG-Homologengemisch (m/z 432) sowie aus Octylphenolethoxylat- (m/z 532), Nonylphenolethoxylat- (m/z 546) und Decylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 560)
CHRO: Samp: Comm:	27012-c3 20 ul c18/meoh 50/1 cs12412 method 4 4/400/200 8/1200			19-MAY-02	Elapse: Start :	00:03:22.2 09:51:27	66 401
Mode: Oper:	+Q3MS LMR UP TREE LR				Study : Inlet :	apci020522	
Peak: Area:	1000.00 0, 4.00	mmu	Label wndw: Baseline :	1 > 395 0, 3	Masses: Label :	100 > 1000 0, 40.00	



Abbildung 5.3-18: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie in Abbildung 5.3-17: RIC und Massenspuren aus PEG-Homologengemisch (m/z 432) sowie aus Octylphenolethoxylat- (m/z 532), Nonylphenolethoxylat- (m/z 546) und Decylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 560)

Benutzt man nach LC-Trennung die vielfältigen Möglichkeiten, die eine massenspektrometrische Detektion bietet und führt eine Massenspuranalyse auf die Massen mit m/z 432, 532, 546 und 560 durch, so erkennt man unmittelbar, dass sich in dem "wenig strukturierten Berg" im RIC des Permeats, mit Ausnahme der Massenspur 432, kaum noch definierte Stoffe verbergen. Führt man dagegen dieselbe Massenspuranalyse im nichtionische Tenside vom Alkylphenolethoxylat-Typ (APEO) sehr leicht an ihren Massenspuren (m/z , 532, 546 und 560) erkennen. Analysiert man die Signal in den Massenspuren, so erkennt man diese Stoffe anhand ihrer äquidistanten Ionen mit Δ m/z 44 in den Massenspektren. Es handelte sich in diesem Extrakt jeweils um die Homologen der als Tenside eingesetzten Octyl-, Nonyl- und Decyl-phenolethoxylate, die als Vorläuferverbindungen der endokrin wirksamen und im Abwasserreinigungsprozess entstehenden Alkylphenole gelten.

Mit der Anwendung von LC vor der MS-Detektion konnte gezeigt werden, welche verbesserte analytische Potenz der Einsatz von LC/MS im Vergleich mit FIA/MS beinhaltet. Die so nachgewiesenen Alkylphenolethoxylate waren aufgrund ihrer sehr niedrigen Konzentrationen mit Hilfe von FIA/MS selbst in den Übersichtsspektren des Zulaufs nicht zu erkennen. In der Massenspuranalyse des Permeats konnte einzig das Signal eines der Nonylphenolethoxylat-Homologen (m/z 546) erahnt werden, da das Signal zu Rausch-Verhätnis (Verhältnis von Signalhöhe zu Untergrundrauschen, abgekürzt: S/N) bereits für eine Zuordnung aufgrund der Retentionszeit nicht mehr ausreichte.

D.h., beim Vergleich von Zulauf und Permeat wurde erkennbar, dass mit Hilfe des MBR-Prozesses diese Stoffe weitestgehend aus der Abwasserphase eliminiert werden konnten. Da die Nachweisgrenze unterschritten wurde, kann in diesem Fall von einer APEO-Elimination von >99% ausgegangen werden.

Die Ergebnis des Zahn-Wellens-Tests, durchgeführt mit dem Abwasser des Zulauf zum MBR-Reaktor, bestätigt den Befund zum Vorhandensein der Alkylphenolethoxylate (APEO). Obwohl im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.3-14 A bzw. dessen TIC nach LC/MS Analyse in Abbildung 5.3-17 APEOs in geringer Konzentration auftauchen, stellen diese APEOs nach Durchführung des Zahn-Wellens-Tests die einzig verbliebenen, chromatographisch auftrennbaren Stoffe dar (Abbildung 5.3-19). In den dort gezeigten Massenspuren sind neben isomeren, stark polaren, nicht retardierten Komponenten mit m/z 356 und 400 auch die Signale für die Octylphenolethoxylate bzw. m/z 370 und 414 für die Nonylphenolethoxylate erkennbar. Die Massenspuranin Abbildung 5.3-20 A bzw. B zeigen das gesamte Spektrum dieser in der Massenspuranalyse fokussierten Homologen.



Abbildung 5.3-19: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der im Zahn-Wellens-Test behandelten Zulaufprobe aus Abbildung 5.3-14(A). RIC, UV-Spur 230 nm (user) und Massenspuren aus Octylphenolethoxylat- (m/z 356 und 400) und Nonylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 370 und 414) Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.3-20: Massenspektren ausgewählter Signale nach APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts einer im Zahn-Wellens-Test behandelten Zulaufprobe aus Abbildung 5.3-14(A), welche die Octylphenolethoxylat-Homologen in (A) und Nonylphenolethoxylat-Homologen in (B) enthalten

5.3.6.2.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-Ionisierungsmodus

Versuche mittels LC/MS im negativen APCI-Modus (APCI-LC/MS(-)) Zulauf und Permeat der labortechnischen Membranbelebungsanlage zu untersuchen, waren für die eingesetzten Proben nicht sehr informativ und zeigten, dass sich im Permeat keine negativ ionisierbaren Stoffe mehr befanden. D.h., da die Konzentrationen der negativ ionisierbaren Stoffe bereits im Zulaufextrakt sehr gering waren, wurden diese Stoffe weitgehend eliminiert. Auch bildeten sich im MBR-Prozess durch biochemischen Umbau im Zulauf vorhandener Stoffe keine neuen, negativ ionisierbaren Stoffe.

5.3.6.3 Resümee

Abwässer aus einer Chemischen Fabrik wurden mit Hilfe von substanzspezifischen analytischen Methoden untersucht, bevor und nachdem diese einer Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren unterworfen worden waren. Neben wenigen flüchtigen Inhaltsstoffen wurden überwiegend polare Stoffe im zulaufenden Abwasser gefunden. Dieses waren entweder Stoffen, die bei den in der Fabrik durchgeführten Synthesen als Ausgangsprodukte eingesetzt worden waren oder Reaktionsprodukte - Produkte und Nebenprodukte - dieser Synthesen. Darüber hinaus waren Reinigungsmittel in nicht unerheblicher Menge im Spektrum der Abwasserinhaltsstoffe nachweisbar. Anders als bei den Abwässern aus der Textilindustrie konnten hier nur wenige der Verbindungen als GC/MS handhabbare, unpolare Stoffe detektiert werden. Anhand der in der NIST-Bibliothek vorhandenen Referenzspektren konnten einige wenige Stoffe identifiziert werden. Die Untersuchungen mittels FIA/MS und LC/MS jedoch erfassten den weitaus größeren Anteil der Abwasserinhaltsstoffe. Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen oder der selbsterstellten Produktionionenbibliothek, welche im Datensystem unseres Massenspektrometers gespeichert war, ließen sich die anthropogen eingetragenen Stoffe durch MS/MS im FIA oder LC-Betrieb weitgehend identifizieren.

Betrachtete man in einer halbquantitativen Abschätzung die Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Permeat nach der MBR-Behandlung, so konnte von einer weitestgehenden Elimination ausgegangen werden. Nichts desto trotz waren aber im Permeat die Polyethylenglykol-Homologen (PEG) durch Massenspuranalyse immer noch sehr gut bestimmbar (m/z 432 + Δ m/z 44). Dagegen ließen sich die als oberflächenaktiven Stoffe (Tenside) eingesetzten Alkylphenolethoxylate durch Massenspuranalyse im Zulauf sehr gut, im Permeat ohne spezifischen MS/MS-Elternionen-scan dagegen nicht mehr gesichert nachweisen, d.h., ihre Konzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze (LOD_{Abwasser (Permeat)}) von ca. 5 µg/L.

Trotz der weitestgehenden Elimination aller Stoffe aus dem Abwasser bereiten die in den Permeaten noch nachweisbaren Stoffe ein nicht unerhebliches Problem bei der Identifikation. Zum Einen sind kommerziell keine Standards bzw. Produktionen-Vergleichsspektren verfügbar, zum Anderen handelt es sich hierbei um stark polare, vielleicht sogar ionische Stoffe, die zuvor durch Metabolisierung entstanden waren. Diese können nur durch aufwändige Interpretation der Produktionenspektren identifiziert werden. Ionenaustauschende Säulen vermögen diese Stoffe teilweise zu trennen, so dass sie mittels MS detektiert werden können.

Bedacht werden muss hierbei aber, dass zur Trennung und Elution vor der MS-Detektion nur flüchtige Reagenzien eingesetzt werden können - Phosphatpuffer scheiden deshalb aus -, welche dann wiederum auch nicht zur Clusterbildung bei der Ionisierung führen sollten, was die Spektren dann noch komplexer gestalten würde.

Die in den Abwässer enthaltenen und mittels NIST-Bibliothek bzw. selbsterstellter Produktionen-Bibliothek identifizierbaren Stoffen wurden einer Quantifizierung unterworfen, sofern für diese Stoffe Standards verfügbar waren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Stoff	Konzentrationen				Elimination	Quantifizierungs-
	Zu	Zulauf		neat	[%]	methode
DEHP	10,7	µg/L	5,7	µg/L	47	GC/MS-EI(+)
	13,0	µg/L	6,2	µg/L	52	GC/MS-EI(+)
	8,5	µg/L	4,8	µg/L	43	GC/MS-EI(+)
ΣPEG	56,6	mg/L	11,4	mg/L	89	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
	32	mg/L	5,8	mg/L	92	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
ΣPEG	26,9	mg/L	14,5	mg/L	47	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
	25,8	mg/L	16,7	mg/L	35	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
ΣPEG	34,6	mg/L	6,9	mg/L	20	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
	33,8	mg/L	5,8	mg/L	23	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Octylphenolethoxylat	26,9	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Decylphenolethoxylat	15,8	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Nonylphenolethoxylat	40,7	µg/L	5,3	µg/L	87	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Nonylphenolethoxylat	42,7	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
Σ Octylphenolethoxylat	17,5	µg/L	6,0	µg/L	65	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Decylphenolethoxylat	14,2	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾

Tabelle 5.3-7: Eliminationsergebnisse ausgewählter Einzelstoffe

Stoff		Konzer	trationer	า	Elimination Quantifizierur	
	Zulauf		Permeat		[%]	methode
Σ Nonylphenolethoxylat	73,0	µg/L	12,8	µg/L	83	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Nonylphenolethoxylat	62,6	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
Σ Octylphenolethoxylat	14,9	µg/L	7,8	µg/L	47	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Decylphenolethoxylat	< NG	µg/L	< NG	µg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Nonylphenolethoxylat	33,7	µg/L	13,9	µg/L	58	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
Σ Nonylphenolethoxylat	32,9	µg/L	27,9	µg/L	15	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
ΣLAS	15,3	mg/L	0,70	mg/L	95	ESI-FIA/MS(-) ¹⁾
ΣLAS	14,9	mg/L	0,43	mg/L	97	ESI-LC/MS(-) ¹⁾
ΣLAS	7,3	mg/L	< NG	mg/L	-	ESI-FIA/MS(-) ¹⁾
ΣLAS	17,1	mg/L	0,69	mg/L	96	ESI-FIA/MS(-) ¹⁾
ΣLAS	14,4	mg/L	0,58	mg/L	96	ESI-LC/MS(-) ¹⁾

¹⁾ Bestimmung als Summe der Homologen im SIM-mode (selected ion monitoring) oder durch Elternionen-Scan im MS/MS-Modus (Alkylphenolethoxylate im Permeat).

NG: Nachweisgrenzen (LOQ):

Polyethylenglykole (PEG): $> 3 \mu g/L$

Octylphenolethoxylat: > 5 µg/L

Nonylphenolethoxylat: $> 5 \mu g/L$

Decylphenolethoxylat: $> 5 \ \mu g/L$

Lineares Alkylbenzolsulfonat: $> 5 \mu g/L$

Auffallend sind bei diesen Ergebnissen die niedrigen Eliminationsraten von nur ca. 50 % für den Weichmacher DEHP (Di-ethyl-hexyl-phthalat), bei gleichzeitig niedrigen Ausgangskonzentrationen im µg/L-Bereich im Zulauf.

Die Elimination anthropogener polarer Stoff im MBR-Prozess erreichte sehr viel höhere Eliminationsraten von 80 % und höher bei gleichzeitig relativ hohen Ausgangskonzentrationen im mg/L-Bereich im Zulauf.

Auffällig ist, dass bei Quantifizierungen im FIA/MS-Modus i.d.R. die Gehalte der untersuchten Substanzen höher als bei Verwendung von LC/MS oder MS/MS ausfällt. Dies kann bei FIA/MS auf das Vorhandensein isomerer bzw. isobare Stoffe zurückgeführt werden, die zwar mit erfasst, jedoch nicht den gesuchten Verbindungen zugehörig sind, wie teilweise die Masenspuranalysen im LC/MS-Modus deutlich machen.

5.4 Abwasser C4

5.4.1 Abwasserherkunft

Das zu behandelnde Abwasser entstammte der Produktion anorganischer und organischer Grundchemikalien bzw. der Erzeugung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Als anorganische Komponente wurde Aluminiumsulfat, als organische Chemikalien Alkylethersulfate (AES) als Waschrohstoffe hergestellt. Eingesetzt wurden als Ausgangsprodukte dazu Alkoholethoxylate (AEO), die mittels Schwefeltrioxid in die entsprechenden Alkylethersulfate (AES) umgesetzt wurden.

Während aus der Erzeugung der anorganischen Komponenten keine im MBR rückhaltbaren (eliminierbaren) oder abbaubaren Stoffe resultierten, wenn man von der Ausfällung von Aluminiumsalzen absieht, wurden bei der AES-Synthese biologisch abbaubare organische Komponenten in das Abwasser eingebracht. Dies geschah in der Hauptsache durch organisch belastete Aerosole, die bei der Entgasung der AES unter Wasserstrahlvakuum-Bedingungen entstanden, in das Wasserring-Pumpen-System gelangten und aus diesem kontinuierlich in das Abwasser ausgeschleust wurden. Darin enthalten waren auch die bei der Produktion der AES entstandenen Nebenprodukte bzw. unumgesetzten Ausgangsprodukte sowie die in den Spritzwässern aus dem Bereich der Wasch-, Spül- und Neutralisationsabwässer.

Das in der labortechnischen Versuchsanlage behandelte Abwasser wurde aus einem Misch- und Ausgleichsbecken, in dem das Abwasser einer Sulfieranlage vergleichmäßigt wird, entnommen.

5.4.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung der 11 in der labortechnischen Membranlage behandelten Abwasserchargen bzgl. der Konzentrationen der relevanten Abwasserparameter ist in Tabelle 5.4-1 wiedergegeben.

Tabelle 5.4-1:	Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C4-
	Abwassers

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
AFS [mg/L]	9,0	654	66	27	134	40
рН [-]	7,4	9,9				3
CSB _h [mg/L]	78	2.650	779	410	2.495	48
CSB _f [mg/L]	11	2.580	693	350	2.414	49
BSB₅ [mg/L]	109	238				4

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
TOC [mg/L]	27	830	202	77	565	44
DOC [mg/L]	21	800	203	64	560	36
N _{ges,h} [mg/L]	1,2	68,0	10,4	4,4	14,0	34
NH₄-N [mg/L]	0,10	3,50	0,29	0,11	0,37	36
P _{ges,h} [mg/L]	0,2	3,4	0,4	0,3	0,7	30
PO₄-P [mg/L]	0,02	0,31	0,12	0,10	0,22	18
AOX [µg/L]	131	1.120	355	250	712	7
EOX [µg/L]	69	259	149	145	186	6
MBAS [mg/L]	1,7	89	28	10	33	6

Die angelieferten Chargen wiesen für die in Tabelle 5.4-1 aufgeführten Parameter Konzentrationen an organischen Abwasserinhaltsstoffen in einem Bereich von 80 bis 2.650 mg/L, gemessen als CSB, bzw. in einer Spanne von 25 bis 830 mg/L, gemessen als TOC, auf. Vor allem die die Maximalwerte beeinflussenden hohen Konzentrationen sind auf zwei der angelieferten Chargen zurückzuführen. Diese lagen in einem Bereich von 1.000 bis 2.500 mg/L CSB bzw. 280 bis 830 mg/L TOC.

In zwei Stichproben wurde das Abwasser hinsichtlich des Phenol- und Kohlenwasserstoffindexes sowie des Parameters BiAS untersucht. Da jeweils keine erhöhten Konzentrationen bestimmt wurden, wurden diese Parameter im weiteren Versuchsablauf nicht verfolgt.

Das Nährstoffverhältnis im Rohabwasser bezogen auf die Mittelwerte von CSB_h:N_{ges}:P_{ges} liegt bei ca. 800:25:1, was einen starken Mangel an Phosphor und einen leichten Mangel an Stickstoff bedeutet und eine Nährstoffzudosierung notwendig machen könnte.

Das CSB:BSB₅-Verhältnis liegt für das Abwasser C4 bei etwa 2:1, was eine gute biologische Abbaubarkeit der organischen Abwasserinhaltsstoffe erwarten lässt. Eine Bestätigung hierfür liefert der durchgeführte Zahn-Wellens-Test (Abbildung 5.4-1), bei dem eine Elimination der CSB-verursachenden Stoffe > 80 % bereits nach drei Tagen festgestellt wurde. Eine nahezu vollständige Elimination > 95 % wurde bereits nach sechs Tagen erreicht.



Abbildung 5.4-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C4

5.4.3 Betriebsübersicht

In einem 8-monatigem Versuchszeitraum wurden in einer der labortechnischen Anlage 11 Chargen mit einer Gesamtabwassermenge von ca. 30 m³ behandelt.

Abbildung 5.4-2 zeigt eine Übersicht über den gesamten Versuchszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend einstufig, aerob ohne Zugabe von Nährstoffen betrieben. Lediglich im Monat Oktober 02 mussten chargenbedingt Hilfsstoffe zur pH-Wert-Einstellung eingesetzt werden.

Nach einer 14-tägigen Einfahrphase mit einem Anteil kommunalen Abwassers wurde die Anlage ausschließlich mit dem C4-Abwasser bei Tageszulaufmengen von 100 bis 500 L/d betrieben. Im Februar 2003 konnten Tageszuläufe in der stationären Phase von 400 bis 500 L/d realisiert werden.

Des Weiteren sind Abbildung 5.4-2 die Betriebszeiträume der eingesetzten Module (Kubota-Plattenmodul und Berghof-Rohrmodul) sowie Störungen im Anlagenzulauf zu entnehmen.



Abbildung 5.4-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C4) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen etc.)

5.4.4 Betriebsergebnisse

5.4.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In Tabelle 5.4-2 ist die Permeatzusammensetzung anhand einiger abwassertechnisch relevanter Standardparameter während der Betriebszeit (ohne Charge 5 + 6) aufgezeigt. Demnach konnte eine nahezu vollständige Elimination der organischen Verschmutzungen mit Ablaufwerten < 70 mg/L, gemessen als CSB, bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 15 bis 40 Stunden erzielt werden. Durchgehend wurden Eliminationsgrade > 85 % (vgl. Abbildung 5.4-3) bezogen auf den CSB verzeichnet.

Tabelle 5.4-2:	Zusammenstellung der Ergebnisse der C4-Permeatunt	ersuchungen
----------------	---	-------------

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	8	1.930	282	35	1.475	33
DOC [mg/L]	5	380	66	9	370	20
N _{ges} [mg/L]	0,1	28	6	1	21	18
NH₄-N [mg/L]	0,1	0,3	0,1	0,1	0,18	19

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	27,0	6,2	0,2	20,5	18
NO ₂ -N [mg/L]	0,02	0,5	0,1	0,04	0,3	19
P _{ges} [mg/L]	0,1	0,8	0,4			8
PO ₄ -P [mg/L]	0,1	8,0	1,5	0,8	4,1	18
AOX [µg/L]	12	34	20	17	27	5
EOX [µg/L]	10	19	12	10	15	4
MBAS [mg/L]	0,06	1,7	0,42	0,1	0,9	5

Für die Chargen 5 und 6 wurden deutlich geringere Eliminationsgrade von 40 bzw. 35 % für den CSB bzw. TOC erzielt. Dieses ist vor allem auf die stoßartige Belastungssteigerung zurückzuführen. Hierbei lagen die Ablaufwerte im Bereich von 225 bis 2.000 mg/L bzgl. des CSB.

Da keine gezielte Stickstoffelimination durchgeführt wurde, kam es infolge des im Abwasser vor allem organisch vorliegenden Stickstoffs zu einer Umsetzung zu Nitratstickstoff. Eine Hemmung der Nitrifikation konnte während des Versuchszeitraumes nicht beobachtet werden, so dass im Ablauf nahezu nur noch NO₃-N zu finden war.



Abbildung 5.4-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Elimination

Wie in Abbildung 5.4-3 ersichtlich, wurde der Bioreaktor während des üblichen Ver-
suchsbetriebs (ohne Charge 5 + 6) mit Biomassekonzentrationen von 5 bis 10 g/L im
Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH AachenISA 2004Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH AachenISA 2004Univ. Prof. Dr.-Ing. J. PinnekampISA 2004

Crossflow-Betrieb bzw. von 10 bis 15 g/L im Niederdruckbetrieb betrieben. Die resultierenden Schlammbelastungen lagen in einem Bereich von 0,02 bis 0,04 kg CSB/(kgTS*d). Abgesehen von den Spitzenbelastungen, resultierend aus den Chargen 5 und 6, konnte eine stabile Reinigungsleistung erzielt werden.

Eine signifikante Änderung der Reinigungsleistung durch den Einsatz unterschiedlicher Trenngrenzen konnte bei der Behandlung dieses Abwassers nicht festgestellt werden.

5.4.4.2 Betrieb der Membranstufe

Die getauchten Kubota-Membranen wurde mit einem spezifischen Fluss von 10 bis 17 L/ ($m^{2*}h$), die extern angeordneten Rohrmembranen mit Flüssen von 40 bis 80 L/ ($m^{2*}h$) betrieben.

Die Permeabilität (Durchlässigkeit) für das Kubota-Modul zeigt gem. Abbildung 5.4-4 eine sprunghafte Entwicklung, die vor allem auf betriebstechnische Einstellungen zur Kompensation der aufgetretenen Zulaufstörungen zurückzuführen ist. Starke Einbrüche der Membrandurchlässigkeit traten immer dann auf, wenn zuvor die CSB-Elimination eingebrochen war.



Abbildung 5.4-4: Membrankenndaten der eingesetzten Module und über der Betriebszeit mit C4 Abwasser

Die Permeabilitätsentwicklung der Rohrmembrane lässt keine Einbrüche, die im Zusammenhang mit Verblockungen der Membran stehen, erkennen. Ein Anstieg der

Durchlässigkeit Anfang Januar 03 steht im direkten Zusammenhang mit einer betriebstechnische Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit in den Rohrmembranen.

Eine chemische Reinigung der eingesetzten Membranen war in dieser Versuchsphase nicht notwendig, so dass von einer guten Filtrierbarkeit des resultierenden Belebtschlamm-Abwasser Gemisches ausgegangen werden kann.

5.4.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Schaumbildung

Während des gesamten Versuchsbetriebs wurde keine vermehrte Schaumbildung bzw. kein Überschäumen der Anlage beobachtet.

• Beurteilung der Tensidelimination anhand des Parameters MBAS

Die in Stichproben ermittelten Konzentrationen bzgl. des Parameter MBAS lieferten für das Abwasser Werte bis zu 98 mg/L. Die maximal im Permeat bestimmte Konzentration lag bei 1,7 mg/L, was auf eine weitgehende Elimination der verursachenden Stoffe schließen lässt (vgl. Tabelle 5.4-1 und Tabelle 5.4-2).

• Elimination mittels AOX- bzw. EOX-Bestimmung erfassbarer Stoffe

Zu- und Ablauf der labortechnischen Anlage wurde stichprobenhaft bzgl. der Parameter AOX und EOX beprobt. Die bestimmten Ablaufwerte lagen trotz der zum Teil hohen AOX-Konzentrationen im Zulauf stets < 40 μ g/L bzgl. des AOX bzw. < 20 μ g/L bzgl. des EOX (vgl. Tabelle 5.4-1 und Tabelle 5.4-2).

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde in einer Stichprobe bzgl. der Daphnienund der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Die Bestimmung ergab, wie in Tabelle 5.4-3 dargestellt, eine erhebliche Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen.

Daphniente	oxizität [G _D]	Leuchtbakterie	entoxiziät [G _∟]
Zulauf Ablauf		Zulauf	Ablauf
40	1	60	2

5.4.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.4-4 bewerten. Demzufolge ist es möglich, bzgl. der Reinigungsleistung alle geforderten Werte des Anhangs 22 der AbwV im Permeat einzuhalten. Bei störungsfreiem Betrieb. der Membranstufe sind weder für das getauchte System noch für das Crossflow-System mit erheblichen Leistungseinbußen gegenüber kommunalen Anwendungen zu rechnen.

Tabelle 5.4-4:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers C4

	Bewertung	Bemerkung			
Reinigungsleistung nach Anhang 22 AbwV					
Kohlenstoff	+				
Stickstoff	+	nur Nitirfikation getestet			
Phosphor	+				
Toxizität [G _D / G _L]	+				
Betrieb der Membranstufe					
getauchte Systeme	+				
Crossflow-Systeme	+				

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Auf Basis der ermittelten Daten ist sowohl bzgl. der Reinigungsleistung als auch des Betriebs der Membranstufe ein sinnvoller Einsatz der Membrantechnik möglich.

5.4.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Auch hier wurden die substanzspezifischen Untersuchungen mittels MS routinemäßig zunächst als Screening-Untersuchungen durchgeführt, bevor man sich Erfassung und Aufklärung sowohl des unpolaren als auch polaren Inhaltsstoffspektrums widmete. Dabei wurden die zuvor bei der Untersuchung der anderen Abwässern erwähnten, vereinfachenden Annahmen getroffen: In sämtlichen GC/MS-Totalionenstromchromatogrammen (TIC), die zum Zwecke der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen erzeugt worden waren, wurden Signale mit übereinstimmenden Retentionszeiten als identische Substanzen angesehen. Bei den polaren Stoffen wurden die in den jeweiligen Abwässern des Zu- und Ablaufs registrierten Signale mit gleichen m/z-Verhältnissen in den screenenden FIA/MS-Übersichtsspektren vereinfachend zunächst auch als gleiche Stoffen angesehen, um so die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition) zu erleichtern und später die Stoffe, sofern sie im Permeat noch vorhanden waren und deshalb relevant erschienen, zu identifizieren.

Unter diesen Annahmen ließen sich qualitative ebenso wie halb-quantitative Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar durch Mustervergleich erkennen.

Wie sich jedoch herausstellte, waren diese Annahmen bei der Untersuchung dieses Abwassers so nicht anwendbar, sondern mussten bei konsequenter Anwendung zu erheblichen Fehlinterpretationen des polaren Inhaltsstoffspektrums führen!

Das Abwasser war qualitativ sehr ausgeglichen, Schwankungen zeigten sich dagegen bei den Konzentrationen der Inhaltsstoffe. Die Ergebnisse der Behandlung werden am Beispiel eines Abwassers durch Entnahme und Untersuchung von zeitkorrespondierendem Probenmaterial aus Zu- (A) und Ablauf (Permeat) (B) dargestellt. Die dabei durchgeführte Normierung des Extrakts des Permeats (C) soll die visuelle halbquantitative Bestimmung des Eliminationsergebnisses durch Vergleich der TICs bzw. der FIA/MS-Übersichtsspektren von (A) und (C) erleichtern.

5.4.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Der Syntheseprozess zur Erzeugung von Alkylethersulfaten (AES) in der Sulfieranlage bedient sich nichtwässriger Medien, um die gewünschten Produkte mit möglichst hoher Ausbeute erzeugen zu können. Die dabei in das Abwasser gelangenden Stoffe sind relativ polare Verbindungen, mit Ausnahme geringer Mengen organischer Lösungsmittel. Diese erscheinen bei der GC/MS-Analyse, während die polaren Stoffe bei der FIA/MS- oder LC/MS-Untersuchung erfasst werden. Nichts desto trotz wurde das relativ wenig polare Hexan zur Extraktion der Abwässer eingesetzt, um so eine Fraktionierung in unpolare und polare Inhaltsstoffe zu erreichen. Die in den Abbildung 5.4-5 A und B dargestellten TICs wurden unter Verwendung dieser Hexanextrakte erzeugt. Sie zeigen jeweils die nicht normierten GC/MS-TICs nach positiver Elektronenstoßionisation (EI(+)) der Extrakte des Zulaufs der labortechnischen Anlage (oben) und des Permeats (Mitte). In Abbildung 5.4-5 C erfolgte eine Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs. Diese Prozedur in Verbindung mit den zuvor erläuterten Annahmen ließ dann, wie zuvor dargestellt, Aussagen zu relativen Konzentrationsänderungen zu.

Auch hier wurden die zur Identifikation üblichen Such- und Identifikationsalgorithmen für die mittels GC/MS handhabbaren Stoffe eingesetzt, welche seitens der Massenspektrometer-Software verfügbar waren.

153





Tabelle 5.4-5: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe im Zulauf zur MBR-Anlage und nach Membranbehandlung (Permeat)

	Hexanextrakt		
	Zulauf		Permeat
RT [min]	Identifizierte Stoffe	RT [min]	Eliminationseffizienz
9,04	Toluol		vollständig eliminiert
11,04	Toluolsulfonsäure		vollständig eliminiert
-	-	14,48	Phase der GC-Säule (Polymethylsiloxan)
-	Cyclohexane, isothiocyanato	19,11	Phase der GC-Säule (Polymethylsiloxan)
20,61	Aliphatisches Keten		vollständig eliminiert
-	-	22,68	Phase der GC-Säule (Polymethylsiloxan)
24,65	Oxirane, Dodecyloxymethyl-	24,77	weitestgehend eliminiert
25,77	?		vollständig eliminiert
-	-	26,38	Phase der GC-Säule (Polymethylsiloxan)
29,63	Alkohol (>C ₁₂)	29,71	weitestgehend eliminiert
-		30,80	Phase der GC-Säule (Polymethylsiloxan)

Die mittels GC/MS handhabbaren Inhaltsstoffe erwiesen sich aufgrund der Ionenströme und dargestellten Massenspuren aus den Zuläufen und den zeitkorrespondierend entnommenen Permeat sehr gut eliminierbar (> 95%) zum Unterschied der polaren Abwasserinhaltsstoffen dieser Abwässer, so dass es bei der Untersuchung der Permeatextrakte teilweise zur Detektion der geringfügig blutenden Phase aus der GC-Säulenmaterial kam (s. Tabelle 5.4-1).

Bei dem vorgestellten Abwasserextrakt klangen die aus der NIST-Bibliothek zur Verfügung gestellten Vorschläge recht plausibel, wenn das eingesetzte Material zur Synthese als potentielles Kontaminationsspektrum in Betracht gezogen wurde.

Vergleicht man die Ionenströme in Abbildung 5.4-5 A und C miteinander, erkennt man, dass trotz der aufgrund der im TIC in Abbildung 5.4-5 B vorgetäuschten Persistenz einiger Stoffen während des Behandlungsprozesses und trotz des Auftauchens einer Reihe neuer Stoffe, die sich als Phase der benutzten GC-Säule erwiesen, dennoch eine nahezu vollständige Elimination flüchtiger Stoffe stattgefunden hat. Einzig aus dem Unterschied im Intensitätsfaktor von Zulauf und Permeat (=250) erkennt man unmittelbar die verminderte Konzentration, deren Erkennung durch die automatische Normierung durch das MS behindert wird.

Die in den zeitkorrepondierend entnommenen Proben beobachtbaren Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe im Zu- und Ablauf lagen alle im untersten µg/L-Bereich, die Permeate enthielten nur noch außerordentlich geringe Konzentrationen zuvor mit dem Zulauf eingetragener Stoffe.

5.4.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Das Inhaltsstoffspektrum an polaren Stoffen im Zulauf und im Permeat der mit Abwasser aus der Chemischen Industrie versorgten labortechnischen Membranbelebungsanlage wurde zunächst wieder mit Hilfe der FIA/MS-Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und zeitkorrespondierender Permeatprobe ermittelt. Das Abwasser zeigte im Untersuchungszeitraum zwar nur sehr geringe qualitative, wohl aber stärkere quantitative Schwankungen im Inhaltsstoffspektrum. FIA/MS diente der screenenden Aufnahme des Status, wobei sowohl positive als auch negative API-Ionisationsverfahren (hier sowohl APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) als auch ESI (Electrospray Ionisation)) eingesetzt wurden.

Die Übersichtsspektren wiesen - bei konsequenter Anwendung der zuvor gemachten Annahmen - auch in diesem Fall den Weg des weiteren Vorgehens, da so bereits immer wiederkehrende, bekannte Inhaltsstoffe mit ihren charakteristischen Ionen erfasst werden konnten. Jedoch wurde in den mittels positiver Ionisation erzeugten APCI-Übersichtsspektren das Vorhandensein sehr viel größerer AEO-Mengen vorgetäuscht als, wie sich später herausstellte, darin wirklich enthalten waren. Als hilfreich letztendlich zur Aufklärung erwiesen sich die negativ erzeugten APCI-Übersichtsspektren, das Umsteigen auf Elektrospray-Ionisierung sowie der Einsatz beider Ionisierungsalternativen - APCI und ESI - in Verbindung mit vorgeschalteter LC-Trennung. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden dargestellt und eingehend erläutert.

Das Eliminationsverhalten während der MBR-Behandlung ließ sich, ähnlich wie beim Vergleich der GC/MS-Ionenströme, anhand der FIA/MS-Spektren qualitativ erkennen, eine halb-quantitative Darstellung war möglich, wenn die Spektren der zeitkorrespondierend entnommenen Permeate auf die "Zulaufkonzentration" normiert wurden und man so visuell, ähnlich wie beim Vergleich der GC/MS-Ionenströme von Zulauf und normiertem Permeat, die Unterschiede in den Intensitäten und somit in der Eliminationseffizienz erkennen konnte.

Um diese Aussagen treffen zu können, wurden während der MBR-Behandlungsphase ausgewählte, besonders charakteristische und möglichst repräsentative Abwasserproben als korrespondierende Probenpaare aus Zu- und Ablauf (Permeat) in Form von FIA/MS-Übersichtsspektren aufgenommen. Das hier dargestellte, auf den Zulauf normierte FIA/MS-Spektrum des Permeats zeigt dann im Vergleich mit dem Spektrum des Zulaufextraktes sowohl die qualitative wie auch quantitative Eliminationseffizienz der Behandlung. In Abbildung 5.4-6 ist das APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Zulaufextrakts (A) (oben), des Permeats (B) (Mitte) und das, auf den Zulauf normierte Spektrum des Permeates (C) (unten), dargestellt.

Das positive APCI-FIA/MS-Spektrum des Zulaufs war scheinbar stark geprägt durch Homologe der Alkylethoxylate (AEO), die, wie in Abbildung 5.4-6 A gezeigt, durch Cluster äquidistanter Ionen mit Δ m/z 44 ausgewiesen waren (m/z 336, 380, 424, 468, 512, 556, 600, 644, 688, 732, 776, 820 und 864). Daneben waren aber auch mit geringerer Konzentration Homologe des Polyethylenglykols (PEG), ebenfalls als äqidistante Ionen mit Δ m/z 44, erkennbar (344, 388, 432, 476, 520, 564, 608, 652, 696 und 740).

Das nicht normierte Spektrum des zeitkorrespondierenden Permeats zu dieser Probe (Abbildung 5.4-6 B) enthielt zwar immer noch Ionencluster mit äqidistanten Ionen (△ m/z 44), jedoch handelte es sich hierbei fast ausschließlich um Polyethylenglykole (PEG), welche zuvor schon im Zulauf nachgewiesen werden konnten. Im Permeat waren sie aber hauptsächlich als biochemische Abbauprodukte von den später identifizierten Syntheseprodukten, den Alkylethersulfaten (AES), die ins Abwasser gelangt waren, anzusehen. Dieses wird offen am Spektrum des Permeats erkennbar: Denn obwohl das Spektrum des Permeats, das als zeitkorrespondierende Probe zum Zulauf aufgenommen worden war, verminderte sich darin mitnichten die Konzentration der PEG-Homologen, vielmehr war diese deutlich erhöht, was ganz offensichtlich im normierten Permeatspektrum erkennbar wird (Abbildung 5.4-6 C). Aufgrund des sehr viel besseren Responses der PEG-Homologen im Vergleich mit anderen Inhaltsstoffen bei dem Vorgang der Ionisation wird beim Vergleich des Zu- und Ablaufspektrums eine Substanzvermehrung vorgetäuscht.

Anders dagegen bei dem, im Abwasser zu erwartenden Syntheseprodukt AES: Dieses war gar nicht in den im APCI-FIA/MS(+)-Modus aufgenommenen Spektren sowohl des Zulaufs ebenso wie des Permeat erkennbar. Aufgrund von Literaturdaten konnten unter diesen API-Aufnahmebedingungen die AES in Form ihrer charakteristischen Signale auch gar nicht erwartet werden [77, 86]. Denn anders als bei den hier zuvor und im Folgenden beschriebenen Abwässern dieses Chemiebetriebs stellte der überwiegende Teil der hier in den Übersichtsspektren erscheinenden Ionen trotz der verwendeten sanften API (APCI)-Ionisierungsmethode Fragmente, aber keine Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen dar. Aufgrund dieses Verhaltens im Ionisierungsprozess gaukelten die so erzeugten Ionencluster mit Δ m/z 44 das Vorhandensein von Polyether-Verbindungen vom Typ der AEO vor. Der größte Teil dieser Ionen waren aber im positiv durchgeführten Ionisierungsprozess als solcher erst aus den AES-Molekülen durch

Abspaltung von PEG-Neutralteilen entstanden. Der geringere Teil, wirklich vorhandener AEO konnte als unumgesetztes Ausgangsmaterial im "Sulfierprozess" angesehen werden.



Abbildung 5.4-6: Positiv ionisiertes APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (A) Zulaufprobe (oben) und des (B) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten Ablaufextrakts



Abbildung 5.4-7: Negativ ionisiertes APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des in Abbildung 5.4-6 gezeigten Extrakts der (A) Zulaufprobe (oben) und des (B) Permeats der MBR-Anlage (mitte), sowie (C): auf (A) normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten Ablaufextrakts



Abbildung 5.4-8: A-B: Negativ ionisierte API Übersichtsspektren (API-FIA/MS(-)) des in Abbildung 5.4-7 A gezeigten Extrakts der Zulaufprobe zur MBR-Anlage, ionisiert mittels (A) ESI-MS(-) (oben) und (B) APCI-MS(-) (unten)

Im negativen APCI-FIA/MS(-)-Modus aufgenommene Übersichtsspektren derselben Probenextrakte sind in analoger Weise in den Abbildung 5.4-7 A-C dargestellt. Hier nun lassen sich die AES in Form ihrer negativen Molekülionen ([M-H]⁻) problemlos erkennen und, wie in der Literatur beschrieben [86], entsprechenden, wohl definierten homologen C₁₂- (m/z 397, 441, 485 529....etc. (Δ m/z 44)) und C₁₄-Alkylethersulfat-Molekülen bzw. -

lonen (AES) (m/z 425, 469, 513, 557....etc. (Δ m/z 44) mit unterschiedlicher Polyether-Kettenlänge zuordnen. Ein davon abweichendes Ionenmuster der im Zulauf vorkommenden Ionen erhielt man, wenn als API-Methode statt APCI-FIA/MS(-) (Abbildung 5.4-7 A) Elektrospray-Ionisierung (ESI-FIA/MS(-)) eingesetzt wurde (vgl. Abbildung 5.4-8 A). Die FIA/MS-Spektren stimmten sehr gut mit Daten aus der Literatur überein [77, 86], wo ebenfalls über sehr unterschiedliche Resultate im Ionenmuster und in der Ionisierungseffizienz beim Wechsel der Ionisierungsmethoden berichtet wurde. Aufgrund dieser beiden in den Abbildung 5.4-8 A und B gezeigten FIA/MS-Spektren mussten in den Abwässern vermehrt AES, d.h., anionische Tenside dieses Typs, vorhanden sein. Dieser MS-Befund spiegelte sich deutlich in den z.T. erhöhten Methylenblau-Index-Werten der Zuläufe wider.

Der Versuch, diese Stoffe zu identifizieren, indem man die sehr schnelle FIA/MS/MS-Methode einsetzte, gelang für sämtliche Hauptkomponenten der in den positiven und negativen FIA/MS-Übersichtsspektren enthaltenen Stoffe (PEG-, AES-Ionen) ebenso wie für die erst im positiven Ionisierungsprozess aus den AES entstehenden AEO-Ionen.

Die Aufnahme der positiv ionisierten FIA/MS/MS-Spektren der "Pseudo-Elternionen" mit m/z 424, 468, 512, 556....etc. (Δ m/z 44) aus Abbildung 5.4-6 A, die ganz oder teilweise erst während des Ionisationsprozesses entstanden, gelang problemlos. Aufgrund der charakteristischen "Pseudo-Elternionen" von Alkylethoxylaten (AEO) im Zulauf und den daraus entstehenden Produktionen (Alkylfragmente: m/z 57, 71, 85, 99, 113, 127; EO-Fragmente: m/z 45, 89, 133, 177) konnten diese Stoffe als NH₄-Adduktionen von C₁₂-Alkylpolyethylenglycolether-Fragmenten, welche bei der Ionisierung aus den AES entstanden waren, identifiziert werden (Abbildung 5.4-9).



Abbildung 5.4-9: Positiv erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des NH₄-Addukt-Elternions ("Pseudo-Elternions") mit m/z 468 aus der ∆ m/z 44homologen Reihe der im Zulauf erkennbaren Inhaltsstoffe mit m/z 424, 468, 512, 556....etc.

Die ebenfalls im positiven Übersichtsspektrum als äqidistante Ionen mit Δ m/z 44, erkennbaren Stoffe (344, 388, 432, 476, 520, 564, 608, 652, 696 und 740) in Zulauf und Permeat erwiesen sich in den Produktionenspektren aufgrund ihrer charakteristischen Fragmente eindeutig als PEG-Elternionen.

Die Aufnahme der negativ ionisierten APCI-FIA/MS/MS-Spektren der Elternionen mit m/z 397, 441, 485 529....etc. (Δ m/z 44) im Zulauf zur MBR-Anlage gelang ebenso problemlos. Hierzu ausgewählt wurde das negative Elternion m/z 441. Jedoch erhielt man, wie aus der Literatur bekannt, i.d.R. mit den negativ aufgenommenen FIA/MS/MS-Spektren der Produktionen nur sehr wenige Informationen zum Elternion. Mit der zusätzlichen Information aus dem positiv aufgenommenen Produktionenspektrum charakteristischer Elternionen von Alkylethersulfaten (AES) und dem negativen Produktion "[HSO₄]" konnten diese Stoffe als [M-H]⁻-Ion eines Alkylethersulfat-Homologengemisches (AES) identifiziert werden (Abbildung 5.4-10). Diese Ergebniskombination aus positivem und negativem FIA/MS/MS charakterisierte das Homologengemisch als C₁₂- Alkylethersulfate.



Abbildung 5.4-10: Negativ erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des [M-1]⁻ Elternions mit m/z 441 aus der Δ m/z 44-äquidistanten Reihe der im Zulauf erkennbaren homologen C₁₂-Alkylethersulfat-[M-1]⁻-Ionen mit m/z 397, 441, 485, 529 5.4.6.2.1 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-Ionisierungsmodus

Abbildung 5.4-11 zeigt das APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramm (TIC; unten) nebst ausgewählter Massenspuren (m/z 344, 388, 432 sowie m/z 380, 424, 468) des Zulaufs zur labortechnischen Membranbelebungsanlage wie in Abbildung 5.4-6 A als FIA/MS-Übersichtspektrum gezeigt, während in Abbildung 5.4-12 der TIC nebst derselben Massenspuren des dazu zeitlich korrespondierend entnommenen Permeatex-trakts aus Abbildung 5.4-6 B dargestellt sind.



Abbildung 5.4-11: RP-C₁₈-LC/MS(+) in Verbindung mit positiver Ionisierung und APCI-MS-Detektion des RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 A gezeigt. RIC und Darstellung der Massenspuren der [NH₄]⁺-Adduktionen von PEG- (m/z 344, 388, 432; RT= 4,0 min) und den C₁₂-AEO-homologen- (m/z 380, 424, 468; RT= 6,6 min) bzw. den "AEO-analogen"-Ionen (m/z 380, 424, 468; RT= 8,8 min)

Im RIC des Zulaufs und des Permeats erreichte man mit der LC-Trennung sauber strukturierte TIC- und Massenspurchromatogramme, die bei diesem Abwasser wenig Ähnlichkeit mit LC-Chromatogrammen haben, wie man sie normalerweise bei Probenmaterial aus Kläranlagenzuläufen erhält. Dabei besitzt der RIC des positiv ionisierten Zulaufs eine etwa 20-fach größere Intensität als der RIC des zugehörigen Permeats. Da sowohl für den Zulauf als auch das Permeat für die Aufnahme gleiche Abwassermengen angereichert und gleiche Extraktvolumina für die Untersuchung eingesetzt worden waren, lassen sich so integrale (FIA) bzw. differenzierte (LC) Eliminationsraten für die positiv ionisierbaren, polaren Abwasserinhaltsstoffe abschätzen bzw. berechnen. Im FIA/MS ebenso wie LC/MS betrug die Elimination der Tenside 95 %, für die entstehenden PEG dagegen waren die Eliminationsraten negativ, da sich neues PEG gebildet hatte.

Benutzte man die vielfältigen Möglichkeiten der Massenspuranalyse auf die bereits im FIA/MS-Spektrum des Zulaufs mit Δ m/z 44 äquidistanten Ionen homologer Verbindungen mit m/z 336, 380, 424, 468, 512....etc. bzw. m/z 300, 344, 388, 432, 476...etc. (vgl. Abbildung 5.4-6 A) oder einer Auswahl von ihnen, so musste man zunächst annehmen, dass sich hinter diesen Inhaltsstoffen im Zulaufs neben den PEG-Homologen (m/z 300, 344, 388, 432...) die Homologen zweier unterschiedlich strukturierter Tenside vom Alkylethoxylat-Typ (AEO) verbargen, die mit unterschiedlicher RT im LC/MS-Chromatogramm auftauchten (Abbildung 5.4-11).

Durch FIA/MS/MS, d.h., ohne LC-Trennung hatte sich für diese Stoffe eine Zuordnung zu den nichtionischen Tensiden vom AEO-Typ ergeben (vgl. Abbildung 5.4-9).

Gegen diese Erklärung sprach jedoch das Ergebnis aus den negativ aufgenommenen APCI-FIA/MS Spektren sowie das Fragmentierungsverhalten im FIA/MS/MS(-)-Produktionenspektrum in Abbildung 5.4-10. Bei der Diskussion der mittels negativer Ionisation aufgenommenen LC/MS-Chromatogramme wird darauf noch einzugehen sein.

Dieselbe Vorgehensweise - Massenspuranalyse mittels positiver Ionisation auf die bereits im FIA/MS-Spektrum des Permeats stark ausgeprägten Ionen (PEG) (Abbildung 5.4-6B) sowie die im Zulauf nachgewiesenen Ionen (Abbildung 5.4-6B) - bei der Analyse des zugehörigen Permeats, zeigte dass nunmehr die Ionen des Polyethylengly-kols (PEG; m/z 300, 344, 388, 432, 476) als wohldefinierte Stoffe das positiv ionisierbare Inhaltsstoffspektrum dominierten, geringe Mengen AEO-Homologer (m/z 380, 424, 468) ließen sich ebenfalls noch nachweisen.

Die LC-Trennung bewies, dass das zeitkorrespondierend entnommene Permeat nur noch einen sehr geringen Anteil an Stoffen enthielt, die bei der positiven Ionisation "AEO-analoge" Signale entstehen ließ (RT= 8,8 min). Die nunmehr als AEO-Verbindungen getrennten und in den Massenspuren als AEO-Ionen erscheinenden Signale entstammten vielmehr echten AEO-Verbindungen (RT= 6,6 min).



Abbildung 5.4-12: RP-C₁₈-LC/MS in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und APCI-MS-Detektion des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats wie als FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 B gezeigt. RIC und Darstellung der Massenspuren von PEG- (m/z 300, 344, 388) bzw. AEO-Homologen (m/z 380, 424, 468)

Der in der Abbildung 5.4-12 G gezeigte TIC enthielt somit sowohl noch Reste der bereits im Zulauf enthaltenen C₁₂-AEO-Homologen sowie AEOs, die durch biochemischen Abbau der AES entstandenen waren. Beide Stofftypen hatten identische Strukturen und besaßen daher auch identische RTs bei der LC-Trennung, d.h., sie verbergen sich unter dem Signal bei RT= 6,6 min. Die bei einer Retentionszeit von RT= 8,8 min zuvor im Zulauf als AEO-Verbindungen nachgewiesenen "AEO-analogen" Stoffe erscheinen bei positiver Ionisation fast vollständig eliminiert bzw. biologisch umgebaut worden zu sein. Hinter diesen Signalen hatten sich die AES-Homologen versteckt, wie die negative APCI- bzw. ESI-Ionisierung nach LC-Trennung noch zeigen sollte.

Bereits im Zulauf vorhandenes PEG sollte weitestgehend in der MBR-Behandlung abgebaut worden sein, wohingegen die im LC/MS des Permeats beobachtbare Erhöhung der PEG-Konzentration (RT= 4,0 min) dagegen vom biochemischen Abbau der AEO-Verbindungen und den noch sehr viel leichter abbaubaren AES-Verbindungen herrührte. Alle biochemischen Abbaureaktionen ließen als Metaboliten PEG entstehen.

5.4.6.2.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen API- Ionisierungsmodus (APCI bzw. ESI)

Die Anwendung negativer API-Ionisation war, wie bereits die FIA/MS-Spektren zuvor bewiesen hatten, für die substanzspezifische Erfassung und Erkennung der im Zulauf und Permeat der labortechnischen Membranbelebungsanlage vorkommenden Inhaltsstoffe essentiell. Abweichend von einem Großteil substanzspezifisch untersuchter Abwässer gelang hier mittels negativer API-Ionisation (APCI oder ESI) nach LC/MS letztendlich die Aufklärung des Inhaltsstoffspektrums beider Wässer, des Zulaufs bzw. des Permeats.

Anders als beim Einsatz von MS/MS im FIA-Modus zur Identifikation über stoßinduzierte Dissoziation war im Zulaufextrakt die Verwendung von LC vonnöten, um die Stoffe anhand der Retentionszeiten zu identifizieren. Dabei mussten exakt die identischen chromatographischen Bedingungen zur Trennung eingestellt werden, wie sie bereits unter positiver Ionisierung verwendet worden waren. Nur so ließ sich das komplexe Spektrum der Inhaltsstoffe aus der Synthese von anionischen Waschmittelrohstoffen erklären.

Die im negativen API-Modus (ESI- (Abbildung 5.4-8 B) bzw. APCI-FIA/MS(-)(Abbildung 5.4-7A)) erzeugten Übersichtsspektren des Zulaufs ließen sauber ausgeprägte Homologenmuster wie man sie z.B. bei Polyetherverbindungen (Δ m/z 44) beobachtet, erkennen. Deshalb wurden für die API-LC/MS(-)-Untersuchungen, die dort in Abhängigkeit zur verwendeten Ionisierungsmethode mit besonderer Intensität erkennbaren Ionen ((C₁₂-Alkylrest) m/z: 397, 441 und 485 bzw. (C₁₄-Alkylrest) m/z: 425, 469 und 513)) als zu verfolgende Zielkomponenten ausgewählt und werden in den Massenspuranalysen des Zulaufs (Abbildung 5.4-13 (APCI) bzw. -Abbildung 5.4-14 (ESI)) gezeigt. Man erhält unter den Bedingungen der negativen Ionisation unter RP-C₁₈-Gradientenelutionsbedingungen letztendlich im TIC zwei Signale, eines für die C₁₂-, das andere für die C₁₄-Alkylethersulfat-Homologen, eine Auftrennung entsprechend der Polyetherkettenlänge fand so nicht statt.

Wurde die Chromatographie vor der MS-Detektion auf RP-C₁₈-Material jedoch im Ionenpaar-Modus durchgeführt, erhielt man die in Abbildung 5.4-15 gezeigten TICs bzw. Massenspuren, die für ESI-LC/MS(-) die aussagefähigsten Ergebnisse erbrachten, da hier durch Ionenpaar-Trennung zunächst neben der Trennung nach Alkylkettenlänge darüber hinaus auch eine Trennung nach Länge der Polyetherketten erfolgte.





Da die Konzentrationen der negativ ionisierbaren Stoffe zuvor bereits im Zulaufextrakt sehr gering waren und die darin enthaltenen, so ionisierbaren Stoffe weitestgehend (s.u.) eliminiert werden konnten, wird auf die Darstellung eines LC/MS(-) TICs des Permeatextraktes verzichtet, da die Konzentrationen der chromatographisch erfassbaren relevanten Inhaltsstoffe, die die MBR-Behandlung überstanden hatten und die der nicht auftrennbaren Matrixstoffe sich nur geringfügig voneinander unterschieden und so eine Auftrennung mit einem vertretbaren Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) verhinderten.

Im MBR-Prozess waren offensichtlich, anders als bei den Spektren der positiv ionisierbaren Extrakte, durch biochemischen Umbau der im Zulauf vorhandenen Stoffe keine nennenswerten Mengen neuer, negativ ionisierbarer Stoffe gebildet worden. Entweder hatte eine Mineralisation stattgefunden oder die neu entstandenen Stoffe waren entweder bei der SPE-Anreicherung nicht zurückgehalten und aufkonzentriert worden aber negativ nicht ionisierbar.

Daraus resultierte der Befund, dass die Gesamtkonzentration negativ erfassbarer Stoffe war im MBR-Prozess um > 90 % vermindert worden war.



Abbildung 5.4-14: LC/MS in Verbindung mit negativer ESI-Ionisierung (Zulauf) wie in Abbildung 5.4-13: ESI-LC/MS(-) RIC (E) und Massenspuren von C₁₂-AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8A (A, B: m/z: 397 und 441) bzw. Mas100

50

ן100

50

ן100

50

1007

50

1001

50

ן100

50

m/z:425

RIC

5:00

10:00

15:00

Relative Intensität [%]



senspuren von C₁₄-AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8A (C, D: m/z: 425 und 469)

E+04

6.817

E+04

9.299

30:00

Е

F

t [min]

25:00

Abbildung 5.4-15: Ionenpaar-Trennung des RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe (aus FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 A) in Verbindung mit RP-C₁₈-LC/MS(-) und gekoppelt mit negativer API-Ionisierung (APCI bzw. ESI). TICs der (C) APCI- und (F) ESI-Ionisierung nebst (A, B) APCI-bzw. (D, E) ESI-Massenspuren der Ionen mit m/z 397 und 425

20:00

Die Abwässer aus dieser chemischen Produktionsstätte, die sich mit der Erzeugung von Waschmittelrohstoffen befasste, enthielten sowohl in dem hier gezeigten Probenmaterial als auch in den anderen Proben untersuchter Zuläufe überwiegend polare Stoffe vom Typ der Alkylethersulfate (AES) und der Ausgangsprodukte, Alkohole, Polyether (PEG) sowie Alkylethoxylate (AEO) nebst weiterer Grundchemikalien (Lösungsmittel). Nur der geringste Teil der in den Abwässern nachgewiesenen Verbindungen in Zuläufe und verstärkt auch in den Permeaten waren mittels GC/MS handhabbar, d.h., konnten als unpolare Stoffe detektiert und mittels der in der NIST-Bibliothek vorhandenen Referenzspektren unpolarer, GC/MS-handhabbarer Stoffe identifiziert werden.

Die mittels FIA/MS und LC/MS im positiven und negativen APCI- bzw. ESI-Modus durchgeführten Untersuchungen jedoch erfassten den weitaus größeren Anteil der Abwasserinhaltsstoffe. Diese waren aufgrund der zur Verfügung stehenden Informationen zur Synthese hinlänglich bekannt und ließen sich durch Kombination von stoßinduzierter Dissoziation im positiven bzw. negativen FIA/MS/MS-Modus und anhand beobachtbarer Retentionszeiten im Vergleich mit Standards identifizieren.

Während der Zulauf zur MBR-Anlage unter positiver Ionisierung zunächst offensichtlich nur durch Mischungen oberflächenaktiver Verbindungen vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) belastet war, beobachtete man im Permeat unter positiver Ionisierung verstärkt die biochemischen Abbauprodukte (Metaboliten) dieser AEO-Verbindungen, die Polyethylenglykolether (PEG) unterschiedlicher Kettenlängen. Mit deren vermehrtem Auftreten im Permeat über die Zeit verschwanden parallel dazu darin die AEOs. Die in anderen Abwässern beobachtbaren biochemisch-oxidativen Veränderungen der AEO-Moleküle - aus R-O-CH₂-CH₂-OH entstanden u.a. R-O-CH₂-COOH-Verbindungen wurden hier nicht registriert.

Dabei wurden die daraus resultierenden Verbindungen sehr viel polarer und unter den eingesetzten chromatographischen Bedingungen auch sehr viel schlechter retardierbar, d.h., zu kürzeren Retentionszeiten hin verschoben, wenn nicht gar unretardiert eluiert. Die ursprünglich im Zulauf nachgewiesenen Stoffe dagegen ließen sich, wenn überhaupt, im Permeat teilweise nur noch in außerordentlich geringer Konzentration nachweisen.

Die Intensität des APCI-LC/MS(+)-Gesamtionenstroms nahm während des Membranbelebungsverfahrens nur um den Faktor 2 ab, was bedingt war durch die Neubildung von
positiv ionisierbaren Stoffen aus zuvor positiv (AEO \rightarrow PEG) bzw. negativ ionisierbaren Verbindungen (AES \rightarrow AEO \rightarrow PEG).

Die negativ ionisierbaren Stoffe im Zulauf der Anlage (Abbildung 5.4-7 A) zeigten beim FIA/MS-Screening, dass sie im Permeat (Abbildung 5.4-7 B) so gut wie nicht mehr vorhanden waren. Dennoch nahm die APCI-LC/MS(-)-Gesamtionenstromintensität während des Membranbelebungsverfahrens nur um einen Faktor von ca. 2,6 ab.

Betrachtete man in einer halbquantitativen Abschätzung die Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Permeat nach der MBR-Behandlung, so konnte bei den gaschromatographisch trennbaren unpolaren Stoffen von einer weitestgehenden Elimination ausgegangen werden.

Dagegen waren im Permeat die polaren, positiv ionisierbaren Polyethylenglykol-Homologen (PEG) neben den Alkylethoxylaten (AEO) als Metaboliten oder verbliebene Vorläuferverbindungen durch Massenspuranalyse (m/z 344, 388 und 432 ($\pm \Delta$ m/z 44)) bzw. (m/z 380, 424 und 468 ($\pm \Delta$ m/z 44)) immer noch gut bestimmbar.

Die im negativen API-Modus (APCI bzw. ESI) erzeugten Spektren des Zulaufextrakts in den Abbildung 5.4-8 A und B bestätigten, dass die Konzentrationen von Stoffen, die negativ erzeugbare Ionen bildeten, hier in erheblicher Konzentration vorlagen. In diesen Spektren waren neben äquidistanten Ionen mit Δ m/z 44 auch Scharen homologer Ionen enthalten. In den negativ erzeugten Spektren waren charakteristisch ausgeprägte Muster erkennbar, so dass Informationen zum Inhaltsstoffspektrum gewonnen werden konnten, wobei diese Stoffe den AES zugeordnet werden konnten.

In dem, auf den Zulauf normierten Permeatextrakt in Abbildung 5.4-7 C ist erkennbar, dass die in dem Zulaufextrakt enthaltenen negativ ionisierbaren Stoffe weitestgehend durch Elimination entfernt worden waren. Dabei waren, anders als bei der PEG-Entstehung im positiven Ionisierungsmodus, keine neuen Stoffe entstanden, die im negativen Ionisierungsmodus mit größerer Empfindlichkeit ionisierbar waren.

Zur substanzspezifischen Untersuchung und Erkennung des Verhaltens dieses Abwassers im MBR-Prozess war der Einsatz von API-Methoden im negativen Ionisierungsmodus essentiell, da die im Abwasser vorhandenen AES, im positiven Modus ionisiert, AEO-Verbindungen vortäuschten.

5.5 Abwasser C5

5.5.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser entstammte der Herstellung synthetischer Feinstfasern aus Polyacrylnitril unter Einsatz des Monomeren "Acrylnitril" (CH₂=CH-CN), welches vor Ort synthetisch hergestellt wird. Das Gesamtabwasser umfasste neben dem Polymerisationsabwasser das stark methanolhaltige Abwasser aus dem nachfolgenden Spinnprozess in einem Verhältnis von ca. 1:1.

Betriebsintern erfolgt keine Behandlung des Abwassers. Es wird gemeinsam mit dem Abwasser anderer Produktionsstätten in einer konventionellen biologischen Kläranlage des Industrieparks gereinigt und anschließend direkt eingeleitet

Der Abwasseranfall aus Polymerisations- und Methanolstrom beträgt nach Angaben des Abwasserproduzenten in etwa 80 m³/h bei einer CSB-Mischkonzentration beider Abwasserströme von 6.000 bis 7.000 mg/L. Der reine Polymerisationsabwasserstrom (ca. 40 m³/h) weist CSB-Konzentrationen von 3.000 bis 4.000 mg/L auf.

5.5.2 Charakterisierung des Polymerisationsabwassers

5.5.2.1 Polymerisationsabwasser als Zulauf der labortechnischen Anlage

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung der im Zuge der labortechnischen Versuche angelieferten Abwasserchargen des Polymerisationsstroms bzgl. der konventionellen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.5-1 aufgeführt.

Tabelle 5.5-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des Polymerisa-
tionsteilstromes des C5 Abwassers, Zulauf zur Versuchsanlage
(labortechnische Versuchsphase)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	1.836	5.148	3.991	4.063	4.340	24
CSB _f [mg/L]	1.832	4.988	3.853	3.932	4.246	24
BSB₅ [mg/L]	126	184				3
TOC [mg/L]	1.100	1.400	1.250	1.300	1.300	22
DOC [mg/L]	850	1.300	1.211	1.250	1.300	22
N _{ges,h} [mg/L]	277	606	501	496	587	21
NH₄-N [mg/L]	73,0	124	96	95,0	111	21
P _{ges,h} [mg/L]	0,05	1,42	0,24	0,18	0,29	19
PO ₄ -P [mg/L]	0,03	0,10				3
AFS [mg/L]	15,0	265	52	38	85	24

рН [-]	4,5	8,2		19

Im Rahmen der Vollanalytik wurden zu Beginn der Versuche zusätzlich die Parameter AOX, EOX, MBAS, BiAS und Sulfid bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang wiedergegeben. Da die ermittelten Werte in jeweils geringen Konzentrationsbereichen lagen, wird auf diese Parameter nicht weiter eingegangen.

Die angelieferten Chargen wiesen eine weitgehend homogene Zusammensetzung auf. Das Nährstoffverhältnis - gebildet aus den Mittelwerten von CSB : N_{ges} : P_{ges} - zeigt einen starken Mangel an Phosphor, was eine Zudosierung dieses Nährstoffs erfordert.

Das CSB:BSB₅-Verhältnis liegt mit ca. 25 sehr hoch und weist auf eine geringe bzw. langsame biologische Abbaubarkeit hin. Diese Vermutung wurde im durchgeführten Zahn-Wellens-Test (vgl. Abbildung 5.5-1) bestätigt. Die maximale CSB-Elimination lag nach 28 d nur knapp über 50 %, nach 10 Tagen wurden ca. 40 % der zum CSB beitragenden Stoffe eliminiert.



Abbildung 5.5-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für den Teilstrom aus der Polymerisation des Abwassers C5

5.5.2.2 Polymerisationsabwasser als Zulauf der halbtechnischen Anlage

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des Polymerisationsstroms als Zulauf der vor Ort betriebenen halbtechnischen Anlage bzgl. der konventionellen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.5-2 aufgeführt.

	r					
	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	3.430	4.996	4.228	4.248	4.448	44
CSB _f [mg/L]	3.360	4.240	3.995	4.030	4.190	16
BSB₅ [mg/L]	156	548	340	321	462	13
N _{ges,h} [mg/L]	426	705	538	542	572	34
NH ₄ -N [mg/L]	92	194	114	106	141	35
P _{ges,h} [mg/L]	0,10	0,3	0,19	0,15	0,3	17
PO ₄ -P [mg/L]	0,03	0,4	0,11	0,10	0,1	21
AFS [mg/L]	0,2	0,4				2
pH [-]	4,4	5,8				27

Tabelle 5.5-2:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des Polymerisa-
tionsteilstromes des C5 Abwassers (halbtechnische Versuchsphase)

Wie aufgrund der weitgehend konstanten Verhältnisse für die angelieferten Chargen während der labortechnischen Versuchsphase anzunhemen, weist das direkt am Entstehungsort behandelte Polymerisationsabwasser bzgl. der Zusammensetzung die in Kapitel 5.5.2.1 beschriebenen Eigenschaften auf.

5.5.3 Charakterisierung des methanolhaltigen Abwasserteilstromes

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des methanolhaltigen Abwasserteilstroms bzgl. der konventionellen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.5-2 gegeben. Eine Mitbehandlung dieses Teilstromes erfolgte ausschließlich während der halbtechnischen Versuchsphase.

Tabelle 5.5-3:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des methanol-
haltigen Abwasserteilstromes des C5 Abwassers (halbtechnische
Versuchsphase)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	4.050	10.140	7.953	8.310	9.600	16
CSB _f [mg/L]	8.280	9.260				3
BSB₅ [mg/L]	4.230	6.030				3

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
N _{ges,h} [mg/L]	157	542	301	291	531	9
NH₄-N [mg/L]	8,4	16	12	12,0	14	10
P _{ges,h} [mg/L]	0,3	290,0	70,2	7	276	9
PO₄-P [mg/L]	0,02	1,1				4
AFS [mg/L]	0,002	0,03				3
рН [-]	2,2	11,2				9

Auch der methanolhaltige Abwasserteilstrom weist eine weitgehend homogene Zusammensetzung auf. Das geringe Verhältnis von CSB zu BSB₅ < 2 weist auf die methanolbedingt gute biologische Abbaubarkeit hin.

5.5.4 Betriebsübersicht

5.5.4.1 Labortechnische Versuchsphase

In einem 6-monatigen Versuchszeitraum wurden 8 Chargen mit einer Gesamtabwassermenge von ca. 7 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt. Dabei wurde ausschließlich das Abwasser aus der Polymerisation behandelt.

Abbildung 5.5-2 zeigt eine Übersicht über den gesamten Versuchszeitraum. Die Anlage wurde in der Einfahrphase einstufig, aerob ohne Nährstoffzugabe betrieben. Anschließend erfolgte eine Verfahrensumstellung auf einen Betrieb mit vorgeschalteter Denitrifikation und Nährstoffzugabe. Eine pH-Wert-Anhebung in der Vorlage wurde mit Natronlauge erreicht, die pH-Wert-Regulierung im MBR erfolgte mittels Natriumhydrogencarbonat. Die Zulaufmengen lagen während des Versuchsbetriebs zwischen 30 L/d und 50 L/d.

In der ca. 6-wöchigen Einfahrphase wurde die Versuchsanlage mit einem Gemisch aus kommunalem und industriellem Abwasser beschickt, im Anschluss nur mit industriellem Abwasser.



Abbildung 5.5-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C5) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

Betriebsstörungen betrafen vornehmlich Störungen im Anlagenzulauf (v.a. bedingt durch Stromausfälle) sowie den Ausfall der Füllstandssteuerung. Die erhöhten Sauerstoffkonzentrationen in der Denitrifikationszone sind vor allem auf eine Sauerstoffverschleppung aus der belüfteten Zone in Folge zu hoher Rezirkulationsverhältnisse zurückzuführen. Abgesehen von den oben aufgeführten, kurzzeitigen Betriebsstörungen konnte ein weitgehend störungsfreier Betrieb gewährleistet werden.

5.5.4.2 Halbtechnische Versuchsanlage

Über einen ca. 5-monatigen Versuchszeitraum wurden in der halbtechnischen Anlage ca. 60 m³ Polymerisationsabwasser und ca. 8 m³ methanolhaltiges Abwasser, das ab Mitte August 2003 als Co-Substrat zugegeben wurde, behandelt. Im Mittel wurden 500 L Abwasser pro Tag behandelt.

Abbildung 5.5-3 zeigt eine Übersicht über den gesamten Versuchszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend mit vorgeschalteter Denitrifkation unter Zugabe von Phosphor zur Verbesserung der Nährstoffverhältnisse und Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung betrieben.

Zu Versuchsbeginn erfolgte eine alleinige Behandlung des Polymerisationsabwassers mit Tageszulaufmengen von 350 bis 650 L/d, ab Mitte August 2003 wurde die tägliche Zulaufmenge des Polymerisationsabwassers reduziert (170 bis 430 L/d) sowie eine Methanolabwassermenge von 50 bis 200 L/d mitbehandelt.

Kurzzeitig gab es Störungen der Sauerstoffversorgung im Nitrifikationsbereich bzw. erhöhte Sauerstoffkonzentrationen im Denitrifikationsbereich. Ansonsten konnte ein störungsfreier Betrieb der Anlage gewährleistet werden.



Abbildung 5.5-3: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser C5) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

5.5.5 Betriebsergebnisse

5.5.5.1 Labortechnische Anlage

5.5.5.1.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In Tabelle 5.5-4 sind die Ergebnisse der während der labortechnischen Versuchsphase durchgeführten Permeatbeprobungen zusammengestellt.

Tabelle 5.5-4:Zusammenstellung der Ergebnisse der C5-Permeatuntersuchungen
(labortechnische Versuchsphase)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	581	3.184	2.344	2.452	4.294	59
TOC [mg/L]	570	1.300	797	790	905	52
N _{ges} [mg/L]	312,0	470	388	387	450	19
NH₄-N [mg/L]	0,1	110,5	31,9	18,3	70,55	23
NO ₃ -N [mg/L]	0,3	147,0	38,7	9,0	128,0	23
NO ₂ -N [mg/L]	0,03	107,0	8,5	1,09	13,7	23
P _{ges} [mg/L]	0,6	30,0	13,4	9,72	27,0	21
PO ₄ -P [mg/L]	0,5	29,5	11,9	8,8	26,1	23

Bei mittleren Aufenthaltszeiten von 2 bis 7 Tagen wurde eine Verminderung der CSBverursachenden Stoffe zwischen 30 und 50 % mit Ablaufwerten von im Mittel 2.350 mg/L bzw. für den TOC von < 800 mg/L erreicht.

Die Stickstoffeliminierung bezogen auf N_{ges} lag bei ca. 30 %, der Anstieg des Nitratstickstoffs lässt auf eine nicht ausreichende Denitrifkationsleistung schließen. Als Ursache hierfür sind, neben der phasenweise stattfindenen Sauerstoffverschleppung in die Denitrifikationszone, das Fehlen des für die Denitrifikationsprozesses benötigten leicht verfügbaren Kohlenstoffs zu sehen.

Der Anstieg der Phosphorkonzentrationen im Permeat gegenüber dem Zulauf ergibt sich aus der Nährstoffzugabe (Dikaliumhydrogenphosphat) im Überschuss.



Abbildung 5.5-4: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad während der labortechnischen Versuchsphase (Abwasser C5)

Während der Betriebsphase mit dem Plattenmodul stellte sich eine Biomassenkonzentration von 10 bis 13 g/L ein. Ab der Versuchsphase mit dem parallel angeschlossenen Rohrmodul verringerte sich der TS-Gehalt, vermutlich bedingt durch die erhöhte Scherbeanspruchung des Belebtschlammes, auf 4 bis 6 g/L. Für die gesamte Versuchsphase resultieren hieraus Schlammbelastungen in einem Bereich von 0,04 bis 0,35 kg CSB/kg TS*d.

Die starken Einbrüche in der CSB-Eliminationsleistung (Mitte Februar und Mitte Mai) sind auf den starken Abfall des pH-Wertes von 7 auf 5,5 zurückzuführen.

5.5.5.1.2 Betrieb der Membranstufe

Das getauchte Plattenmodul wurde bis Anfang März mit spezifischen Flüssen zwischen 20 und 40 L/m^{2*}h betrieben. Danach fiel der spezifische Fluss bzw. die Permeabilität der Plattenmembran kontinuierlich auf Werte kleiner 10 L/(m^{2*}h) bzw. kleiner 50 L/(m^{2*}h*bar) (vgl. Abbildung 5.5-5). Im weiteren Versuchsverlauf wurde das Plattenmodul dreimal physikalisch gereinigt, wodurch jedoch die Ausgangsleistung nicht wieder hergestellt werden konnte. Die Abnahme der Permeabilität kann vermutlich auf eine Verringerung der Filtrierbarkeit des Schlamm-Wasser-Gemisches zurückgeführt werden. Ursache

hierfür kann in der Aufkonzentrierung schwer filtrierbarer Inhaltsstoffe, wie z.B. suspendierter Oligomere des Acrylnitrils aus dem Polymerisationsabwasser, liegen.



Abbildung 5.5-5: CSB-Elimination und Membranleistung des eingesetzten Plattenmoduls über der Betriebszeit (Abwasser C5)

Aussagen über die Betriebsleistung des Crossflow-Rohrmoduls werden auf Basis der halbtechnischen Versuchsergebnisse erläutert.

5.5.5.1.3 Sonstige Betriebsergebnisse

Schaumbildung

Während des gesamten Versuchbetriebs musste zur Reduzierung der Schaumbildung trotz mechanischer Zerstörungseinrichtungen - Entschäumer zugegeben werden. Ursache für die vermehrte Schaumbildung lag in der hohen Belüftungsrate. Hierdurch sollte eine verbesserte Überströmung der Membran erzielt und somit eine weitere Abnahme der Durchlässigkeit der Membranflächen verhindert werden, was andererseits zu einer vermehrten Schaumbildung führte.

• Einfluss der Trenngrenze auf die Permeatqualität

In Abbildung 5.5-6 sind die Ergebnisse bzgl. der gemessenen CSB-Konzentrationen der Permeatbeprobungen aus der parallelen Betriebsphase des getauchten MF-Moduls (nominelle Porengröße: 0,1 µm) sowie des externen UF-Rohrmoduls (nomineller Cut Off: 100 kD) dargestellt. Der Rückhalt der CSB-verursachenden Stoffe lag für die UF-Membran im Mittel um ca. 20 % höher als der MF-Membran. Ursache hierfür sind die im Abwasser suspendierten und zum Teil noch gelösten oligomeren und polymeren Verbindungen, die durch die eingesetzte UF-Membram vermehrt zurückgehalten werden können.



Abbildung 5.5-6: Gegenüberstellung der Permeatqualität bzgl. der CSB-Konzentration des eingesetzten MF- sowie des UF-Moduls (Abwasser C5)

5.5.5.2 Halbtechnische Anlage

5.5.5.2.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In Tabelle 5.5-5 sind die während der halbtechnischen Versuchsphase bestimmten Ergebnisse der Permeatuntersuchungen bzgl. der konventionellen Abwasserparameter zusammengestellt. Die analysierten Konzentrationen der relevanten Inhaltsstoffe stimmen in etwa mit denen aus der labortechnischen Versuchsphase überein. Lediglich die Nitratkonzentrationen im Ablauf der halbtechnischen Anlage lagen deutlich unter denen aus dem labortechnischen Betrieb. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass

die Sauerstoffverschleppung weitgehend reduziert werden konnte, so dass der zugeführte methanolhaltige Abwasserteilstrom als leichtverfügbare C-Quelle für die Denitrifikation genutzt werden konnte.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	679	3.976	2.111	2.050	3.896	68
N _{ges} [mg/L]	123	448	336	334	640	56
NH₄-N [mg/L]	2,0	206	77,9	79,3	239	61
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	36,4	1,2	0,3	1,5	46
NO ₂ -N [mg/L]	0,02	62,0	4,9	0,30	25,0	48
P _{ges} [mg/L]	2,8	25,7	6,7	5,79	12,9	51
PO₄-P [mg/L]	0,5	16,6	4,3	3,8	11,7	57

Tabelle 5.5-5:Zusammenstellung der Ergebnisse C5-Permeatuntersuchungen
(halbtechnische Versuchsphase)

Bei mittleren Aufenthaltszeiten von 4 bis 7 Tagen wurde eine Elimination der CSBverursachenden Stoffe von 40 bis 50 % erreicht.

Im Ablauf der halbtechnischen Anlage lagen die Stickstoffverbindungen bezogen auf N_{ges} noch mit 65 bis 70 % der Zulaufkonzentrationen vor. Dabei konnte phasenweise eine vollständige Nitrifikation des vorliegenden Ammoniumstickstoffs sowie stets eine vollständige Denitrifikation erzielt werden, so dass eine Hemmung der Nitrifikation bzw. Denitrifikation ausgeschlossen werden kann. Die mittels des Parameters N_{ges} bestimmten im Abwasser verbliebenen hohen Stickstoffkonzentrationen waren auf den nicht abbaubaren und nicht hydrolysierbaren Stickstoffanteil, resultierend aus den im Abwasser vorliegenden Polyacrylnitrilverbindungen, zurückzuführen.

Der Anstieg der Phosphorverbindungen ist auf die Phosphorzudosierung (Phosphorsäure) im Überschuss zurückzuführen.



Abbildung 5.5-7: TS-Gehalt, CSB-Elimination und Schlammbelastung über der halbtechnischen Versuchsphase (Abwasser C5)

Während der gesamten Versuchsphase konnte die Biomassenkonzentration nicht über 8 g/L gesteigert werden. Vielmehr war nach jeder Animpfung mit Belebtschlamm eine zwar langsame, aber stetige Abnahme der Biomasse zu verzeichnen. Auch das Einbringen eines Aufwuchskörpers in die Nitrifikationszone blieb ohne erkennbaren Einfluss auf die Biomassenentwicklung (siehe Kapitel auch 5.5.5.2.3). Ursächlich für die Abnahme der Biomassekonzentration sind zum Einen vermutlich die hohe Scherbeanspruchung des Belebtschlammes sowie zum Anderen die relativ geringe Eliminationsleistung der Biozönose bzgl. der organischen Abwasserinhaltsstoffe.

Die Schlammbelastungen lagen in einem Bereich von 0,2 bis 1 kg CSB/(kg TS*d).

5.5.5.2.2 Betrieb der Membranstufe

Abbildung 5.5-8 zeigt eine Übersicht über die Membranleistungsdaten sowie die CSB-Elimination während der halbtechnischen Versuchsphase. Das extern betriebene Rohrmodul wurde zu Beginn der Betriebsphase mit einem spezifischen Fluss von 80 L/(m²*h) beaufschlagt. Diese hydraulische Leistung konnte allerdings nur für ca. 4 Wochen erhalten werden. Danach kam es zu einer stetigen Abnahme des spezifischen Flusses auf Werte unter 40 L/(m²*h). Eine chemische Reinigung des Rohrmoduls Mitte August war insofern erfolglos, da weder der Ausgangsfluss von 80 L/(m²*h) erreicht, noch ein stationärer spezifischer Fluss im weiteren Versuchsbetrieb gehalten werden konnte. Sprunghafte Einbrüche der Permeabilität in Abhängigkeit von Störungen des biologischen Reinigungsprozesses konnten nicht beobachtet. Ursache könnte daher, wie schon in der labortechnischen Versuchsphase vermutet, eine Verringerung der Filtrierbarkeit des Schlamm-Wasser-Gemisches bedingt durch die Aufkonzentrierung von Abwasserinhaltstoffen im Bioreaktor sein.



Abbildung 5.5-8: Spezifischer Fluss, Permeabilität und CSB-Elimination während der halbtechnischen Versuchsphase (Abwasser C5)

5.5.5.2.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Schaumbildung

Bedingt durch die gegenüber der labortechnischen Versuchsphase geringeren spezifischen Belüftungsraten wurde in der halbtechnischen Versuchsphase keine vermehrte Schaumbildung verzeichnet.

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der labor- bzw. halbtechnischen Versuchsanlagen wurde in mehreren Stichproben bzgl. der Daphnien- und der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei den Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.5-6 dargestellt, lediglich bzgl. der Leuchtbakterientoxizität eine signifikante Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt, da die Toxizität bez. Daphnien bereits im Zulauf im Bereich < 4 lag.

 Tabelle 5.5-6:
 Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C5)

Daphnient	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [G _L]		
Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	
4	2	12	2	
2	2	18	3	
	3		3	

5.5.5.2.4 Zusätzliche Sonderuntersuchungen

Da sich sowohl während der labor- als auch halbtechnischen Versuchsphase nur eine unzureichende CSB-Eliminatiosleistung erzielen liess, wurden seitens des ISA zusätzliche Untersuchungen zur Vorbehandlung des eingesetzten Abwassers bzw. Verfahrenskombinationen zur Steigerung der biologischen Reinigungsleistung durchgeführt.

• Untersuchungen zur oxidativen Nachbehandlung des Permeats

Anhand einer Stichprobe wurde die Leistungsfähigkeit einer oxidativen Nachbehandlung des Permeats aus dem Membranbioreaktor untersucht. Zum Einsatz kamen die Behandlung mittels Ozon, mittels UV sowie die Kombinationen von Ozon/ UV und Wasserstoffperoxid/ UV.

Eine nahezu vollständige Oxidation der organischen Abwasserinhaltsstoffe von Ausgangskonzentrationen von ca. 2.500 mg/L CSB bzw. 830 mg/L TOC auf < 15 mg/L CSB bzw. < 5 mg/L TOC wurde nur mit der Kombination Ozon/ UV erzielt werden.

• Simultaner Einsatz eines Aufwuchskörpers im Bioreaktor

Um ein verstärktes Biomassewachstum zu fördern bzw. auch die Ansiedlung von Spezialisten mit extrem langen Generationszeiten zu ermöglichen, wurde im August 2003 ein Aufwuchskörper in den Nitrifikationsbereich eingebracht. Weder bzgl. der erzielten Eliminationsleistung noch bzgl. der Biomasseentwicklung konnte hierdurch ein signifikanter Einfluss erreicht werden.

5.5.6 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten labor- und halbtechnischen Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.5-7 bewerten. Demzufolge ist keine ausreichende Reinigungsleistung erzielbar. Sowohl der Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe als auch der Stickstoffverbindungen ist nicht ausreichend, um die geforderten Werte des Anhangs 22 der AbwV im Permeat einzuhalten.

Die mit der Membranstufe erzielbare Flussleistung ist gegenüber konventionellen Anwendungen eher im unteren Bereich anzusiedeln. Vor allem bei längerem Betrieb des Bioreaktors konnten – vermutlich durch Aufkonzentrierungseffekte im Belebtschlamm mit einhergehender Verringerung der Filtrierbarkeit - sowohl für das getauchte System als auch für das Crossflow-System nur mäßige Flussleistungen erreicht werden.

Tabelle 5.5-7:	Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Be-
	handlung des Abwassers C5

	Bewertung	Bemerkung						
Reinigungsleistung nach Anha	Reinigungsleistung nach Anhang 22 AbwV							
Kohlenstoff	-							
Stickstoff	-	keine Hemmung der Nitrifi-/ Denitrifikation						
Phosphor	+	bereits im Zualuf < 2 mg/L						
Toxizität [G _D / G∟]	+	signifikante Reduzierung der Leuchtbakterientoxi- zität						
Betrieb der Membranstufe	Betrieb der Membranstufe							
getauchte Systeme	0							
Crossflow-Systeme	0							

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Die Behandlung des Abwassers C5 mittels eines Membranbioreaktors als alleiniger Behandlungsstufe zur Einhaltung des Anhangs 22 der AbwV ist nicht möglich. In jedem Fall ist eine weitere Behandlungsstufe, wie z.B. mittels Ozon/ UV, vor- bzw. nachzuschalten. Für diesen Fall wäre vermutlich auch mit einer höheren Flussleistung der Membranstufe und damit mit einer verbesserten Wirtschaftlichkeit zu rechnen.

5.5.7 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Wie auch bei den anderen Abwässern wurden die Untersuchungen sowohl als substanzspezifische Screening-Untersuchungen mittels GC/MS und FIA/MS durchgeführt. Jedoch auch die Charakterisierung der Stoffe nach GC- bzw. nach flüssigkeitschromatographischer (LC) Trennung, beide mit MS-Detektion, wurde betrieben. Ziel letztendlich war die substanzspezifische Erfassung unpolarer und polarer Inhaltsstoffe sowie Charakterisierung beider Stoffgruppen und, soweit möglich, Identifikation der unpolaren ebenso wie der polaren Abwasserinhaltsstoffe. Die ermittelten Ergebnisse dienten der Beurteilung des MBR-Prozesses, welcher zur Elimination der Abwasserinhaltsstoffe eingesetzt wurde.

Auch hier sollten möglichst alle Proben unter identischen Bedingungen untersucht werden, damit sollten die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition) im GC/MS als auch FIA/MS Modus als Screeningverfahren bei der Untersuchung zeitkorrespondierend entnommener Zulauf- bzw. Permeatproben ermöglicht werden. Weitere vereinfachende Annahmen, wie sie bereits bei der Darstellung des Inhaltsstoffspektrums des Abwassers C3 getroffen worden waren, wurden auch hier für die Interpretation zugrundegelegt.

5.5.7.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Die mittels GC/MS untersuchten Extrakte der Abwässer aus der Monomeren-Synthese, der Polymerisation sowie der Fasererzeugung (Spinnerei) waren über den gesamten Versuchszeitraum sehr gleichartig belastet. Trotz schwankender Kohlenstoffbelastung war das Inhaltsstoffspektrum ausgewogen und gleichförmig. Die Abbildung 5.5-9 (Hexanextrakt; C₆H₁₄) zeigt jeweils die nicht normierten Totalionenstromchromatogramme (TIC) nach gaschromatographischer Trennung mit anschließender massenspektrometrischer Detektion nach positiver Elektronenstoßionisation (EI-GC/MS-TIC) der Extrakte des Zulaufs der halbtechnischen Anlage (oben) und des Permeats (Mitte). Zur Extraktion wurde Hexan verwendet, nachdem zuvor im Vergleich mit Dichlormethan sich Hexan als effizienteres Extraktionsmittel erwiesen hatte. Auf eine Derivatisierung wurde verzichtet und versucht, das Spektrum der polaren Stoffe mittels API-Methoden in Kopplung mit FIA oder LC zu erfassen. Im unteren TIC (G) wird zur halbquantitativen Abschätzung des Eliminationsergebnisses der MBR-Behandlung der auf den zeitkorrespondierenden Zulaufextrakt (C) normierte TIC (G) des Permeats gezeigt.



Abbildung 5.5-9: Totalionenstromchromatogramme (TIC) und Massenspuren m/z 66 und 119 zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (C bzw. A, B) bzw. des zeitkorrespondierenden Ablaufs (F bzw. D, E), sowie des auf den Zulauf normierten Permeat-TICs (G). Signale in den TICs bzw. Massenspuren tragen zwecks Zuordnung die entsprechenden Scan-Nummern, bei denen sie im TIC bzw. der Massenspur erscheinen. Qualitative Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums während des Abwasserreinigungsprozesses lassen sich unmittelbar durch Mustervergleich der TICs von Zulauf und Permeat erkennen, d.h., ein neues Signal im Permeat zeigt einen neuen Stoff an, entstanden durch biochemischen Umbau.

Aus dem Vergleich zwischen dem nicht normierten TIC des Zulaufs und dem normierten TIC des zugehörige Permeats lassen sich darüber hinaus halbquantitative Veränderungen der Inhaltsstoffe im Abwasserreinigungsprozess durch Mustervergleich erkennen, d.h., Verminderung oder Vergrößerung von Signalen gleicher RT im Permeat ist mit einer Elimination bzw. Entstehung durch biochemischen Umbau im MBR-Prozess verbunden.

Zur Identifikation mittels GC/MS handhabbarer Stoffe wurden Such- und Identifikationsalgorithmen eingesetzt, die seitens der Massenspektrometer-Software verfügbar waren.

	Zulauf zur MBR-Anlage u	ind nach M	embranbehandlung (Permeat)				
	Hexanextrakt						
	Zulauf		Permeat				
Scan- Nummer	Identifizierte Stoffe	Scan- Nummer	Eliminationseffizienz				
664	Bis (2-bromoethyl)sulfoxide		eliminiert				
-	-	685	Methylpiperidinecarboxamide				
-	-	773	Noanadecane, tetramethyl-				
946	Cyclohexane, isothiocyanato	946	weitestgehend eliminiert				
1012	Decahydro-isoquinoline-carbonitril	1012	weitestgehend eliminiert				
1236	Tetracyclododecene, isopropylidene-	1231	Hoher Eliminationsgrad				
-	-	1557	Dihydro-diphenyl-quinazoline				
1602	(Cyanometyl-1H-pyrrol-3-yl)propionitril		weitestgehend eliminiert				
1617	Copaene-8-ol		weitestgehend eliminiert				
-	-	1797	1H-Indole, 5-methyl, 2,3-diphenyl				
1922	Silicic acid, die- thyl(bistrimethylsilyl)ester		eliminiert				
1932	Silicic acid, die- thyl(bistrimethylsilyl)ester		eliminiert				
2277	Silicic acid, die- thyl(bistrimethylsilyl)ester	2277	eliminiert				

Tabelle 5.5-8: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe im Zulauf zur MBR-Anlage und nach Membranbehandlung (Permeat)

193

Auch bei diesem Abwasserextrakt klingen die aus der NIST-Bibliothek zur Verfügung gestellten Vorschläge vielfach exotisch und scheinen deshalb mit der Realität wenig gemein zu haben. Problematisch ist, dass die NIST-Bibliothek zu wenig Bezug zu den Schadstoffen, die in der Umwelt vorkommen können und noch weniger Bezug zu Stoffen, die bei ausgewählten Synthesen eingesetzt werden oder entstehen, hat.

Die bei diesem Produktionsprozess anfallenden Abwässer konnten in Bezug auf das mittels GC/MS handhabbare Inhaltsstoffspektrum als sehr ausgeglichen bezeichnet werden. Die mittels GC/MS handhabbaren Inhaltsstoffe erwiesen sich ausweislich der Ionenströme und dargestellten Massenspuren in Zulauf bzw. Permeat als recht gut eliminierbar (> 90%) und unterschieden sich somit grundlegend von den polaren Abwasserinhaltsstoffen dieser Abwässer, wie dies in dem folgenden Kapitel dargestellt werden wird.

5.5.7.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Einen integralen Überblick vom polaren Stoffspektrum des Zulaufs und des Permeat einer halbtechnischen Membranbelebungsanlage, welche Abwässer aus einem Polymerisationsprozess behandelte, erhielt man zunächst mittels der sog. Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und zeitkorrespondierender Permeatproben nach positiver und negativer Ionisation (APCI) im FIA-Modus. Zeitkorrespondierend entnommene Proben, dargestellt als FIA/MS-Übersichtsspektren, lassen Rückschlüsse zum Eliminationsverhalten so detektierbarer Stoffe zu, insbesondere dann, wenn die Spektren der zeitkorrespondierend entnommenen Permeatproben auf die Spektren der Zulaufproben normiert werden, so wie dies in Abbildung 5.5-10-5 am Beispiel zweier, dem halbtechnischen Versuchsbetrieb entnommener Proben, demonstriert wird.

Die Abbildung 5.5-10 und Abbildung 5.5-11 zeigen die im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der Zulauf- und Permeatextrakte der halbtechnischen Membranbelebungsanlage, während in Abbildung 5.5-12 und Abbildung 5.5-13 die entsprechenden, im negativen Modus aufgenommenen APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren derselben Zulauf- und Permeatextrakte dargestellt sind.



Abbildung 5.5-10: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)



Abbildung 5.5-11: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren zur MBR-Anlage wie in Abbildung 5.5-10





Abbildung 5.5-12: Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)



Abbildung 5.5-13: Negativ ionisierte APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren zur MBR-Anlage wie in Abbildung 5.5-12

198

Um den direkten visuellen qualitativen Vergleich zu gestatten, d.h., um Unterschiede im Inhaltsstoffspektrum des Probenmaterials zwischen Zulauf- und zeitkorrespondierend entnommener Permeatproben erkennbar zu machen, werden in den Abbildung 5.5-10 bis Abbildung 5.5-13 die im positiven und negativen Modus aufgenommenen APCI-FIA/MS Übersichtsspektren jeweils des Zulaufs (A) bzw. des Permeats (B) aus der halbtechnischen MBR-Anlage gezeigt.

Man erkennt hier unmittelbar an den Ionenmustern beim Vergleich der Spektren des Permeats mit den Spektren des Zulaufs, die im positiven und negativen Modus aufgenommen worden waren, dass im Vergleich zu den Zulaufspektren eine Verminderung der Zahl der in den FIA/MS-Spektren erkennbaren Ionen eingetreten war.

In den positiv erzeugten Übersichtsspektren der Zulaufextrakte in Abbildung 5.5-10 und Abbildung 5.5-11 sind neben ungeclusterten Mustern (s. Abbildung 5.5-10) auch äquidistante Cluster von Ionen bei m/z 344, 388, 432.... mit Δ m/z 44 vorhanden (s. Abbildung 5.5-11), die dem Polyethylenglykol (PEG) zugeordnet werden können. Beide Übersichtsspektren enthalten aber parallel dazu auch äquidistante Ionen (Δ m/z 53) mit m/z 230, 283, 336, 389, 442 und 495, die mit nur gering verminderter Konzentration nach MBR-Behandlung in den Permeaten immer noch dominant waren. Hierbei handelte es sich um Acrylnitril-Kondensate (R-[CH₂-CH(CN)]_x-R'), die durch Cluster äquidistanter Ionen mit Δ m/z 53 gekennzeichnet waren. Ähnliche Verhältnisse wurden in den negativ ionisierten APCI-Übersichtsspektren beobachtet, wobei hier jedoch negative äquidistante Ionen mit m/z 218, 271, 324, 377, 430, 483 mit Δ m/z 53 erschienen.



Abbildung 5.5-14: Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) eines (A) Acrylnitril-Standards (oben) bzw. eines (B) Acrylsäure-Methylester-Standards (unten)

Dies bestätigten FIA/MS-Spektren eines Acrylnitril-Standards bzw. eines Acrylsäure-Methylester-Standards, wie sie in Abbildung 5.5-14(A) bzw. Abbildung 5.5-14 (B) gezeigt werden. Allen in entsprechender Konzentration im Permeat nachgewiesenen Stoffen ist unter den Bedingungen der stoßinduzierten Dissoziation (CID) das thermodynamisch begünstigte negative Fragmention mit m/z 158 gemeinsam, welches einem cyclischen, trimeren Acrilnitril-Kondensat ([-CH₂-CH(CN)-]₃) entspricht. Die Produktionen-Spektren werden in Abbildung 5.5-15 bzw. Abbildung 5.5-16 gezeigt. Abschlussbericht ChemTex

Stand 06.11.04



Abbildung 5.5-15: Negativ ionisiertes Produktionenspektrum (FIA/MS/MS(-)) zur Identifikation des Elternions mit m/z 324. Übereinstimmung des Spektrums mit Fragmentierungsschema weist Elternion mit m/z 324 als Acetatadduktion homologer Acrylnitril-Kondensate folgender Formel aus: [H[-CH2=CH(CN)-]5 Acetat]-



Abbildung 5.5-16: Negativ ionisiertes Produktionenspektrum zur Identifikation des Elternions mit m/z 483 (AcryInitril-Kondensat mit folgender allg. Formel: [H[-CH₂=CH(CN)-]₈ Acetat]⁻)

Wählte man den Elternionen-Modus, wo man die Information wie z.B. hier für die Vorläuferverbindungen des Produktions m/z 158 angezeigt bekommen sollten, so wurden die entsprechenden Vorläufer des Produktions m/z 158 mit m/z 271, 324, 377, 430, 483 und 536 angezeigt (Abbildung 5.5-17), dabei handelte es sich bei allen um Acrylnitril-Kondensate.



Abbildung 5.5-17: Negativ ionisiertes Elternionenspektrum zur Erkennung der Elternionen, welche das Produktion m/z 158 bilden.

Für beide APCI-Ionisierungsmodi, positiv und negativ, ließ sich mit Ausnahme der Ionen der AcryInitril-Kondensate, in den Übersichtsspektren eine beinahe vollständige Elimination der in den Zuläufen enthaltenen Stoffe erkennen. Die Ionen der AcryInitril-Kondensate dagegen prägten nach MBR-Behandlung kaum vermindert die Übersichtsspektren der Permeate. D.h., die Stoffe erwiesen sich, anders als die Begleitstoffe im Abwasser, nur als sehr bedingt eliminierbar bzw. abbaubar und sollten deshalb als problematische Stoffe mit erheblicher Relevanz bezeichnet werden.

Dass es sich bei den in den FIA/MS-Spektren der Permeate gezeigten Gemischen problematischer Stoffe trotz eines vorherigen MBR-Prozesses auch noch um recht komplexe Gemische, resultierend aus dem Polymerisationsprozess und hauptsächlich basierend auf Acrylnitril-Kondensaten, handelte, bewiesen die Ionenmuster. Eine chromatographische Trennung dieser in den Permeaten enthaltenen Stoffe wurde deshalb nachgeschaltet, um so das Trennverhalten für diese komplexen Gemische im LC-RP-C₁₈-Prozess mittels Massenspuranalyse substanzspezifisch untersuchen zu können. Bei einer Retardierung eines Teils der Inhaltsstoffe in RP-C₁₈ Trennungen

könnte von einer eingeschränkten Mobilität dieser Stoffe in der Umwelt ausgegangen werden.

5.5.7.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven und negativen APCI-Ionisierungsmodus

In der Abbildung 5.2-18 werden das positive APCI-LC/MS(+) bzw. in Abbildung 5.5-19 das negative APCI-LC/MS(-) Totalionenstromchromatogramm (TIC; unten) nebst ausgewählter Massenspuren eines Permeats der halbtechnischen MBR-Anlage dargestellt. Auf die Darstellung der RP-C₁₈ Trennungen des Zulaufextrakts wird ganz verzichtet, da neben den wenig relevanten - weil vollständig eliminierbaren Stoffen - nur die im Permeat beobachtbaren Gemische problematischer Stoffe darin erkennbar, vorkamen.



Abbildung 5.5-18: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des

mittels Methanol eluierten RP-C18- SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-10(B). RIC, UV- und Massenspuren mit m/z 283, 336, 389, 442 und 495, d.h., mit Δ m/z 53



Abbildung 5.5-19: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-)) des SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B). RIC, UVund Massenspuren mit m/z 271, 324, 377, 430 und 483, d.h., mit Δ m/z 53.

Die LC-Chromatogramme in Abbildung 5.5-18 bzw. Abbildung 5.5-19 in Verbindung mit den Spektren, die aus den TIC-Kurven extrahiert werden konnten (Abbildung 5.5-20 bzw. Abbildung 5.5-21), bewiesen, dass der überwiegende Anteil der nicht eliminierbaren Stoffe sich aus sowohl positiv als auch negativ ionisierbaren Acrylnitril-Kondensaten, welche unter FIA/MS-Bedingungen flüchtig gingen, zusammensetzte.





Abbildung 5.5-20: Massenspektrum im Scanbereich 55 bis 80 aus LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-10(B)



Abbildung 5.5-21: Massenspektrum im Scanbereich 55 bis 100 aus LC-Trennung in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-))der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B)

Um hier nicht in die Irre geführt zu werden, weil nicht ausgeschlossen werden konnte, dass erst durch den Ionisierungsprozess Ionencluster entstanden, wurde versucht, die nicht optimale Trennung der Acrylnitril-Kondensate zu verbessern. Hierzu wurden die RP-C₁₈-Trennbedingungen durch Veränderung des Gradienten umgestellt, so dass daraus die in der Abbildung 5.5-22 (unten) gezeigte Trennung resultierte (s. TIC). Dieser TIC setzte sich in den mit 1 - 3 bezeichneten Signalen aus den in die Abbildung 5.5-22 eingefügten Massenspektren von Acrylnitril-Kondensat-Ionen zusammen.



Abbildung 5.5-22: TIC (unten) nach LC-Trennung mit modifiziertem Eluenten in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-)) des SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B). Insertierte Massenspektren zeigen die Ionen, welche sich in den nummerierten Segmenten unter der Kurve im TIC (unten) verbergen und bestätigen erfolgreiche Trennung durch modifizierten Eluenten.

5.5.7.4 Resümee

Das mittels MBR-Prozess erzielbare Behandlungsergebnis von Abwässern aus der Polymersynthese nebst Fasererzeugung einer Chemischen Fabrik, die sich mit der Herstellung von Acrylnitrilfasern beschäftigte, wurde mit Hilfe von substanzspezifischen analytischen Methoden untersucht.

Neben nur sehr wenigen flüchtigen Inhaltsstoffen wurden vorwiegend polare Stoffe im Zulauf zur MBR-Anlage gefunden. Dieses waren Stoffe, die entweder zur Synthese als Ausgangsprodukte eingesetzt worden waren oder aber Reaktionsprodukte - Produkte und Nebenprodukte - dieser Synthesen bzw. Stoffe, die beim Verarbeiten (Spinnen) des Polymermaterials anfielen.

Anders als z.B. bei Abwässern aus der Textilindustrie konnten hier nur wenige der Verbindungen als GC/MS handhabbare, unpolare Stoffe erfasst und mittels der in der NIST-Bibliothek vorhandenen Referenzspektren identifiziert werden.

Die Untersuchungen mittels FIA/MS und LC/MS dagegen erfassten einen sehr viel größeren Anteil der Abwasserinhaltsstoffe, insbesondere aber bevorzugt die polaren Stoffe, die der MBR-Behandlung widerstanden. Da nur wenige halbwegs definierte Vergleichssubstanzen (Acrylnitril und Acrylsäure-Methylester) zu Verfügung standen und unsere selbsterstellte Produktionionenbibliothek aufgrund der ausserordentlich spezifischen Ausrichtung der durchgeführten chemischen Synthese bei der Identifikation der Inhaltsstoffe versagte, konnten nur sehr wenige der polaren, anthropogen eingetragenen Stoffe durch MS/MS im FIA oder LC-Betrieb identifiziert werden.

Betrachtete man in einer halbquantitativen Abschätzung durch Ionenstrom- bzw. Übersichtsspektren-Normierung die Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Permeat nach der MBR-Behandlung, so konnte von einer weitestgehenden Elimination der unpolaren Stoffe ausgegangen werden. Für die polaren, anthropogen eingetragenen Stoffe dagegen bestand nur eine geringe Eliminationseffizienz von maximal ca. 50% im MBR-Prozess. Kondensate, bestehend aus Δ m/z 53-äquidistanten sowohl positiv wie auch negativ ionisierbarer homologer Oligomerer des Acrylnitrils bzw. deren gering modifizierter Derivate machten den überwiegenden Anteil der im Permeat durch MS im FIA/MS- bzw. LC/MS-Modus nachweisbaren Stoffe aus.

Aufgrund der visuellen Beurteilung anhand der normierten FIA/MS-Spektren von Zulauf und Permeat kann speziell für die polaren Stoffe nur von einer sehr ungenügenden Eliminationseffizienz ausgegangen werden, die die Anwendbarkeit des MBR-Prozesses für dieses spezifische Abwasser in Frage stellt. I.d.R. sollte die Elimination anthropogener polarer Stoffe im MBR-Prozess Eliminationsraten von 80 % und grösser erreichen, selbst bei Ausgangskonzentrationen im unteren g/L-Bereich, d.h. bei relativ hohen Konzentrationen anthropogener polarer Stoffe im Zulauf.

5.6 Abwasser C 6

5.6.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser C 6 fällt der Herstellung organischer Peroxide an. Die produzierten Peroxidverbindungen werden in der Kunststoffindustrie und als Bleichmittel eingesetzt.

Die innerhalb der labortechnischen Versuche behandelten Abwässer, die ca. 70 % des Gesamtabwassers am Standort ausmachen, entstammten dabei der C₅- bzw. der C₈- Perester-Produktion. Beide Abwasserteilströme, die zu ca. gleichen Teilen anfallen, habern eine ähnliche Zusammensetzung und unterscheiden sich hauptsächlich in der Konzentration der Abwasserinhaltstoffe.

Nach der geltenden Einleitergenehmigung werden die Abwässer gemeinsam in einem Zwischenbehälter aufgefangen und indirekt über die Kanalisation einer kommunalen Kläranlage zugeführt. Das tägliche Abwasseraufkommen liegt bei 2.400 m³.

5.6.2 Charakterisierung des Abwassers

In Tabelle 5.6-1 sind die Ergebnisse der während der Betriebszeit analysierten Proben bzgl. der konventionellen Abwasserparameter zusammengestellt. Auf Basis der Angaben des Abwasserproduzenten wurden die üblichen konventionellen Abwasserparameter um die Bestimmung AOX verurschender Verbindungen sowie verschiedener Schwermetalle ergänzt. Als Ursache für möglicherweise erhöhte Schwermetallkonzentrationen wurden Verunreinigungen der eingesetzten Prozesschemikalien vermutet.

Weitergehend war nach Angaben des Abwasserproduzenten von hohen Chlorid- und Sulfatkonzentrationen auszugehen. Als Ursache der hohen organischen Belastung wurden vom Abwasserproduzenten *tert.*-Butanol, Pivalinsäure als eingesetzte Prozesschemikalien sowie bei der Produktion anfallende C₄- bis C₁₆- Verbindungen angegeben. Die Chargen wiesen eine stark schwankende Zusammensetzung bzgl. der organischen Inhaltsstoffe auf. So lagen die Kohlenstoff-Konzentrationen gemessen als CSB zwischen 20.000 und 50.000 mg/l bzw. zwischen 4.500 und 8.000 mg/L gemessen als DOC. Das Verhältnis von C:N_{ges}:P_{ges} lag im Rohabwasser bei ca. 3.750:3:1. Verhältnisse von 100:10:1 werden in der Literatur als günstig angegeben, so dass eine Zudosierung von Phosphor und Stickstoff zur Aufrechterhaltung des Abwasserrreinigungsprozesses notwendig sein könnte.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl		
CSB _h [mg/L]	19.800	49.500	32.310	31.050	43.825	32		
BSB₅ [*] [mg/L]	750	8.070	4.122	4.080	7.610	30		
TOC [mg/L]	4.150	12.000	7.396	7.100		17		
N _{ges,h} [mg/L]	4	22	7	5	16	29		
NH₄-N [mg/L]	0,1	0,1	0,1	0,1		8		
P _{ges,h} [mg/L]	0,4	3,9	1,9	1,7	3,2	26		
AOX [µg/L]	1.205	5.660	3.026	2.820	5.000	23		
AFS [g/L]	0,30	0,99				5		
рН [-]	6,0	7,6				12		
Hg [mg/L]	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	16		
Ni [mg/L]	0,050	0,100	0,083	0,098	0,100	14		
Cu [mg/L]	0,057	0,460	0,145	0,091	0,295	14		

Tabelle 5.6-1:	Zusammenstellung der Ergebnisse der konventionellen Abwasserpa-
	rameter aus der Beprobung des C6-Abwassers

bestimmt nach DIN, voraussichtlich fehlerbehaftet durch Peroxidgehalt im Abwasser

Im Rahmen der Vollanalytik wurden zusätzlich die Parameter Leitfähigkeit, Nitrat- und Nitritstickstoff, EOX, MBAS, BiAS und Sulfid bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang wiedergegeben. Da die ermittelten Werte in jeweils geringen Konzentrationsbereichen lagen, wird auf diese Parameter nicht weiter eingegangen.




Abbildung 5.6-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C6

Auf Basis des durchgeführten biologischen Abbaubarkeitstests ist von einem langsamen und geringen biologischen Abbau CSB verursachender Abwasserinhaltstoffe auszugehen. So wurde ein Eliminationsgrad von 45 % erst nach einer Testdauer von 28 Tagen erreicht.

5.6.3 Betriebsübersicht

Über dem ca. 6 monatigen Betriebszeitraum wurden drei Abwasserchargen mit einer Gesamtabwassermenge von ca. 6 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt.

Abbildung 5.6-2 zeigt eine Übersicht über den gesamten Betriebszeitraum.

Die Anlage wurde durchgehend einstufig aerob betrieben, da eine gezielte Stickstoffelimination aufgrund der geringen Stickstoffkonzentrationen im Zualuf der Anlage nicht notwendig war. Zur Biomasseabtrennung kamen 3 drei verschiedene getauchte Membransysteme (Zenon, Kubota und Martin Systems) zum Einsatz. Zur Inbetriebnahme der Anlage wurde diese direkt ausschließlich mit industriellem Abwasser beschickt. Nach einem zweimonatigen Versuchsbetrieb ohne Nährstoffdosierung wurden gezielt Phsophor und Stickstoff in Form von Kaliumdihydrogenphosphat und Ammoniumchlorid zugegeben um die Reinigungsleistung ggf. verbessern zu können.

Um die Anlagenleistung bei unterschiedlichen Belastungen und Aufenthaltszeiten bestimmen zu können, wurde die Anlage mit Zulaufmengen zwischen 10 und 60 L/d bzw. entsprechenden Abwasserverweilzeiten zwischen 4 und 24 d betrieben.

Abgesehen von einer Überdosierung von Nährstoffen zur Verbesserung des Reinigungsprozesses, in deren Folge zur Stabilisierung des ph-Wertes phasenweise Natriumbicarbonat zudosiert werden musste konnte während der gesamten Untersuchungszeitraumes ein störungsfreier Anlagenbetrieb gewährleistet werden.



Abbildung 5.6-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C6)

5.6.4 Betriebsergebnisse

5.6.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

Tabelle 5.6-2 zeigt eine Übersicht über die während der Betriebszeit bestimmte Permeatzusammensetzung anhand einiger Standardparameter. Hier nicht aufgeführt sind die Konzentrationen der gemessenen Stickstoff- und Phosphorparameter, daher hierbei bedingt durch Überdosierungen im Zuge der Nährstoffzugabe fallweise relativ hohe Werte gemessen wurden.

Tabelle 5.6-2:Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des C6-
Permeats

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	6.960	57.500	16.834	15.000	24.300	74
DOC [mg/L]	2.150	5.570	4.117	4.495	5.075	14
AOX [µg/L]	917	3.940	2.125	1.800	3.525	17

Je nach Ausgangskonzentration der behandelten Charge wurden im Ablauf noch Konzentration bis 57 g/L gemessen als CSB bzw. 5,6 g/L gemessen als DOC bestimmt. Hierbei konnten Eliminationsgrade bezogen auf die Ausgangskonzentrationen im Abwasser im Bereich von 40 bis 60 % sowohl bezogen auf den CSB (vgl. Abbildung 5.6-3) als auch den DOC erzielt werden. Hierbei wurde die Versuchsanlage bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 4 bis 8 d und Schlammbelastungen von im Bereich von 0,5 bis 1,7 kg CSB/ (kg TS * d) betrieben. Ein Einfluss der eingesetzten Membranmodule bzw. deren Membranmaterial und Trenngrenze wurde nicht beobachtet.





Aussagen über die sich im Betrieb einstellende Biomassenkonzentrationen sind hier nur begrenzt möglich, da die DIN Analytik des sich einstellenden Schlamm-Wasser-Gemisches bedingt durch einen hohen Anteil an Ölen und Fettsäuren zunächst zu Fehlbestimmungen führte. Erst durch eine Vorbehandlung des Schlamm-Wasser-Gemisches mit Tensiden zur Auswaschung der störenden Stoffe gelang eine exakte Bestimmung der Biomassekonzentration. In der Folge wurden Konzentrationen im Bereich von 2 und 7 g/L ermittelt und eine stetige Überschussschlammmproduktion festgestellt.

Die abwasserspezifisch hohen AOX-Konzentrationen im Zulauf der Versuchsanlage konnten im Zuge des biologischen Reinigungsprozesses nur zu einem geringen Teil eliminiert werden. Wie Abbildung 5.6-4 zeigt wurden ausgehend von Ausgangskonzentrationen im Abwasser von bis zu 6.000 mg/l auch im Permeat der Versuchsanlage noch Konzentrationen bis zu 4.000 µg/ L gemessen. Postiv auszuwirken auf die Abbaugrad zum AOX beitragender Verbindungen schienen sich hierbei höhere Verweilzeiten. Bei geringeren Verweilzeiten (< 8 d) wurde dagegen nahezu keine Elimination festgestellt. Eine Aufkonzentrierung zum AOX beitragender Verbindungen des

Bioreaktors wurde nicht bestimmt. Es ist daher von einer Mineralisierung oder einer Strippung des eliminierten Anteils des AOX auszugehen.



Abbildung 5.6-4: AOX-Konzentzrationen in Zu- und Ablauf der Versuchsanlage (Abwasser C6)

5.6.4.2 Betrieb der Membranstufe

Abbildung 5.6-5 zeigt die Permeabiltät sowie den spezifischen Fluss der eingesetzten Membranmodule. Die geringen täglichen Durchsatzmengen des Bioreaktors, die auf die hohen Konzentration organischer Schmutzstoffe im Abwasser zurückzuführen waren, bedingten eine geringe hydraulische Auslastung der eingesetzten Membranflächen. Diese verfügten modulbedingt über eine Membranfläche von 1 m². Um die Membranstufen während der Filtrationszeit mit üblichen Flüssen im Bereich von 5 bis 20 L/(m^{2*}h) zu betreiben betreiben, wurden die Pasenzeiten, in denen nicht filtriert wurde, entsprechend länger gewählt.

Die geannnten Umstände ermöglichen nur eine begrenzte Aussage zur Leistungsfähigkeit der Membranstufe. Dennoch lässt sich an der Größenordnung und am Verlauf der der Permeabilität für den während der Untersuchungen gewählten hydraulischen Belastungsbereich ein sehr stabiler Betrieb beider eingesetzter Modulsysme ablesen. So wurden z.B. während der kanpp 5-monatigen Betriebszeit mit dem ZENON-Modul ohne chemische Reinigung stets hohe Pemeabiltäten > 200 L/(m^{2*}h*bar) bestimmt. Anhand dieser Daten ist davon auszugehen, dass beide eingesetzten Membranstufen auch bei höherer hydraulischer Belastung (geringere Pausenzeiten, höhere spezifische Flüsse) problemfrei hätten betrieben werden können.



Abbildung 5.6-5: Permeabiltät und spezifischwer Fluss der eingesetzten Membranmodule über der Betriebszeit (Abwasser C6)

5.6.4.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage einer Stichprobe wurde bzgl. der Daphnien- und der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie Tabelle 5.6-3 dargestellt, keine erhebliche Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt.

 Tabelle 5.6-3:
 Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C6)

Daphnientoxizität [G _D]		Leuchtbakterientoxiziät [GL]		
Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	
100	40	1.500	400	

5.6.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.6-4 bewerten. Demzufolge ist es nicht möglich, bzgl. der Reinigungsleistung eine direkte Einleitung des Abwassers nach den geforderten Werten des Anhangs 22 der AbwV im Permeat ohne weitergehende Behandlungsmaßnahmen einzuhalten. Der Betrieb der Membranstufe gestaltete sich als unproblematisch.

Tabelle 5.6-4:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers C6

	Bewertung	Bemerkung	
Reinigungsleistung nach Anhang 22 AbwV			
Kohlenstoff	-		
Stickstoff	+		
Phosphor	+		
ΑΟΧ	-		
Toxizität [G _D / G _L]	-		
Betrieb der Membranstufe			
getauchte Systeme	(+)	Untersuchungen nur bei geringer hydraulischer	
		Belastung der Membranen	
Crossflow-Systeme		nicht untersucht	

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Der Einsatz eines MBR eignet sich nur in Verbindung mit einem weitergehenden Behandlungsschritt.

5.6.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

5.6.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Das unpolare Stoffspektrum im Zulauf und im Permeat der labortechnischen Versuchsanlage wurde im Screening-Modus zunächst mittels EI-GC/MS(+) untersucht. Nach gaschromatographischer Trennung und positiver Elektronenstoßionisation (EI-GC/MS-TIC) mit anschließender MS-Detektion wurden die TICs in Abbildung 5.6-6 erhalten und Zulauf- und Permeat-TIC übereinander angeordnet. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit der in den Abbildung 5.6-6 A-D gezeigten TICs der Hexanextrakte des Zulaufs und des Ablaufs wurden die Gesamt-TICs (0-30 min) in die Zeitachsenbereiche 5,0 bis 15,0 min (A, B) und 15,0 bis 30 min (C. D) aufgeteilt.



Abbildung 5.6-6: TICs der GC/MS-Analysen der Hexanextrakte des Zulaufs und des Permeats

Durch Mustervergleich zwischen den nicht normierten TICs von Zulauf und zugehörigem Permeat lassen sich die qualitativen Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar erkennen.

Beim Screening empfiehlt es für eine bessere visuelle Erkennung der nicht eliminierbaren Stoffe im Permeat zwecks Vergleich von Zulauf und Permeat wie in Abbildung 5.6-6 geschehen, Hilfslinien in den Abbildungen einzufügen, um so die Erkennung korrespondierender Signale zu erleichtern.

Die in den Abbildungen zusammen mit den Signalen angegebenen Scan-Nummern erleichtern eine Zuordnung der Signale zu den Vorschlägen der Spektrensammlung in der NIST-Bibliothek. In Tabelle 5.6-5 sind die mittels EI(+)-GC/MS nachgewiesenen und identifizierten Abwasserinhaltsstoffe aus Zulauf- und Permeatextrakt aufgelistet.

	Hexar		
	Zulauf (42000)	Permeat (42018)	
Scan-Nr.	Identifizi	Scan-Nr.	
443	Methoxy-ethoxy-octan	Methoxy-ethoxy-octan	442
493	Alkan	-	
578	Alkan	Alkan	521
587	Fluordodecan	-	
624	Ethylhexanol	Ethylhexanol	625
701	Methyl-ethyl-phenol	Methyl-ethyl-phenol	699
727	Ethylamin-Derivat	-	
760	Ethyl-heptansäure	Ethyl-heptansäure	741
835	Cyclohexanol-Derivat	Cyclohexanol-Derivat	830
852	Cyclohexanoi-Derivat	Cyclohexanol-Derivat	846
862	Cyclohexanon-Derivat	Cyclohexanon-Derivat	859
872	Cyclopentadien-Derivat	Cyclopentadien-Derivat	869
1072	Dimethyl-phthalat	Tributyl-phosphat	1065
1110	Tributyl-phosphat	Tributyl-phosphat	1108
1381	Dibutyl-phthalat	-	
1393	Eicosanol	-	
1593	Alkan C22H46	-	
1688	Benzyl-butyl-phthalat	-	
1746	Dodecansäure-ester	-	

Tabelle 5.6-5: Mittels GC/MS nachgewiesene und durch Suche und Abgleich mit der NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe

218

Die Eliminationseffizienz für die im Zulauf enthaltenen unterschiedlichen Verbindungen ist in allen Belebungsverfahren sehr unterschiedlich ausgeprägt und hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Neben der biologischen Abbaubarkeit des Moleküls bestimmt einerseits die Belebtschlammmenge und andererseits die Lipophilie des zu eliminierenden Stoffes die Eliminationseffizienz. Will man halbquantitative Eliminationsabschätzungen treffen und versucht, mit Hilfe des Screening-Ansatzes Eliminationsleistungen anhand dieses Datenmaterials visuell zu erkennen, so hat man sich hierzu des auf den Zulauf normierten TICs des Permeats aus Abbildung 5.6-6 B,D zu bedienen, wie dies zuvor bereits in der Kap. 5.3.5, (Abb. 5.3-7 bzw. 8) geschah und dort auch dezidiert erläutert wurde. Dieser halbquantitative Screening-Ansatz ist in Abbildung 5.6-7 dargestellt. Das auf den Zulauf (Abbildung 5.6-7 A) normierte Permeatchromatogramm (Abbildung 5.6-7 B) lässt erkennen, welche Stoffe definitiv eliminiert wurden und erlaubt für die persistenten Stoffe halbquantitative Abschätzungen zur Elimination.

Mit Hilfe der Identifizierungsvorschläge aus der Spektrensammlung (NIST-library) erkennt man, dass neben der alles dominierenden Carbonsäure im Zulaufextrakt eine Reihe von Cyclohexan-Derivaten das Chromatogramm prägen. Während der überwiegende Teil der Organika einschließlich der Carbonsäure und den höheren Phthalsäureester zu \ge 98 % eliminiert wird, lassen sich die oxidierten Cyclohexan-Derivate neben dem moderat polaren Dimethyl-phthalsäureester und dem polaren Tributylphosphat im Permeat noch problemlos nachweisen.



Abbildung 5.6-7: Darstellung der TICs der GC/MS-Analysen der Hexanextrakte aus Abbildung 5.6-6 mit Normierung der Intensität des Permeat-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs zwecks halbquantitativer Abschätzung der Elimination der Abwasserinhaltsstoffe während des MBR-Prozesses

Für einen Teil der mittels MS identifizierten Permeatinhaltsstoffe, für welche Vergleichsverbindungen zur Verfügung standen, wurden anhand dieser Proben Quantifizierungen in den zeitkorrepondierend entnommenen Proben von Zu- und Ablauf durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6-6 aufgelistet. Tabelle 5.6-6:Gehalte und Eliminationsraten ausgewählter persistenter Abwasse-
rinhaltsstoffen des C6-Chemieabwassers bei der Behandlung mittels
Membranbelebungsverfahren

Scan-Nr.	Identifizierter Stoff	Konz. im Zulauf [µg/L]	Konz. im Permeat [µg/L]	Eliminationsrate [%]
699	Methyl-ethyl-phenol	96,2	13,5	86
830	Cyclohexanol-Derivat.	127,5 ^{1.)}	6,5 ^{1.)}	95
846	Cyclohexanol-Derivat.	221,8 ^{1.)}	40,2 ^{1.)}	84
859	Cyclohexanol-Derivat.	96,9 ^{1.)}	5,8 ^{1.)}	94
869	Cyclopentadien-Derivat.	43,7 ^{2.)}	4,4 ^{2.)}	92
1069	Dimethylphthalat	110,3	18,7	83
1108	Tributylphosphat	17	13,6	20

¹⁾ Ermittelt mit Hilfe eines externen Surrogatstandards (Cyclohexanol)

²⁾ Ermittelt mit Hilfe eines externen Surrogatstandards (Cyclopentadien)

5.6.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Das polare Stoffspektrum im Zulauf und im Permeat der labortechnischen Membranbelebungsanlage wurde zunächst im Screening Verfahren mittels Mustererkennung unter Verwendung der sog. Übersichtsspektren untersucht. Nach Festphasenextraktion wurden hierzu die SPE-Eluate von Zulauf und zeitkorrespondierender Permeatprobe mittels positiver und negativer Ionisation (APCI) im FIA-Modus aufgenommen. Die FIA/MS-Übersichtsspektren eines korrespondierenden Probenpaares lassen die qualitative Eliminationsleistung erkennen, die im MBR-Prozess erzielt werden konnte. Durch Normierung der Spektren können halbquantitative Aussagen zur Eliminationsleistung getroffen werden. Dies setzt aber voraus, dass gleiche Abwassermengen angereichert wurden und die darin enthaltenen Stoffe mit identischen Mengen Desorptionsmittel von den SPE-Phasen eluiert, sowie gleiche Mengen in das MS injiziert wurden. Weitergehende Aussagen können aufgrund der in den Übersichtsspektren auftauchenden großen Anzahl der Stoffe in den Mischungen und der daraus evtl. resultierenden Interferenzen untereinander nur sehr bedingt gemacht werden. Bei komplexen Extrakten erhält man mittels der im Folgenden noch zu beschreibenden LC/MS-Methode sehr viel verlässlichere Ergebnisse zu Qualität und Quantität der eliminierten Stoffe.

Die anhand der Übersichtsspektren nachgewiesenen und teilweise aufgrund charakteristischer Ionen identifizierten Inhaltsstoffe werden vorgestellt, daraus gezogene Rückschlüsse zum Eliminationsverhalten sollen dann diskutiert werden. Die Abbildung 5.6-8 A zeigt das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Zulaufextrakts zur labortechnischen MBR-Anlage, während in Abbildung 5.6-9 A das im negativen Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektrum desselben Zulaufextrakts dargestellt ist.

Um einen direkten visuellen qualitativen Vergleich zwischen Inhaltsstoffspektrum des Zulaufs und der zeitkorrespondierend entnommenen Permeatprobe zu ermöglichen, wird in der Abbildung 5.6-8 B das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Permeats aus dieser labortechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt. Parallel dazu gibt das im negativen Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektrum des Permeats in Abbildung 5.6-9 B Auskunft über das Eliminationsverhalten negativ ionisierbarer Permeatinhaltsstoffe. So lassen sich zunächst durch Mustererkennung die qualitativen Unterschiede bei den Inhaltsstoffen anhand der FIA/MS-Spektren erkennen.

Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.6-8: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.6-9 Negativ ionisierte APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren SPE-Extrakte aus Abbildung 5.6-8: (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)

Hierfür ist es von Vorteil, dass die Signale der Ionen in den Übersichtsspektren aufgrund der verwendeten sanften Ionisierungsmethode keine Fragmente, sondern Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen liefern. Im Ionisierungsprozess findet eine Auftrennung der ionisierten Stoffe im Verhältnis von ihrer Masse zu ihrer Ladung (m/z) statt, so dass ein Übersichtsspektrum verfügbar wird.

Wie bei der überwiegenden Zahl untersuchter Abwässer ist auch hier das Spektrum des Zulaufs mit der positiv ionisierten Stoffmischung sehr viel reicher an Ionen und insbesondere dominanten Ionen als das negativ erzeugte FIA/MS-Übersichtsspektrum derselben Probe. Das positiv erzeugte Spektrum des Zulaufextraktes ist darüber hinaus geprägt durch eine Vielzahl äquidistanter Ionen. Dies wird insbesondere dann augenfällig, wenn, wie in Abbildung 5.6-10 geschehen, jeweils ein Ausschnitt aus den in Abbildung 5.6-8 gezeigten Spektren gewählt wird, von denen jede dann eine der visuellen Erkennung verstärkt förderliche Auflösung der Ionenmuster zeigt.

Zum einen sind in Abbildung 5.6-8 A Cluster mit Δ m/z 2 vorhanden (426, 428, 430 und 432). Von diesen Clustern ausgehend kann man weitere äquidistante lonen mit Δ m/z 44 erkennen, die wiederum geclustert vorliegen. Zu ihnen gehören jeweils die lonen m/z 426, 470, 514 und 558 bzw. m/z 428, 472, 516 und 560 bzw. m/z 430, 474, 518 und 562 bzw. m/z 432, 476, 520 und 564. Darüber hinaus sind weitere geclusterte äquidistante lonen mit Δ m/z 2 bzw. 44 vorhanden: m/z 410, 412, 414 und 416 bzw. m/z 410, 454, 498, 542 und 586 sowie m/z 412, 456, 500, 544 und 588, m/z 414, 458, 502, 546 und 590 und schließlich m/z 416, 458, 502, 546 und 590. Bei näherem Hinsehen erkennt man aber auch noch weitere äquidistante lonen, die aber um Δ m/z 58 differieren. Zu diesen gehören die Gruppen mit m/z 440, 442 und 444 bzw. m/z 498, 500 und 502 sowie m/z 556, 558 und 560.

Dasselbe Phänomen wie in dem Ausschnitt aus Abbildung 5.6-8 A, dem FIA/MS-Spektrum des Zulaufextrakts (Abbildung 5.6-10A), kann man zwar auch die Bildung von lonen-Clustern im Ausschnitt des FIA/MS-Spektrums der Permeatprobe (Abbildung 5.6-10B) beobachten, jedoch fehlen ganze Gruppen von mit Δ m/z 2 geclusterten (gruppierten) lonen oder erscheinen erheblich in der Konzentration vermindert. Die automatische Normierung der Intensitäten täuscht eine Elimination vor (Abbildung 5.6-10B). Ein Teil dieser Stoffe war eliminiert, d.h., mineralisiert oder metabolisiert worden. Andererseits werden im FIA/MS-Spektrum des Permeats die im MBR-Prozess nicht-eliminierbaren Stoffe erkennbar. In einem mit dem Faktor 3,64 normierten Permeat-Spektrum im Bereich der polyether-strukturierten Stoffe wird hier jedoch unmittelbar erkennbar, dass es sogar zu einer vermehrten Bildung solcher geclusterter Stoffe kommt Abbildung 5.6-10C). Insbesondere die mit Δ m/z 44 äquidistanten Ionen bei m/z 432, 476, 520 und 564 des Spektren-Ausschnitts in Abbildung 5.6-10B würden, wenn dies die Darstellungsform zuließe, weit aus dem Spektrum herausragen.



Abbildung 5.6-10: Ausschnitte aus positiv ionisierten FIA-Übersichtsspektren der SPE-Extrakte wie in Abbildung 5.6-6 gezeigt, zur visuellen Erkennung der Elimination bzw. Vermehrung der Inhaltsstoffe mit Polyetherstruktur (C) im Permeat

Bei allen diesen Stoffen handelt es sich um Polyetherverbindungen und ihre Derivate, die die Strukturelemente des Ethylenglykols bzw. des Propylenglykols im Molekül enthalten oder aber selbst reine Polyetherverbindungen - Polyethylenglykol (PEG) bzw. Polypropylenglykol (PPG) - darstellen. Aliphatische und aromatische, nichtionische Tenside vom PEG- oder PPG-Typ können sich dahinter verbergen [75, 76, 77, 82]. Die Charakterisierung und Identifizierung aus diesen komplexen Ionenmustern heraus, kann für dominante Ionen theoretisch mittels FIA/MS/MS durchgeführt werden. Für Stoffe in geringerer Konzentration würde dagegen eine LC/MS/MS Untersuchung erforderlich werden. Im FIA/MS Spektrum dieser Probe lässt sich unmittelbar PEG als der dominierende Verbindungstyp nachweisen, wenn mittels MS/MS ausgewählte Ionen aus dieser Schar äquidistanter Ionen mit Δ m/z 44 (m/z 432, 476, 520 und 564) auf ihre Identität hin überprüft werden. Da aber die Konzentration von PEG in der zeitkorrespondierenden Permeatprobe zugenommen hat, wurden im MBR Prozess mit großer Wahrscheinlichkeit nichtionische Tenside von Alkyl- oder Arylethoxylat-Typ metabolisiert, wobei neben anderen Metaboliten u.a. PEG gebildet wird [62, 77, 81].

Das negativ, im APCI-Modus erzeugte Spektrum des Zulauf- (s. Abbildung 5.6-9A) ebenso wie des Ablaufextrakts in Abbildung 5.6-9B enthält wenig strukturierte Ionenmuster, die keinen Beitrag zur Charakterisierung des Inhaltsstoffspektrums liefern können. Anders als normalerweise beim Vergleich von Zu- und Ablaufproben von Kläranlagen beobachtet werden kann, vergrößerte sich hier zum einen die Anzahl der beobachtbaren Ionen, zum anderen nahm darüber hinaus die Intensität des Ionenstromes zu. Aufgrund halbquantitativer Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass die Menge ebenso wie die Konzentration der negativ ionisierbaren Stoffe im zulaufenden Abwasser geringer war als nach Behandlung im MBR-Prozess. D.h., hier hat eine Vermehrung negativ ionisierbarer Stoffe stattgefunden, die durch biochemische Umbauprozesse erfolgte. Dabei sind positiv ionisierbare Stoffe in sehr viel polarere, negativ ionisierbare Stoffe umgewandelt worden. Anstatt dass die Ausgangsverbindungen aus dem Permeat eliminiert - mineralisiert oder adsorbiert - wurden, erfolgte vielmehr eine Metabolisierung.

Während i.d.R. sonst unter positiver wie negativer lonisierung häufig die im Zulauf vorhandenen Stoffe im FIA/MS-Übersichtsspektrum mit ihren lonen im Permeat in der Intensität reduziert nachgewiesen werden, tauchten hier dagegen überwiegend neue Stoffe auf, die zuvor nicht im Abwasser vorhanden waren.

Dieser visuelle Vergleich der Übersichtsspektren von Zulauf- und Permeat läßt also sowohl qualitative und semi-quantitative Rückschlüsse zum Eliminationsvermögen des MBR-Prozesses zu.

Wie zuvor beschrieben sind im FIA/MS(+)-Spektrum des positiv ionisierten Permeatextraktes eine große Anzahl und darüber hinaus auch sehr dominante Ionen erkennbar, während im FIA/MS(-)-Spektrum, neben wenig aussagefähigen Ionen mit Δ m/z 14, keinerlei Strukturierung vorliegt.

Durch FIA/MS-Screening ließ sich erkennen, welche Ionen im Permeat noch gefunden werden konnten. Um diese einzelnen Ionen im Permeatextrakt identifizieren zu können, kann die beschriebene Mischungsanalyse im FIA/MS/MS Modus eingesetzt werden [12, 75, 77, 82, 83, 84]. Für die dominanten Ionen mit m/z 432, 476, 520 und 564 erhielt man vergleichbare Ergebnisse wie zuvor in Abbildung 5.6-10 gezeigt.

Bei derartig komplexen Extrakten sowohl im Zulauf als auch im Permeat musste mit dem Vorhandensein isomerer Verbindungen gerechnet werden, so dass mittels FIA/MS/MS die Identifikation versagt. Um diese Effekte zu überwinden und abgesicherte Ergebnisse zu erhalten, wurden die Festphasen-Extrakte im weiteren Verlauf der Untersuchungen chromatographischen Trennungen (LC) unterworfen. Anhand des Chromatographieverhaltens konnte so eine Eindruck über die in den Mischungen enthaltene Stoffpalette gewonnen werden, wobei außerdem eine geringere Gefahr von Interferenzen der Stoffe untereinander während des Ionisierungsprozesses auftreten sollte. Unter diesen Bedingungen waren dann Produktionenspektren für die Identifizierung mittels LC/MS/MS aufzunehmen und letztendlich nach einer erfolgreichen Identifikation waren die Stoffe im LC Modus zu quantifizieren. Hier ebenso wie bei der GC/MS-Analyse ist dies nur mit Hilfe von Standards möglich. Sofern solche nicht vorhanden waren, hatte man sich Referenzsubstanzen mit ähnlicher Struktur zu bedienen (Surrogat-Standard).

5.6.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.6-11 B werden das im positiven Modus aufgenommene APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramm (TIC) und die mit 230 nm aufgenommene UV-Spur (Abbildung 5.6-11A) des Zulaufs sowie die entsprechenden Chromatogramme (TICAbbildung 5.6-11D); UV-Spur: (Abbildung 5.6-11C) des Permeats der labortechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt. Trotz des Einsatzes einer speziell zur Trennung für polare Stoffe konzipierten LC-Säule (CS-RP-C₁₈ AQ) erschien auf den ersten Blick das Ergebnis der LC-Trennungen in den TICs (Abbildung 5.6-11B und D) nicht sehr erfolgversprechend zu sein.



Abbildung 5.6-11: APCI(+)-LC/MS des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) registrierten Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt

Das in Abbildung 5.6-9B gezeigte APCI-LC/MS(+)-Chromatogramm des Zulaufs war nur wenig strukturiert. Unter Verwendung der Massenspuranalyse und Suche der in den FIA/MS(+)-Übersichtsspektren nachgewiesenen Ionen erkennt man aber wohldefinierte Stoffe unter den "wenig strukturierten Bergen" und selbst außerhalb der Signale des TICs, wenn man die Informationen aus den FIA/MS-Übersichtsspektren dazu benutzt und dort erkannte Stoff gezielt im LC/MS Chromatogramm mittels Massenspuranalyse sucht. So lassen sich z.B., wie nicht anders aus dem positiven FIA/MS-Übersichtsspektrum (Abbildung 5.6-6A) des Zulaufs zu erwarten war, mittels MS/MS Homologengemische des Polyethers PEG (Abbildung 5.6-12F) bzw. des PPG (Abbildung 5.6-12A-E) und des nichtionischen Tensids Nonylphenolethoxylat (NPEO) (Abbildung 5.6-12G) vom Alkylphenolethoxylat-Typ (APEO) in den Massenspektren bzw. Massenspuren erkennen.



Abbildung 5.6-12: APCI(+)-LC/MS der Zulaufprobe aus Abbildung 5.6-6A bzw. Abbildung 5.6-9B aufgegliedert in (A-E), die PPG-Massenspuren m/z 326, 384, 442, 500 und 558, (F), die PEG-Massenspuren m/z 344, 388, 432 und 476 und (G), die Nonylphenolethoxylat-Massenspuren m/z 414, 458, 502 und 546 sowie den TIC in (H)

Während, wie aus den Massenspektren der LC-Trennung erkennbar, die NPEO (Abbildung 5.6-13A) und PEG (Abbildung 5.6-13B) Homologen keine chromatographische Auftrennung auf der für polare Stoffe konzipierten LC-Säule (CS-RP-C₁₈ AQ) erfahren, erfolgt für die PPG-Homologen eine Auftrennung entsprechend der Anzahl der PPG-Kettenglieder (Abbildung 5.6-13A-E). Anhand der in Abbildung 5.6-14 gezeigten Produktionenspektren ließen sich sowohl PPG (A) und NPEO (B) problemlos identifizie-



Abbildung 5.6-13: Dem TIC in Abbildung 5.6-12H entnommene MS-Spektren, die aufgrund ihrer äquidistanten Ionen mit ∆ m/z 44 unterschiedliche Homologengemische (A) Polyether bzw. (B) nichtionische Tenside vom Alkylphenolethoxylat-Typ mit unterschiedlich langer Polyetherkette erkennen lassen



Abbildung 5.6-14: Positiv ionisierte LC/MS/MS(+)-Produktionenspektren zur Identifikation der NH₄-Addukt-Elternionen aus homologen Reihen von Ionen der Inhaltsstoffe des Zulaufs mit (A) m/z 442, **500**, 558.... (Δ m/z 58) und (B) m/z 414, 458, 502, 546....**766** (Δ m/z 44)

Für den direkten Vergleich und zur Erkennung der Eliminationseffizienz des MBR-Verfahrens für dieses Abwasser werden in Abbildung 5.6-15 die Ergebnisse der entsprechend durchgeführten Analyse des Permeats, aufgesplittet in die Massenspuren mit Relevanz, gezeigt.



Abbildung 5.6-15: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes aus Abbildung 5.6-6B bzw. Abbildung 5.6-9D aufgegliedert wie in Abbildung 5.6-12: (A-E): PPG-Massenspuren m/z 326, 384, 442, 500 und 558. (F): PEG-Massenspuren m/z 344, 388, 432 und 476. (G): die NPEO-Massenspuren m/z 414, 458, 502 und 546. (H): TIC

So erkennt man beim Vergleich anhand der Intensitäten der parallel aufgenommenen Massenspuren (A-F) in den Abbildung 5.6-12 und Abbildung 5.6-15, dass für die Polyetherverbindungen PEG und PPG im MBR-Prozess keine wirkliche Elimination, sondern sogar eine Vermehrung, d.h., Neubildung stattfindet. Für das NPEO-Gemisch, welches mit einer RT von 20-22 min in der Massenspur (G) in Abbildung 5.6-12 erscheint, lässt sich dagegen eine weitgehende Elimination beobachten. Isomere Verbindungen, erkennbar mit RTs von 3-4 min bzw. von 7,0-8,2 min in der Massenspur G, lassen sich dagegen nicht eliminieren. Bei diesen isomeren Verbindungen in Zulauf und Permeat handelte es sich, wie anhand des Vergleichs ihrer Produktionenspektren (Abbildung 5.6-16A und B) mit dem NPEO-MS/MS-Spektrum aus dem Permeat in Abbildung 5.6-14 B erkennbar wird, zwar um Polyetherverbindungen - Fragmentionen mit m/z 117, 175, 233 ((PO)₄) bzw. 117, 133, 177 (EO/PO) - dennoch ist die Struktur grundlegend unterschiedlich von NPEO-Homologen. Dies belegen die UV-Spuren, die

keine Absorption für aromatische Systeme ausweisen.



Abbildung 5.6-16: LC/MS/MS(+)-Produktionenspektren zur Aufklärung der Identität der NH₄-Addukt-Elternionen mit m/z 458 aus der homologen Reihe von Ionen der nicht eliminierbaren Inhaltsstoffe des Permeats mit m/z 414, 458, 502, 546....**766** (∆ m/z 44) (Abbildung 5.6-15G) mit RT (A) 2,5-4,0 min bzw. (B) 7-8 min

235

Einer der wichtigsten Gründe für die Vermehrung der schwer eliminierbaren und darüber hinaus auch schwer abbaubaren Polyetherverbindungen in dem Permeat des untersuchten Abwassers lässt sich bereits anhand der FIA/MS-Übersichtsspektren aus Abbildung 5.6-8A erkennen und erklären. Der Zulauf enthielt, wie aus dem Ausschnitt in Abbildung 5.6-10A erkennbar, überwiegend Polyetherverbindungen - carbonyliertes und carboxyliertes PEG, PPG und darüber hinaus nichtionische Tenside vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) und der APEO, sowie evtl. deren Primärabbauprodukte. Während PEG, PPG und ihre Derivate durch Metabolisierung in kürzerkettige Polyetherverbindungen umgewandelt werden, kann ein möglicher Metabolisierungsschritte der APEO und AEO die Abspaltung von Polyethern - PEG oder PPG - sein [62, 77, 81]. D.h., es werden neben den bereits im Abwasser des Zulaufs vorhandenen Polyethern diese darüber hinaus als Metaboliten gebildet und, da sie schwer eliminierbar und schwer abbaubar sind, werden sie im Vergleich zum Zulauf im Permeat in erhöhter Konzentration gefunden.

Dass aber auch für die Polyether und deren Derivaten von Struktur zu Struktur sehr unterschiedliche Eliminationsraten beobachtet werden können, lässt sich sehr gut anhand von parallelen Massenspuranalysen für die in den FIA/MS-Spektren beobachteten Stoffe mit geclusterten Ionen in Zulauf und Permeat erkennen.

Betrachtet man z.B. die Ionen mit m/z 410, 412, 414 und 416 bzw. m/z 426, 428, 430 und 432 als Leitsubstanzen für die mit Δ m/z 2 geclusterten Ionen aus Abbildung 5.6-10A und verfolgt sie im Zulauf der Anlage beginnend mittels Massenspuranalyse bis in das Permeat hinein, so wird ein höchst unterschiedliches Verhalten dieser Leitsubstanzen unter MBR-Behandlung offenbar:

Für die erste Gruppe der polaren Stoffe mit geclusterten Ionen bei m/z 410, 412, 414 und 416 im Zulauf (Abbildung 5.6-17) beobachtet man eine moderate Elimination während der Behandlung (vgl. Permeat in Abbildung 5.6-18).

Für die Gruppe mit m/z 426, 428, 430 und 432 im Zulauf (Abbildung 5.3-17) wird mit Ausnahme für die Homologen des Stoffes mit dem Ion mit m/z 432 (300, 344, 388, 476 (Δ m/z 44)), durchgängig auch eine moderate Elimination beobachtet, wohingegen die Konzentration des Stoffes mit dem Ion m/z 432 (und seiner o.g. Homologen) sogar um den Faktor > 10 zunimmt.



Abbildung 5.6-17: APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes aus Abbildung 5.6-8A bzw. (E)
 Abbildung 5.6-11B aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2
 äquidistanten Leitsubstanzen der ∆ m/z 44 äquidistanten homologen
 Polyether bzw. -derivate : (A) m/z 410, (B) m/z 412, (C) 414, (D) 416.
 (E): TIC





Abbildung 5.6-18: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes aus Abbildung 5.6-9A bzw. (E) Abbildung 5.6-11D aufgegliedert nach ∆ m/z 2 äquidistanten Massenspuren analog Abbildung 5.6-17



Abbildung 5.6-19: APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes wie in Abbildung 5.6-17, aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2 äquidistanten Leitsubstanzen: (A) m/z 426, (B) m/z 428, (C) 430, (D) 432. (E): TIC



Abbildung 5.6-20: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes wie in Abbildung 5.6-18

Ein ähnliches Verhalten wird für die Ionen des PPGs und seiner mittels MS/MS erkannten Derivate, die in Clustern mit Δ m/z 2 um die PPG Ionen gruppiert sind (Abbildung 5.6-21), gefunden. Die PPG-Homologen m/z 442 (B) und 500 (E) und die PPG-Derivate m/z 440 (A) und 498 (D) entstehen während des Prozesses vermehrt, wohingegen die Derivate m/z 444 (C) und 502 (F) sowie zugehörige Δ m/z 58 Derivate moderat eliminiert werden (Abbildung 5.6-22).



Abbildung 5.6-21: APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes aus Abbildung 5.6-8A bzw. (E)
Abbildung 5.6-11B aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2
äquidistanten Leitsubstanzen der ∆ m/z 58 äquidistanten homologen
Polypropylenglykolether bzw. -derivate : (A) m/z 440 und (D) 498, (B)
m/z 442 und (E) 500 bzw. (C) m/z 444 und (F) 502. (G), UV-Spur 230
nm und (H), TIC

Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.6-22: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes analog Abbildung 5.6-21

Für eine Charakterisierung von Abwasserinhaltsstoffen sowohl im Zulauf als auch im Permeat war die UV-VIS Detektion wenig geeignet, aber sie erwies sich hier als komplementäres Analysenverfahren zur Erkennung von Stoffen, auch wenn, wie sich zeigte, z.T. die Massenspektrometrie zur Identifikation versagte. D.h., es konnten für die Signale in den parallel zu den UV-Spuren (Abbildung 5.6-22G), aufgenommenen diesen Spektren verbergenden Substanzen.



Abbildung 5.6-23: UV-Spur 230 nm (unten) und UV-Spektren nicht MS-aktiver Stoffe mit RT = 3,8-4,0, 6,5-7,0 und 11,0-12,0 min nach LC-Trennung des Zulaufextrakts aus Abbildung 5.6-21G, aufgenommen im Bereich 220-700 nm

5.6.6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.6-7 wurden der im negativen Modus aufgenommene FIA/MS(-) Übersichtsspektren gezeigt. Es hatte vom Zulauf zum Permeat eine sowohl qualitative wie auch quantitative Zunahme negativ ionisierbarer Stoffe stattgefunden. Um dieses Phänomen näher zu hinterleuchten, wurde der Extrakt von Zu- bzw. Ablauf mittels APCI-LC/MS(-) untersucht und die UV-Spur 230 nm aufgenommen. Im LC-Chromatogramm war der überwiegende Teil der mittels MS(-) untersuchten Stoffe des Permeatextraktes jedoch so polar, dass z.T. nur eine geringe Retardierung unter RP-C₁₈-Bedingungen erzielt werden konnte.

Um aber eine Charakterisierung und Identifizierung eines möglichst großen Anteils dieser Stoffe durchführen zu können, wurde versucht, diese zusätzlich durch Ionenpaar-Chromatographie, wie man sie z.B. für die Auftrennung der polaren Sulfophenylcarboxylate, Metaboliten der Linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) benutzt, zu trennen [88]. Gewählt wurde das Ionenpaar-Reagenz Diethylammoniumacetat (Et₂NH₂Ac), jedoch ließen sich unter den gewählten ion-pairing Bedingungen keine Verbesserungen für die Auftrennung der Permeat-Inhaltsstoffe erzielen, wie in den TICs und UV-Spuren erkennbar. Vielmehr kommt es bei Verwendung von ion-pairing Reagenz sogar zu einer verminderten Trennleistung, wie dies insbesondere für die Permeatinhaltsstoffe gefunden wurde (vgl. Abbildung 5.6-24E,F mit G,H).

Die entsprechenden APCI(-)-Chromatogramme des Zulaufs und des Permeats der labortechnischen MBR-Anlage werden nach RP-C₁₈-Trennung und MS- bzw. UV-Detektion als TICs und UV-Spuren in der Abbildung 5.6-24A-H gezeigt.

Die Nutzung der Möglichkeit der Massenspuranalyse, wie zuvor im positiven Modus gezeigt, lieferte hier nur bedingt zusätzliche Informationen, vielfach verbargen sich hinter den Signalen im TIC des Permeats wilde Konglomerate von Ionen. Eine effiziente Auftrennung (Abbildung 5.6-24F) ließ sich selbst nach LC auf einer speziell für polare Stoffe geeigneten Säule nicht immer erkennen (Abbildung 5.6-25A). Einzig eine Gruppe Δ m/z 44 äquidistanter lonen mit m/z 383, 427, 471, 515...867 ließ sich unter dem Signal bei 3,0-3,3 min in dem TIC in Abbildung 5.6-24F ausmachen, wie in Abbildung 5.6-25B, gezeigt. Diese Stoffe enthielten Polyglykol-Strukturelemente und waren, wie sich zeigte, mit m/z-Verhältnissen von Δ +19 auch in Form ihrer positiven Ammoniumaddukt-Ionen nachweisbar (m/z 402, 446, 490....974). Bei der Identifikation über MS/MS(-) entstand aus dem Elternion mit m/z 515 ein wenig aussagefähiges Produktionen-Spektrum (Abbildung 5.6-26A). Das dann im positiven CID-Modus aus dem Ion 578 erzeugte MS/MS(+)-Spektrum (Abbildung 5.6-26B) zeigte charakteristische Fragmente, wie man sie auch bei Polyglykolether-Carbonsäuren beobachten kann [76, 77]. Das Fragmentspektrum einer di-carboxylierte Vergleichsverbindung - HOOC-PEG-COOH wie es in Abbildung 5.6-26C gezeigt wird, besitzt zwar eine große Ähnlichkeit, unterscheidet sich aber immer noch vom MS/MS-Spektrum des Permeat-Inhaltstoffs. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wird für diese homologen Stoffe die allgemeine Struktur HO- $[(CH_2-CH_2-O)_x]$ -CH₂-COOH postuliert, d.h., es handelt sich um eine mono-Polyglykolether-Carbonsäure [62]. Diese konnten anthropogenen oder auch biogenen Ursprungs sein, so dass hier die LC/MS-Daten des Zulaufs überprüft wurden.



Abbildung 5.6-24: APCI-LC/MS(-) der Zulaufprobe (A-D) und des Permeats (E-H) unter RP-C₁₈-Bdingungen. Trennung erfolgte ohne (A,B bzw. E,F) und mit Zugabe (C, D bzw. G, H) des Iononpaar-Reagenz Diethylammoniumacetat (Et₂NH₂Ac). (TICs: B, D, F, H; UV-Spuren 230 nm: A, C, E, G)


Abbildung 5.6-25: Dem in Abbildung 5.6-24F gezeigten TIC-APCI/MS(-) entnommene MS-Spektren (A) eines nicht mittels LC auftrennbaren Stoffgemisches und (B) eines Stoffgemisches homologer Polyglykolether mit negativen, Δ m/z 44-äquidistanten Ionen aus dem Permeatextrakt

Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.6-26: LC/MS/MS(-/+)-Produktionenspektren zur Aufklärung der Identität des (A) [M-1]⁻-Elternion mit m/z 515, bzw. (B) des entsprechenden [M+NH₄]⁺- Elternions mit m/z 578 aus der homologen Reihe von Ionen nicht eliminierbarer Inhaltsstoffe des Permeats. (C) Vergleichsspektrum der PEG-Di-säure (HOOC-PEG-COOH)

Bei der Suche nach diesen Stoffen im Zulaufextrakt wurde erkannt, dass diese Verbindungen bereits im Zulauf vorhanden waren, hier aber aufgrund einer dominanten Matrix nur nach gezielter Suche unter Verwendung der Massenspuranalyse erkennbar waren. Die Konzentrationen dieser Verbindungen zeigten im Abwasser während der Behandlung im MBR-Prozess eine zunehmende Tendenz, so dass neben dem anthropogenen Eintrag auch von einer biogenen Neuentstehung aus z.B. nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylethercarbonsäuren, den Umweg der PEG Entstehung und einer biologischen Oxidation oder auch aus PEG selbst durch metabolische Prozesse ausgegangen werden kann [62].

Vergleicht man die Behandlungsergebnisse für polare Abwasserinhaltsstoffe mittels substanzspezifischer Analytik und bedient sich hier des "Summenparameters" Intensität der TICs unter positiver bzw. negativer Ionisierung, so fällt unter identischen Messbedingungen für das C6-Abwasser auf, dass im positiven APCI-Modus die TICs von Zulauf und Permeat (vgl. Abbildung 5.6-11 B ./. D) vergleichbare Größenordnungen zeigen. Das genaue Gegenteil beobachtet man im negativen APCI-Modus. Hier nimmt die Ionenstromintensität der Extrakte von Zulauf zu Permeat hin um mehr als eine Größenordnung zu (vgl. Abbildung 5.6-24B,D/F,H). D.h., die Palette der negativ ionisierbaren Stoffe -erkennbar an der Zahl der Ionen in einem definierten Bereich von Masse zu Ladung (m/z) - vergrößert sich, wobei gleichzeitig auch die Konzentrationen im Zulauf bereits vorhandener Stoffe zunehmen können.

5.6.6.5 Resümee

Zusammenfassend kann nach substanzspezifischer Analytik mehrerer Probensequenzen aus dem MBR-Prozess für das C6-Abwasser folgende Feststellung getroffen werden: Das Inhaltsstoffspektrum flüchtiger, organischer Verbindungen, die mittels GC/MS im EI(+)-Modus bestimmbar sind, umfasste neben Alkanen oxidierte organische Lösungsmittel (Cyclohexanol-Derivate), unterschiedlichste Phthalsäureester und Tributylphosphat (TBP).

Der überwiegende Teil der unpolaren Verbindungen wird zu einem erheblichen Anteil während des MBR-Prozesses eliminiert und nur noch wenige Verbindungen, die jedoch immer wieder als persistent und schwer eliminierbar aus Abwässern auffällig sind, werden nach wie vor im Permeat, jedoch dort mit stark verminderter Konzentration, beobachtet. Zu ihnen gehörten oxidierte Cyclohexanol-Derivate, Phthalsäureester und TBP.

Polare Verbindungen, die nicht mittels GC/MS, sondern nur mittels API-MS nachweisbar sind, gehören bereits zum Inhaltsstoffspektrum des zu behandelnden Abwassers (vgl. FIA/MS(+)-Übersichtsspektren in Abbildung 5.6-10). Ein Grossteil dieser Stoffe wurde

erst im Prozess gebildet. Der überwiegende Teil dieser Verbindungen erwies sich sowohl als schwer abbaubar als auch schwer eliminierbar, so dass die Anzahl der polaren Stoff und ihre Konzentrationen unter der MBR-Behandlung zunehmen. Dies wird insbesondere erkennbar an der Zunahme der negativ ionisierbaren Stoffe im Permeat. Zu den dort nachweisbaren Stoffen gehören insbesondere Polyetherverbindungen vom Typ des PEG und PPG sowie ihrer Derivate, d.h., polyoxidierte, stark hydrophile Verbindungen, die das Kontaminationsspektrum der Permeate nachhaltig prägen. Diese extrem hydrophilen Stoffe, die sich der Auftrennung durch chromatographische Verfahren entziehen (vgl. RT der Permeatinhaltsstoffe bei LC-Trennung), lassen sich auch durch das angewandte Membranbelebungsverfahren nicht oder nur bedingt aus den Permeaten eliminieren. Aufgrund ihrer hohen Polarität besitzen diese Stoffe nur eine sehr geringe Tendenz, sich durch Bioakkumulation im Ökosystem anzureichern. Ihre Polarität macht sie nach Ableitung in die der Trinkwassergewinnung dienenden Vorfluter zu wasserwerks- und trinkwasserrelevanten Stoffen [89][90][91]. Diese Stoffe können derzeit nur unter hohen Kosten bzw. mittels innovativster Behandlungsverfahren oder ihrer Kombinationen [73][74] aus dem Wasser entfernt werden.

5.7 Abwasser C 7

5.7.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser stammt aus der Herstellung von Mattierungsmitteln. Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Mattierungsmitteln auf Basis gefällter Kieselsäure sind Silikatlösungen, aus denen durch Zusatz von Säure amorphe Kieselsäure ausgefällt wird. Die Mattierungsmittel bestehen aus SiO₂, geringen Teilen Wasser und gegebenenfalls einer organischen Komponente. Die beiden letzteren Bestandteile können sowohl molekular als auch oberflächlich physikalisch gebunden vorliegen.

Nach Aussagen des Abwasserproduzenten ist das Abwasser zur Zeit nur schwach mit mit organischen Verunreinigungen belastet, so dass es ohne Behandlung direkt eingeleitet wird. Im Zuge einer geplanten Verfahrensumstellung soll zukünftig jedoch ein stickstoffbelasteter Abwasserstrom anfallen, so dass eine direkte Einleitung nicht mehr möglich sein wird.

5.7.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung der angelieferten Abwasserchargen bzgl. der Konzentrationen der relevanten Abwasserparameter ist in Tabelle 5.7-1 wiedergegeben.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	26	147	62	49	108	11
CSB _f [mg/L]	18	36	29	31	35	4
BSB₅ [mg/L]	1	6	2	1	3,5	4
TOC [mg/L]	4,8	10,6	8,3	9,0	10,5	4
DOC [mg/L]	4,0	9,9	7,3	7,7	9,3	4
N _{ges,h} [mg/L]	4,1	21,0	6,8	5,1	13,8	9
NH ₄ -N [mg/L]	0,1	10,0	1,3	0,2	5,3	9
P _{ges,h} [mg/L]	0,5	0,7	0,6	0,6	0,7	9
PO ₄ -P [mg/L]	0,46	0,64	0,53	0,53	0,62	9
AFS [mg/L]	305					1
pH [-]	2,9	3,3				9

Tabelle 5.7-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobung des C7-Abwassers

Das zu behandelnde Rohabwasser wies sehr geringe CSB- bzw. TOC-Konzentrationen und einen niedrigen pH-Wert auf. Die übrigen gemessenen Parameter zeigen keine Auffälligkeiten. Nach Angaben des Abwasserproduzenten wird im Rahmen der Verfahrensumstellung zukünftig mit einem erhöhten Ammoniumgehalt von ca. 100 mg/L im Rohabwasser zu rechnen sein. Aus diesem Grund erfolgte nach einer ersten Versuchsphase mit Rohabwasser eine Zudosierung von Ammoniumchlorid in die Abwasservorlage. Um auch eine ausreichende Denitrifikation zu ermöglichen, wurde zusätzlich ethylenglykolhaltiges Abwasser, das an einer anderer Produktionsstätte als Reststoff anfällt, als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle zugegeben. Um eine aufwendige Regelung des pH-Wertes im Bioreaktor zu vermeiden, wurde der pH-Wert des Abwassers voreingestellt.

Die Ergebnisse der Beprobung des modifizierten Abwassers aus der zweiten Versuchsphase ist in Tabelle 5.7-2 wiedergegeben.

Tabelle 5.7-2:	Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des modifizier-
	ten C7-Abwassers

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	790	2.290	1.286	1.055	2.201	12
CSB _f [mg/L]	1.060	1.060				1
BSB₅ [mg/L]	588	588				1
TOC [mg/L]	357	357				1
DOC [mg/L]	356	356				1
N _{ges,h} [mg/L]	20,0	114	82,7	86,0	106	7
NH ₄ -N [mg/L]	69,0	119	88,7	86,0	113	7
P _{ges,h} [mg/L]	0,5	1,2	0,7	0,6	1,0	7
PO ₄ -P [mg/L]	0,36	0,97	0,54	0,47	0,78	6
AFS [mg/L]	146	146				1
рН [-]	6,4	9,2				8

5.7.3 Betriebsübersicht

In einem 2,5-monatigen Behandlungszeitraum wurden 2 Abwasserchargen mit einer Gesamtmenge von ca. 9 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt.

Abbildung 5.7-1 zeigt eine Übersicht über den gesamten Betriebszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend im Verfahren der vorgeschalteten Denitrifkation betrieben. Die ersten 1,5 Monate wurde die Anlage mit dem angelieferten Rohabwasser beschickt. Im verleibenden Monat erfolgte der Betrieb der Anlage mit dem modifizierten Abwasser (nach Zugabe von Ethylenglykol und Ammoniumchlorid sowie Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes auf ca. 7). Die Beschickung der labortechnischen Anlage erfolgte von Beginn an ausschließlich mit industriellem Abwasser.

Die täglichen Zulaufmengen lagen zu Versuchsbeginn zwischen 60 und 100 L und wurden im weiteren Versuchsverlauf auf ca. 200 L/d gesteigert.

Es wurde durchgehend ein getauchtes Membranmodul der Fa. Berghof eingesetzt.

Betriebsstörungen des Versuchsbetriebes waren lediglich an zwei Tagen durch den Ausfall der Zulaufpumpe zu verzeichnen. Entsprechend verlief der Anlagenbetrieb weitgehend störungsfrei.



Abbildung 5.7-1: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C7)

5.7.4 Betriebsergebnisse

5.7.4.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In Tabelle 5.7-3 sind die Ergebnisse der Permeatbeprobungen aus dem Versuchszeitraum der labortechnischen Anlage bzgl. der untersuchten konventionellen Abwasserparameter zusammengestellt.

Tabelle 5.7-3:Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des C7-
Permeats

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	16	153	38	33	52	31
DOC [mg/L]	8	11	9	9	10	5
N _{ges} [mg/L]	99	99				1

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
NH₄-N [mg/L]	69	74	72			2
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	3,2	0,9	0,2	1,6	7
NO ₂ -N [mg/L]	0,02	0,02				1
P _{ges} [mg/L]	0,1	0,1				1
PO ₄ -P [mg/L]	0,1	0,1				1

Aufgrund der äußerst geringen Belastung des Zulaufs bzgl. der Kohlen- und Nährstoffe wurden in der ersten Versuchsphase mit dem Rohabwasser ebenfalls sehr geringe Konzentrationen im Permeat nachgewiesen.

Mit Beginn der gezielten Ammonium-Zugabe stiegen die Ablaufwerte bzgl. der gemessenen Ammoniumwerte im Ablauf schlagartig an. Augenscheinlich wurde die Nitrifikation vollständig gehemmt (siehe auch Kapitel 5.7.4.4).



Abbildung 5.7-2: Biomassenentwicklung, Glühverlust und Schlammbelastung über der gesamten Versuchsdauer (Abwasser C7)

Die Anlage wurde bei Biomassekonzentrationen von 3 bis 9 g/L betrieben (s. Abbildung 5.7-2). Die resultierende Schlammbelastung lag in der Einfahrphase in einem Bereich von 0,01 bis 0,1 kg CSB/(kg TS * d), im weiteren Versuchsbetrieb wurde die Belastung, bedingt durch die Steigerung des Durchsatzes sowie die Zugabe des ethylenglykolhaltigen Abwassers, auf bis zu 1 kg CSB/(kg TS * d) gesteigert.

Bzgl. der Biomassezusammensetzung war ein sehr geringer, nach Abschluss der Einfahrphase, stabiler Glühverlust von ca. 40 % zu verzeichnen. Dies lässt sich auf die Anreicherung der abwasserspezifischen partikulären Siliciumverbindungen zurückführen. Eine Leistungsabnahme hinsichtlich der Elimination organischer Abwasserinhaltstoffe konnte hierdurch nicht beobachtet werden.

5.7.4.2 Betrieb der Membranstufe

Abbildung 5.7-3 zeigt eine Übersicht der erfassten Membrankenndaten sowie der Temperatur im Bioreaktor während der Versuchsphase. Das durchgehend eingesetzte Pendelmodul (Berghof, MF) wurde demnach mit einem spezifischen Bruttofluss von 10 bis 15 L/(m²*h) und einem resultierenden Nettofluss von 2 bis 5 L/(m²*h) betrieben.

Während der Einfahrphase kam es zu einer stetigen und schnellen Abnahme der Permeabilität von anfänglichen 250 L/(m²*h*bar) auf 50 L/(m²*h*bar). Zwei chemische Reinigungen mit Zitronensäure zeigten keine Reinigungswirkung. Erst eine kombinierte Reinigung mittels sauer und oxidativ wirksamer Reinigungsmittel war erfolgreich und es konnten Permeabilitäten größer 300 L/(m²*h*bar) erzielt werden. In der Folge stieg die Permeabilität, vermutlich bedingt durch die Steigerung des TS-Gehaltes auf > 6 g/L, an, so dass für diese Betriebsbedingungen ein stabiler Betrieb bei hohen spezifischen Flüssen gewährleistet werden konnte.



Abbildung 5.7-3: Permeabilität, Temperatur und spezifischer Fluss während der Versuchsphase (Abwasser C7)

5.7.4.3 Sonstige Untersuchungsergebnisse

• Schaumbildung

Während des gesamten Untersuchungszeitraumes wurde keine vermehrte Schaumbildung in den Bioreaktoren beobachtet.

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Jeweils eine Stichprobe des Zu- und Ablaufs der Versuchsanlage wurde bzgl. der Daphnien- und der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.7-4 dargestellt, keine erhebliche Verringerung der bereits geringen toxischen Ausgangswirkung auf die Organismen ermittelt.

Tabelle 5.7-4:	Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser C	6
----------------	--	---

Daphniente	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [GL]		
Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	
4	2	4	2	

5.7.4.4 Zusätzliche Sonderuntersuchung

Da sich während der Versuchsphase unter Zugabe von Ammoniumchlorid eine nur sehr geringe Nitrifikationsleistung und entsprechend hohe Ammoniumkonzentrationen im Permeat einstellten, wurde seitens des ISA zusätzlich ein Nitrifikationsleistungstest mit dem Abwasser durchgeführt.

• Untersuchung der Nitrifikationsleistung

Anhand einer Probe des modifizierten Abwassers (nach Zugabe von Ammoniumchlorid und ethylengykolhaltigem Abwasser) sowie einer Schlammprobe aus dem Bioreaktor wurde ein Nitrifikationsleistungstest durchgeführt.

Abbildung 5.7-4 zeigt hierzu die Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Nitrit zu Beginn und nach vierstündiger Testdauer. Deutlich zu erkennen ist, dass nur ein sehr geringer Abbau des Ammonium- zu Nitratstickstoff stattgefunden hat. Entsprechend ist von einer extremen Hemmung der Nitrifikation auszugehen.



Abbildung 5.7-4: Ergebnisdarstellung des Nitrifikationsleistungstests: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen zu Beginn und nach 4 h

5.7.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.7-5 bewerten.

Das angelieferte Rohabwasser entspricht bereits vor der MBR-Behandlung den Anforderungen gemäß Anhangs 22 der AbwV. Der erzielbare Behandlungserfolg konnte entsprechend nur sehr gering ausfallen.

Bei Behandlung des modifizierten Abwassers ergaben sich Schwierigkeiten im Hinblick auf die Nitrifikation. Die in Anhang 22 AbwV geforderten Stickstoffkonzentrationen konnten im Zuge der MBR-Behandlung nicht eingehalten werden.

Der Betrieb der Membranstufe gestaltete sich bei TS-Gehalten > 6 g/L unproblematisch.

	Bewertung org/ modif. Abw.	Bemerkung org/ modif. Abw.
Reinigungsleistung nach A	nhang 22 AbwV	
Kohlenstoff	+/ +	bereits im Zulauf erfüllt/ unproblematisch
Stickstoff	+/ -	bereits im Zulauf erfüllt/ Nitrifikation stark gehemmt
Phosphor	+/ +	bereits im Zulauf erfüllt
ΑΟΧ	+/ +	bereits im Zulauf erfüllt
Toxizität [G _D / G _L]	+/ +	bereits im Zulauf erfüllt
Betrieb der Membranstufe		
getauchte Systeme	+/ +	hohe Permeabilität nur bei TS-Gehalten > 6 g/L
Crossflow-Systeme	(+)/ (+)	nicht untersucht, es ist jedoch in beiden von einem hohen Fluss auszugehen

Tabelle 5.7-5:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers C6

+: Anforderungen nach Anhang 22 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Der Einsatz eines MBR kann für das bislang anfallende Abwasser entfallen.

Bzgl. des modifizierten Abwassers ist ein alleiniger Einsatz des MBR-Verfahrens nicht ausreichend. Diesbzgl. ist eine Vor- bzw. Nachbehandlung des Abwassers oder die Eliminierung der nitrifikationshemmenden Stoffe im Vorfeld der Behandlung zu gewährleisten.

5.7.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Untersuchungen

Substanzspezifische Untersuchungen mittels MS wurden zunächst als Screening-Untersuchungen durchgeführt, bevor eine möglichst weitgehende Erfassung und Aufklärung sowohl des unpolaren als auch polaren Inhaltsstoffspektrums angegangen wurde. Signale mit gleichen m/z-Verhältnissen in Zu- und Ablauf wurden in den screenenden FIA/MS-Übersichtsspektren vereinfachend a priori als gleiche Stoffe angesehen. Diese getroffene Annahme, welche für Abwässer identischer Herkunft anwendbar schien, ermöglichte die Durchführung des sog. Mustervergleichs (pattern recognition), der sich, wie beschrieben, als Screeningverfahren etabliert hat.

In Analogie dazu wurden in sämtlichen GC/MS-Ionenstromchromatogrammen (TIC), die zum Zwecke der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen erzeugt worden waren, Signale mit übereinstimmenden Retentionszeiten als identische Substanzen angesehen.

Unter diesen Annahmen lassen sich in den FIA/MS-Übersichtsspektren und in den normierten TICs die qualitativen ebenso wie halb-quantitative Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar durch Mustervergleich erkennen.

Am Beispiel zweier, zu unterschiedlichem Zeitpunkt behandelter Abwässer des Abwasserlieferanten C 7, wird die Eliminationsleistung der Anlage durch Entnahme und Untersuchung von zeitkorrespondierendem Probenmaterial aus Zu- (a) und Ablauf (Permeat) (b) dargestellt. Die dabei durchgeführte Normierung des Permeat-Extraktspektrums (c) soll die visuelle halbquantitative Bestimmung des Eliminationsergebnisses durch Vergleich der TICs bzw. der FIA/MS-Übersichtsspektren von (a) und (c) erleichtern.

5.7.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Die in Abbildung 5.7-5 a und b gezeigten Totalionenstromchromatogramme (TIC) wurden unter Verwendung der Hexanextrakte der Abwässer erzeugt. Sie zeigen jeweils die nicht normierten GC/MS-TICs nach positiver Elektronenstoßionisation (EI(+)-GC/MS-TIC) der Extrakte des Zulaufs (oben) und des Permeats (Mitte) der labortechnischen Anlage. In Abbildung 5.7-5 c (unten) erfolgte eine Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs. Diese Prozedur lässt dann halbquantitative Aussagen über die relativen Konzentrationen in (a) (= 100 %) und (c) (= x %) zu, so dass Eliminationsabschätzungen im Behandlungsprozess für die einzelnen Inhaltsstoffe (mit identischer Retentionszeit RT), die bereits im Zulauf vorhanden waren, getroffen werden können.



Abbildung 5.7-5: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (c) eine Normierung des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs

Das evtl. Auftauchen eines neuen Signals in dem zeitkorrespondierend entnommenen Permeatextrakt kann nur durch die Entstehung neue Stoffe während des Behandlungsprozesses durch biochemischen Umbau anderer Stoffe, die bereits im Zulauf vorhanden waren oder aber durch Desorption aus dem Belebtschlamm stammen, erklärt werden. Da diese Stoffe im Zulauf zuvor nicht beobachtet wurden, kann keine prozentuale Zunahme angegeben werden.

Vergleicht man die Ionenströme in Abbildung 5.7-5 a und c miteinander, so erkennt man, dass trotz der Persistenz einer Reihe von Stoffen während des Behandlungsprozesses und trotz des Auftauchens einer Reiher neuer Stoffe in Abbildung 5.7-5 b dennoch eine nahezu vollständige Elimination flüchtiger Stoffe stattgefunden hat. Einzig aus dem Unterschied im Intensitätsfaktor von Zulauf und Permeat (=100) erkennt man unmittelbar die verminderte Konzentration, was durch die automatische Normierung durch das MS bedingt ist.

Die Identifikation der mittels GC/MS nachweisbaren Stoffe erfolgte durch Such- und Identifikationsalgorithmen, die seitens der Massenspektrometer-Software verfügbar waren, wobei jeweils die ersten fünf Vorschläge für die Stoffe in die engere Wahl gezogen wurden, die mit den höchsten Wahrscheinlichkeiten für die Identifikation angegeben waren. Jedoch sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die zur Verfügung gestellten Vorschläge aus der NIST-Bibliothek i.d.R. außerordentlich exotisch waren und mit der Realität wenig gemein zu haben schienen.

Bei den flüchtigen Stoffen im Zulauf handelte es sich It. NIST-Bibliothek um organische Siliciumverbindungen, die aber während der Probenahme 1 im Behandlungsprozess weitestgehend eliminiert wurden. Dagegen verbargen sich hinter den im Retentionsbereich > 22 min erscheinenden Signalen bei Scan 1732 bzw. 1956 bzw. Scan 1364 im Permeat Ester höherer organischer Fettsäuren.

Betrachtet man die zweite untersuchte Probe, so erkennt man, dass hier ein Signal vollständig verschwindet, ein neues dagegen im Permeat erscheint. Bei dem vollständig eliminierten Stoff in diesem Probenmaterial aus dem Zulauf handelte es sich um einen Ester der Octadecan-Säure (C₁₈H₃₇-), während die neu entstandene Verbindung im Permeat ein Ester der Hexadecan-Säure (C₁₆H₃₃-) war. Die Elimination der anderen flüchtigen Abwasserinhaltsstoffe fand, wie der Vergleich von Zulauf und Ablauf (normiert) zeigt, nur sehr bedingt statt.

Da es sich bei den nicht eliminierten Stoffen bzw. neu entstandenen Stoffen um exotische Siliciumverbinden bzw. Ester höherer organischer Säuren handelte und entsprechende Standards nicht vorlagen, musste über Surrogatstandards quantifiziert werden. Die in den zeitkorrepondierend entnommenen Proben beobachtbaren Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe im Zu- und Ablauf lagen alle im µg/L-Bereich, wobei in den Permeaten nur sehr niedrige Konzentrationen gefunden wurden.



Abbildung 5.7-6: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (Mitte) wie Abbildung 5.7-5. Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (c) eine Normierung des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-

TICs und der normierte Ablauf-TIC wird im unteren Ionenstrom gezeigt

5.7.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Das Spektrum der polaren Stoffe wurde zunächst mit Hilfe der Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und zeitkorrespondierenden Permeatproben der labortechnischen Membranbelebungsanlage ermittelt. Diese Statusaufnahme erfolgte sowohl mittels positiver als auch negativer APCI-Ionisation im FIA-Modus. Anhand der Übersichtsspektren werden nachgewiesene und so bereits schon identifizierte Inhaltsstoffe vorgestellt. Aussagen zum Eliminationsverhalten der Stoffe während der MBR-Behandlung erhält man mittels FIA/MS-Spektren, die auf die "Zulaufkonzentration" normiert werden und der daraus gewonnenen halb-quantitativen Daten, ähnlich wie dies anhand der GC/MS-Ionenströme möglich war.

Während der MBR-Behandlungsphase ausgewählte FIA/MS-Übersichtsspektren des Abwassers werden als korrespondierende Probenpaare (Zulauf ./. Ablauf (Permeat)) zusammen mit dem auf den Zulauf normierten FIA/MS-Spektrum des Permeats gezeigt. Die Abbildung 5.7-7 zeigt die APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren des Zulaufextrakts (a) (oben), des Permeats (b) (mitte) und das auf den Zulauf normierte Spektrum des Permeates (c) (unten).

Die im negativen Modus aufgenommenen entsprechenden APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren derselben Probenextrakte sind in analoger Weise in Abbildung 5.7-8 a-c dargestellt.



Abbildung 5.7-7: Positiv ionisierte APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (a) Zulaufprobe (oben) und des (b) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (c) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (b) gezeigten Ablaufextrakts



Abbildung 5.7-8: Negativ ionisierte APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (a) Zulaufprobe (oben) und des (b) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (c) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des in (b) gezeigten Ablaufextrakts

Die in den Übersichtsspektren erscheinenden Signale der Ionen stellen aufgrund der verwendeten sanften Ionisierungsmethode - API (APCI) - keine Fragmente, sondern Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen dar. Dies gilt für die positiv erzeugten Ionen, welche als [M]⁺, [M+H]⁺ oder [M+NH₄]⁺ Ionen anfallen, während für die negativ generierten Ionen [M-H]⁻ Ionen beobachtet werden können. Bei der Messung im Massenspektrometer findet nach dem Ionisierungsprozess eine Auftrennung der ionisierten Stoffe im Verhältnis von ihrer Masse zu ihrer Ladung (m/z) statt.

Das in Abbildung 5.7-7 a gezeigte positiv erzeugte Spektrum des Zulauf- ebenso wie das Spektrum des Permeatextraktes (b) - ist geprägt durch Δ m/z 44 äquidistante Ionen homologer Verbindungen. Im Falle des Spektrum des Zulaufs (a) handelte es sich um Stoffe vom Typ der Alkylpolyethylenglykolether (AEO), die den nichtionischen Tensiden zuzurechnen sind. Im Ablauf nach der MBR Behandlung (Permeat) (b) dagegen konnten nur noch verschwindend geringe Mengen dieser AEO beobachtet werden, wohl dagegen Ionen der Abbauprodukte der AEO, die Polyethylenglykole (PEG) mit unterschiedlichen Kettenlängen. D.h., während der Zulauf aus einer komplexen Mischung mehrerer dieser Homologenmischungen besteht, die den Gruppen mit Δ m/z 44, d.h., den Ionenmassen mit m/z 500, 544, 588, 632.... sowie 506, 550, 594, 638....sowie 512, 556, 600, 644....sowie 516, 560, 604, 648 und 526, 570, 614, 658 zuzuordnen sind, hat die MBR-Behandlung diese Stoffe weitestgehend aus dem Abwasser eliminiert bzw. biologisch vollständig verändert. Aus den AEO sind durch biochemischen Abbau überwiegend Polyethylenglykole (PEG) entstanden, welche nun selbst mit Δ m/z 44 äquidistanten Ionen bei m/z 212, 256, 300, 344, 388, 432.... mit ∆ m/z 44 allein das FIA/MS Spektrum des Permeats prägen. Aufgrund der Tatsache, dass aus einer Vielzahl von nichtionischen Tensiden des AEO-Typs durch biochemischen Abbau PEG entstanden ist, hat sich trotz eines parallel dazu ablaufenden PEG-Abbaus eine so hohe Konzentration an PEG gebildet, dass das Permeatspektrum einen von der Intensität her größeren Ionenstrom hervorruft als das Zulaufspektrum. Dies ist bedingt durch den wesentlich größeren massenspektrometrischen Respons der PEGs im Vergleich mit den AEOs im APCI-FIA/MS Prozess bei gleicher molarer Einsatzmenge, so dass trotz eines sich parallel dazu vollziehenden Abbaus immer wieder neues PEG nachbildet wird und so eine Aufstockung des Ionenstromes durch die jeweils aktuelle PEG-Konzentration erfolgt.

Im FIA/MS Spektrum dieser Permeatproben lassen sich so fast ausschließlich AEO-Metaboliten, d.h., fast überwiegend PEG nachweisen, wenn mittels MS/MS ausgewählte Ionen aus dieser Schar äquidistanter Ionen auf ihre Identität hin überprüft werden. Bei der Identifikation von Stoffen, die im Zulaufextrakt enthalten sind, erscheinen eine

Vielzahl unterschiedlichster AEO-Typen. So ergeben sich für die zuvor genannten Gruppen äquidistanter Ionen höchst unterschiedliche Produktionen-Spektren, die zwar alle die charakteristischen Alkylpolyetherfragmente der AEOs enthalten (m/z 45, 89, 133..), sich jedoch bei den Alkylfragmenten ganz deutlich voneinander unterscheiden. Dieser mittels Mischungsanalyse erhaltene Befund struktureller Unterschiede im Alkylrest der AEOs ließ sich, wie im Folgenden gezeigt, durch deren unterschiedliches chromatographisches Verhalten (vgl. 5.7.6.1) der Inhaltsstoffe unter LC-Bedingungen bestätigen.

Die im negativen APCI-Modus erzeugten Spektren des (a) Zulauf- bzw. (b) Permeatextrakts in Abbildung 5.7-8 bestätigten, dass die Konzentrationen von Stoffen, die negativ erzeugbare Ionen bildeten, zum einen sehr viel geringer war als die der potentiell positiv ionisierbaren Stoffe. In den negativ erzeugten Spektren schienen ebenfalls äquidistante Ionen enthalten zu sein, jedoch war keine so offensichtliche Ausprägung von Scharen homologer Ionen erkennbar, wie dies bei positiv ionisierten Extrakten, die Polyetherverbindungen enthalten, der Fall ist. Anhand solcher Ionenmuster konnten keine Informationen zum Inhaltsstoffspektrum gewonnen werden.

Zum Anderen wird in dem auf den Zulauf normierten Permeatextrakt in Abbildung Abbildung 5.7-8 c erkennbar, dass die im Zulaufextrakt enthaltenen Stoffe weitestgehend durch Elimination entfernt wurden, wobei, anders als bei der PEG-Entstehung, keine neuen, im negativen ionisierte Metaboliten mit größerer Empfindlichkeit entstanden.

Um die Aussagen zu den FIA/MS-Daten, die immer kritischer zu bewerten sind, als wenn für die qualitative ebenso wie für die quantitative Analyse LC/MS eingesetzt wurde, wurde dann mittels der LC/MS-Methode versucht, stärker abgesicherte Ergebnisse zu Qualität wie Quantität der eliminierten Stoffe zu erhalten.

5.7.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.7-9 werden das APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramm (TIC; unten) und ausgewählte Massenspuren des Zulaufs zur labortechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt, wohingegen in Abbildung 5.7-10 TIC (unten) ausgewählte Massenspuren des Permeats dargestellt sind. Bei dem Probenmaterial handelte es sich um die zuvor bereits mittels FIA/MS untersuchten und in Abbildung 5.7-3 bzw. Abbildung 5.7-4 vorgestellten Proben. Im RIC des Zulaufs und des Permeats ergibt die LC-Trennung nur wenig strukturiert Ionenstromchromatogramme, wie man dies aus Proben

von Kläranlagenzuläufen und -abläufen her kennt. Dabei besitzt der RIC des Zulaufs eine um den Faktor 20 größere Intensität als der RIC des Permeates. Da gleiche Abwassermengen angereichert und gleiche Extraktvolumina für die Untersuchung eingesetzt worden waren, lassen sich so Eliminationsraten für die positiv ionisierbaren, polaren Abwasserinhaltsstoffe abschätzen.

Benutzt man bei der LC-Trennung die vielfältigen Möglichkeiten, die eine MS-Detektion bietet und führt mit dem Permeatextrakt eine Massenspuranalyse auf die bereits im FIA/MS-Spektrum des Zulaufs stark auffälligen Massen bzw. ihrer Δ m/z 14, 28 und 44 homologen Verbindungen mit m/z 512, 516, 517, 526, 528, 542 und 550 durch (vgl. Abbildung 5.7-9 a-h), so erkennt man unmittelbar, dass sich hinter dem "wenig strukturierten Chromatogramm des TIC's" des Zulaufs definierte Stoffe vom Typ der AEO verbergen. Durch FIA/MS/MS konnte diese Zuordnung zu den nichtionischen Tensiden vom Alkylethoxylat-Typ (AEO) mit Ausnahme des Stoffes mit m/z 517 bestätigt werden.





Die Verwendung der LC-Trennung und Einsatz der Massenspuranalyse auf die bereits im FIA/MS-Spektrum des Permeats stark ausgeprägten Ionen des Polyethylenglykols (PEG) mit m/z 520 und ihrer Homologen (256, 300, 344, 388, 432, 476) bzw. auf die um Δ m/z 14 zu den im Zulauf beobachteten, nunmehr aber veränderten Ionen mit m/z 526,

530, 540, 556 und 564 (vgl. Abbildung 5.7-10 a-h), führt zu der Erkenntnis, dass sich neben dem Hauptmetaboliten "PEG" während des Behandlungsprozesses aus den AEO ebenso definierte Stoffe vom Typ der Alkylethercarboxylate (AEC) gebildet hatten. Während es bei der auf biochemischem Wege verlaufenden Bildung der AECs aus den entsprechenden AEO-Vorläuferverbindungen zu einer Zunahme der Molmasse um $\Delta m/z$ 14 kommt (512 \rightarrow 526, 516 \rightarrow 530, 526 \rightarrow 540, 542 \rightarrow 556), nimmt die Molmasse bei der biochemischen Spaltung der Alkylethoxylate in Alkohole und Polyether (PEG) ab.

FIA/MS/MS bestätigte einerseits die Identifikation der PEG, sowie der Alkylethercarboxylate (AEC). Einzig der Stoff mit m/z 517, der nicht identifiziert werden konnte, wird im Permeat im Originalzustand mit einer Restkonzentration von > 60 % bestätigt. Die AEO waren weitgehend biochemisch verändert worden, wie dies bereits in der Literatur beschrieben wurde (Schröder, J. Chromatogr. A, <u>926</u> (2001) 127-150).



Abbildung 5.7-10: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-7 b gezeigt: RIC und Massenspuren auf PEG-Homologengemisch (m/z 520) sowie auf AEC-Homologe (m/z 526, 530, 540, 556 und 564)

[min]

5.7.6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-Ionisierungsmodus

Die Konzentrationen negativ ionisierbarer Stoffe im Zulauf und Permeat der labortechnischen Membranbelebungsanlage, die nach LC/MS im negativen APCI-Modus (APCI-LC/MS(-)) detektiert werden konnten, waren relativ gering und die Ergebnisse wenig informativ, d.h., es konnten keine Homologenmuster, wie man sie z.B. bei Polyetherverbindungen (Δ m/z 44) oder Alkylverbindungen unterschiedlicher Alkylkettenlänge (Δ m/z 14) beobachtet, erkannt werden. Deshalb wurden für die APCI-LC/MS(-)-Untersuchung die in den FIA/MS(-)-Spektrum des Zulaufs (Abbildung 5.7-7a) mit besonderer Intensität erkennbaren Ionen als zu verfolgende Zielkomponenten ausgewählt, wie in der Massenspuranalyse des Zulaufs (Abbildung 5.7-11 a-h) und Permeats (Abbildung 5.7-12 a-h) gezeigt.

Die Konzentrationen der negativ ionisierbaren Stoffe waren zuvor bereits im Zulaufextrakt sehr gering, die darin enthaltenen so ionisierbaren Stoffe konnten weitgehend (s.u.) eliminiert werden und, anders als im positiv ionisierten Extrakt, hatten sich durch biochemischen Umbau der im Zulauf vorhandenen Stoffe im MBR-Prozess keine nennenswerten Mengen neuer, negativ ionisierbarer Stoffe gebildet. Vielmehr waren, sofern keine Mineralisation stattgefunden hatte, die neu entstandenen Stoffe entweder negativ nicht ionisierbar oder bei der SPE-Anreicherung nicht miterfasst worden. Die Gesamtkonzentration der negativ erfassbaren Stoffe war im MBR-Prozess um ca. 60 % reduziert worden.









Abbildung 5.7-12: APCI-LC/MS(-) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-8 b gezeigt: (h) Totalionenstromchromatogramm (RIC) und (a-g) Massenspuren wie in Abbildung 5.7-11

5.7.6.5 Resümee

Die Abwässer enthielten sowohl in dem hier gezeigten Probenmaterial als auch in den anderen untersuchten Zuläufen bereits vor der Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren neben wenigen flüchtigen Inhaltsstoffen überwiegend polare Stoffe vom Typ der Alkylethoxylate. Dieses waren Hilfsstoffe, die bei den in der Fabrik durchgeführten Arbeitsvorgängen als Netzmittel und Emulgatoren eingesetzt worden waren, jedoch keine Reaktionsprodukte - Produkte und Nebenprodukte - dieser Arbeiten bzw. aus evtl. Synthesen. Nur wenige der in den Abwässern - Zulauf und verstärkt auch noch im Permeat - nachgewiesenen Verbindungen waren mittels GC/MS handhabbar, d.h., konnten als unpolare Stoffe detektiert werden. Wenig hilfreich waren die in der NIST-Bibliothek vorhandenen Referenzspektren, so dass nur wenige Stoffe identifiziert werden konnten.

Die mittels FIA/MS und LC/MS durchgeführten Untersuchungen jedoch erfassten den weitaus größeren Anteil der Abwasserinhaltsstoffe. Wie beschrieben, erfolgte mit Hilfe von Vergleichssubstanzen oder der selbsterstellten Produktionionenbibliothek die Identifikation der in den Zulauf anthropogen eingetragenen Stoffe bzw. der im Permeat verbliebenen anthropogen oder der neu entstandenen Abbauprodukte (Metaboliten) durch MS/MS im FIA oder LC-Betrieb.

Während der Zulauf zur MBR-Anlage unter positiver Ionisierung durch komplexe Mischungen oberflächenaktiver Verbindungen vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) dominiert wurde, erfasste man im Permeat unter positiver Ionisierung beim gezielten LC/MS-Massenspur-Screening (+ Δ m/z 14) auf biochemische Abbauprodukte (Metaboliten) der AEO-Verbindungen deren in terminaler Polyetherposition carboxylierten Analoga bzw. die ebenfalls als Metaboliten auftretenden Polyethylenglykolether (PEG) unterschiedlicher Kettenlängen [62]. D.h., unter den MBR-Bedingungen kam es zu zwei gravierenden Veränderung der AEO-Moleküle, aus R-O-CH₂-CH₂-OH in Abbildung 5.7-9 a-b,d-g entstanden R-O-CH₂-COOH- Abbildung 5.7-10 c-g bzw. R-O-H (nicht erfasst) und H-(O-CH₂-CH₂)_x-OH-Verbindungen Abbildung 5.7-10 b. Dabei wurden die daraus resultierenden Verbindungen sehr viel polarer und unter den eingesetzten chromatographischen Bedingungen auch sehr viel schlechter retardierbar, d.h., zu kürzeren Retentionszeiten hin verschoben, wenn nicht gar unretardiert eluiert. Die ursprünglich im Zulauf nachgewiesenen Stoffe dagegen ließen sich im Permeat nur noch in sehr geringer Konzentration nachweisen.

Die APCI-LC/MS(+)-Gesamtionenstrom-intensität nahm während der MBR-Behandlung um den Faktor 7 ab.

Die negativ ionisierbaren Stoffe im Zulauf der Anlage (Abbildung 5.7-11 a-g) zeigten im LC/MS-Massenspur-Screening, dass sie im Permeat (Abbildung 5.7-12 a-g) so gut wie nicht mehr vorhanden waren. Die im Permeat verbliebenen Stoffe waren sehr viel polarer geworden, als bei den positiv ionisierbaren Stoffen beobachtbar war. Obwohl keine der bereits in der Totzeit des LC-Laufes eluierenden Verbindungen identifiziert werden konnten, kann hier überwiegend mit geladenen Molekülen gerechnet werden.

Die APCI-LC/MS(-)-Gesamtionenstromintensität nahm im Gegensatz zu den positiv ionisierbaren Stoffen während des Membranbelebungsverfahrens um einen Faktor von ca. 2,6 ab.

Betrachtete man in einer halbquantitativen Abschätzung die Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Permeat nach der MBR-Behandlung, so konnte von einer weitestgehenden Elimination so erfassbarer Einzelstoffe ausgegangen werden. Nichts desto trotz waren aber im Permeat die positiv ionisierbaren Polyethylenglykol-Homologen (PEG) neben den Alkylethercarboxylaten (AEC) und deren mit geringer Konzentration verbliebenen Vorläuferverbindungen durch Massenspuranalyse gut (m/z 432 sowie 526, 530, 540, 556 und 564 $\pm \Delta$ m/z 44) bzw. immer noch gut bestimmbar (m/z 512, 516, 517, 526, 528, 542 und 550 $\pm \Delta$ m/z 44).

Wegen der weitestgehenden Elimination im Abwasser vorkommender Stoffe bereiteten die in den Permeaten noch in geringer Konzentration neben den PEG, AEC und verbliebenen AEO nachweisbaren Stoffe ein nicht unerhebliches Problem bei ihrer Identifikation. Zum Einen sind kommerziell keine Standards bzw. Produktionen-Vergleichsspektren verfügbar, zum Anderen handelt es sich hierbei um stark polare, vielleicht sogar ionische Stoffe, die zuvor durch Metabolisierung entstanden waren und beinahe unretardiert die LC-Säulen passierten. Diese wären nur durch aufwändige Interpretation der Produktionenspektren identifizierbar, falls denn überhaupt Methoden zur chromatographischen Auftrennung zur Verfügung stünden. Diese Vorgehensweise würde den Rahmen dieses Vorhabens jedoch sprengen. Orientierende Untersuchungen, mittels ionenaustauschender Säulen eine Trennung zu erreichen, waren bedingt erfolgreich. Anionenaustauscher vermögen diese Stoffe teilweise zu trennen, so dass sie anschließend mittels MS detektiert werden können.

Die Forderung nach flüchtigen Reagenzien ist nicht immer erfüllbar - Phosphatpuffer scheiden aus - um Clusterion-Bildung bei der Ionisierung zu vermeiden, was die Spektren noch komplexer gestalten würde.

5.8 Abwasser T 1

5.8.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser stammt aus einem Textilveredelungsbetrieb, in dem vor allem Wolle und in geringerem Umfang Baumwolle vorwiegend zu Tuchware verarbeitet werden. Die Tücher werden im Zuge der weiteren Verarbeitung gefärbt, bedruckt und/oder mit bestimmten Eigenschaften wie z.B. Imprägnierung oder Knitterfreiheit ausgestattet. Bei den verschiedenen Veredelungsschritten fallen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Konzentrationen sehr unterschiedliche Abwasserteilströme an. Der Abwasserteilstrom aus der Färberei beispielsweise ist stark mit Farbstoffen belastet, während die Abwässer der Wäscherei hauptsächlich Tenside und Schmutzstoffe enthalten. Daneben finden sich u.a. Abwasserteilströme, wie z.B. Spülwässer, die nur schwach verfärbt bzw. schwach mit Tensiden belastet sind.

Die schwachbelasteten Abwässer werden der betriebsinternen Prozesswasseraufbereitung, bestehend aus den Aufbereitungsstufen Sandfiltration, Aktivkohleadsorption und Umkehrosmose, zugeführt. Die hierbei anfallenden Konzentrate sowie die übrigen Abwässer werden zunächst in einem Misch- und Ausgleichsbecken gestapelt. Im Anschluss an die Vergleichmäßigung wird das Abwasser bedarfsweise neutralisiert, in die Kanalisation eingeleitet und in einer kommunalen Kläranlage mitbehandelt. Das Abwasseraufkommen liegt ca. bei 600 m³/d.

Das im Rahmen des Forschungsvorhabens eingesetzte Abwasser wurde, sowohl für die labor- als auch die halbtechnische Untersuchungsphase, dem Misch- und Ausgleichsbecken vor der Neutralisation entnommen.

5.8.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der mittels konventioneller Abwasseranalytik während der labor- und der halbtechnischen Betriebsphasen ermittelten Ergebnisse des Abwassers T1 zeigt Tabelle 5.8-1 und Tabelle 5.8-2.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	228	3.980	1.570	1.030	3.725	37
CSB _f [mg/L]	83	3.760	1.406	911	3.480	35
BSB₅ [mg/L]	134	783	320	274	400	10
TOC [mg/L]	69	1.100	354	255	825	32
DOC [mg/L]	150	950	319	230	645	9
N _{ges,h} [mg/L]	18	87	60	59	83	29
NH ₄ -N [mg/L]	0,2	72,0	28,1	28,3	39,0	30
P _{ges,h} [mg/L]	3,2	9,2	5,5	4,8	8,2	15
PO ₄ -P [mg/L]	0,76	2,33	1,48	1,56	1,91	11
AFS [mg/L]	4	662	179	123	372	19
рН [-]	7,4	8,9				10

Tabelle 5.8-1:Zusammenstellung der Ergebnisse der Abwasseranalysen für das
Abwasser T1- Labortechnische Anlage

Tabelle 5.8-2:Zusammenstellung der Ergebnisse der Abwasseranalysen für das
Abwasser T1- Halbtechnische Anlage

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	144	4.010	837	775	1.050	94
CSB _f [mg/L]	88	3.570	697	660	900	93
BSB₅ [mg/L]	112	192	155	147	191	9
TOC [mg/L]	30	1.840	242	190	360	58
DOC [mg/L]	24	420	186	170	285	58
N _{ges,h} [mg/L]	6	324	50	42	59	35
NH ₄ -N [mg/L]	0,7	31,0	17,0	17,0	24,4	38
P _{ges,h} [mg/L]	2,1	69,2	5,1	3,3	4,6	38
PO ₄ -P [mg/L]	0,12	2,31	1,16	1,16	1,97	25
AFS [mg/L]	7,0	2.040	138	85,5	137	70
рН [-]	7,8	9,7				69

Die qualitative wie die quantitative Zusammensetzung des Abwassers im Misch- und Ausgleichsbecken wies erhebliche Schwankungen auf. Entsprechend konnten diese sowohl in den Abwasserchargen der labortechnischen Betriebsphase als auch in den 24-h-Mischproben der halbtechnischen Betriebsphase beobachtet werden. Dieses betraf vor allem die Verschmutzung mit organischen Inhaltsstoffen. Die Belastungen mittels CSB quantifizierbarer Stoffe bewegten sich in Bereichen von < 300 mg/L (Charge 1) bis > 3.900 mg/L (Charge 8) für die labortechnische bzw. < 200 mg/L bis > 4.000 mg/L für die halbtechnische Behandlungsphase.

Die Nährstoffverhältnisse im Rohabwasser, bezogen auf die Mittelwerte von CSB:N:P = 290:11:1 (labortechnisch) bzw. 170:10:1 (halbtechnisch), zeigten einen leichten Stickstoff- und Phosphormangel und erfordern ggf. eine externe Nährstoffdosierung. Ein CSB:BSB₅-Verhältnis von jeweils ca. 5 lässt auf eine schlechte bzw. langsame biologische Abbaubarkeit schließen.

Der Vergleich der Ergebnisse der Beprobungen aus der labortechnischen und der halbtechnischen Betriebsphase lässt erkennen, dass die als 24-h-MP gemessenen Konzentrationen im Misch- und Ausgleichsbecken i.M. deutlich unter (bis zu 40%) denen während der labortechnischen Untersuchungen gemessenen Konzentrationen lagen. Zurückzuführen war dieses auf den Stichprobencharakter der zumeist tagsüber, bei produktionsbedingt höheren Abwasserkonzentrationen dem Misch- und Ausgleichsbekken entnommenen Abwasserchargen für den labortechnischen Betrieb.

Dem gegenüber standen jedoch ungünstigere Bedingungen für den Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage. Während die labortechnische Anlage über den jeweiligen Zeitraum von 1 bis 3 Wochen mit Abwasser von annähernd konstanter Zusammensetzung beschickt wurde, wurden sämtliche Schwankungen der Abwasserzusammensetzung im Misch- und Ausgleichsbecken direkt als Zulauf an die halbtechnische Anlage weitergereicht. Diese hatte dann entsprechend Abwässer mit größerer qualitativer und quantitativer Schwankungsbreite zu behandeln.

5.8.3 Betriebsübersicht

5.8.3.1 Labortechnische Anlage

In einem 4-monatigen Behandlungszeitraum wurden 9 Abwasserchargen mit einer Gesamtmenge von ca. 22 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt.

Abbildung 5.8-1 zeigt die Übersicht über den gesamten Betriebszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend einstufig aerob ohne Zugabe von Nährstoffen bzw. Hilfsstoffen zur pH-Regulierung betrieben. Während einer ca. 1-monatigen Einfahrphase wurde die Anlage mit einem Gemisch aus kommunalem und industriellem Abwasser beschickt. Im Anschluss erfolgte die Beschickung ausschließlich mit Industrieabwasser.

Die täglichen Zulaufmengen an industriellem Abwasser wurden in einem Bereich von 150 bis 350 L variiert, um so den Einfluss unterschiedlicher hydraulischer und frachtebezogener Belastungen ermitteln zu können.

Darüber hinaus werden in Abbildung 5.8-1 die während der Behandlung aufgetretenen Betriebsstörungen (Störung des Anlagenzulaufs bzw. Unterversorgung der Biomasse mit Sauerstoff) dargestellt. Die Störungen bei der Beschickung der Anlagen waren vornehmlich auf fehlende Abwasservorlagen zurückzuführen. Die Unterversorgung mit Sauerstoff war vor allem auf die gedrosselte Luftzufuhr aufgrund erheblicher Schaumbildung im belüfteten Reaktorbereich zurückzuführen. Hierbei musste die Belüftung auf ein Minimum reduziert werden, so dass phasenweise eine Unterversorgung mit Sauerstoff im aeroben Reaktorbereich eintrat. Mechanische Zerstörungsmechanismen sowie die Zugabe von schaumvermindernden Chemikalien (Entschäumer) zeigten entweder unzureichende oder nur kurzfristige Wirkungen.



Abbildung 5.8-1: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

5.8.3.2 Halbtechnische Anlage

Abbildung 5.8-2 gibt eine Übersicht zum gesamten Betriebsverlauf der halbtechnischen Anlage.

Über eine, 8-monatigen Versuchszeitraum wurden in der halbtechnischen Anlage ca. 1.200 m³ Abwasser behandelt. Der Anlagendurchsatz pro Tag wurde hierbei im Bereich von 5 bis 10 m³ variiert.

Von Ende August 02 bis Mitte Dezember 02 wurde die Anlage als einstufige, aerobe

Stufe betrieben. Ab Januar 03 erfolgte durch die Installation einer Trennwand im Reaktor ein zweistufiger Betrieb mit vorgeschalteter Denitrifikations- und nachgeschalteter Nitrifikationsstufe. Die Anlage wurde von Versuchsbeginn an ausschließlich mit Textilabwasser aus dem Misch- und Ausgleichsbecken versorgt. Zum Animpfen der Anlage wurde neben kommunalem Belebtschlamm aus der ARA Aachen Soers der bereits adaptierte Schlamm aus der labortechnischen Versuchsanlage verwendet.



Abbildung 5.8-2: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen)

Während der gesamten Betriebsphase konnte ein weitgehend störungsfreier Betrieb realisiert werden. Vereinzelte Störungen der Anlagenbeschickung waren auf Ausfälle der Zulaufpumpe, Verstopfungen der Zulaufleitung durch Textilfasern oder das Einfrieren der Zulaufleitung zurückzuführen. In diesen Fällen schaltete die Anlage automatisch auf Kreislaufbetrieb.

Die ca. 1-monatige Betriebsunterbrechung in der Mitte des Versuchsbetriebes war auf die Betriebsferien des Unternehmens, in der kein Abwasser aus der Produktion anfiel, zurückzuführen. Die Zeit wurde zum Umbau der Anlage auf die zweistufige Reaktorverschaltung zur gezielten Stickstoffelimination genutzt.

5.8.4 Betriebsergebnisse

5.8.4.1 Labortechnische Anlage

5.8.4.1.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In Tabelle 5.8-3 sind die während der Betriebszeit analysierten Standardparameter zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Nährstoffabbau im Permeat der labortechnischen Anlage dargestellt.

Tabelle 5.8-3:Zusammenstellung der Ergebnisse der konventionellen Abwasserpa-
rameter aus der Beprobung des T1-Permeats aus der labortechni-
schen Behandlungsphase (einstufig aerobe Versuchsphase)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	18	960	201	183	235	59
DOC [mg/L]	10	170	60	57	70	22
N _{ges} [mg/L]	34	128	63	62	71	11
NH₄-N [mg/L]	0,1	78,0	9,4	1,0	33,0	19
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	39	5,5	0,1	14,4	21
P _{ges} [mg/L]	3,8	8,5				2
PO ₄ -P [mg/L]	1,25	6,87	3,14	2,79	4,44	21

Die Reinigungsleistung, gemessen an der CSB-Elimination, war für den gesamten Versuchsbetrieb weitgehend stabil. Bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 20 bis 30 h konnte eine Verminderung der CSB-verursachenden Verbindungen zwischen 80 und 90 % erreicht werden. Unter Gewährleistung eines ausreichenden Sauerstoffangebots konnte weiterhin eine vollständige Nitrifikation der zufließenden Stickstoffverbindungen mit Ammoniumstickstoffwerten < 1 mg/L im Permeat erzielt werden. Höhere Ablaufwerte wurden nur in Folge einer Störung der Sauerstoffzufuhr registriert.


Abbildung 5.8-3: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf von Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Elimination)

Die Anlage wurde während der Versuchsbetriebes gemäß Abbildung 5.8-3 bei Biomassekonzentrationen von 5 bis 9 g/L bei Betrieb des Niederdruckmoduls bzw. bei 2 bis 8 g/L bei Betrieb des Crossflow-Moduls betrieben. Die erzielte Schlammbelastung lag entsprechend bei 0,1 bis 0,2 kg CSB/(kg TS * d) in der Betriebszeit mit dem Niederdruckmodul bzw. zwischen 0,3 und 0,6 kg CSB/(kg TS * d) in der Betriebszeit mit dem Crossflow-Modul.

Ein signifikanter Einfluss der eingesetzten Trenngrenze (< 0,1 µm für das Zenon-Modul bzw. 100 kD für das Berghof-Modul) auf die Permeatqualität konnte nicht festgestellt werden.

5.8.4.1.2 Betrieb der Membranstufe

Beide eingesetzten Module wurden mit für industrielles Abwasser relativ hohen, jedoch für die kommunale Abwasserreinigung üblichen, Flüssen betrieben. So wurde gem. Abbildung 5.8-4 das getauchte System mit Flüssen von 15 bis 20, das externe Rohrmodul mit Flüssen bis 80 L/(m²*h) beaufschlagt.



Abbildung 5.8-4: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (Permeabilität, spezifischer Fluss und CSB-Eliminationsrate)

Die relativ hohe und über lange Betriebszeiträume stabile Permeabilität beider Module deutet auf eine gute Filtrierbarkeit des Belebtschlamm-Abwasser-Gemisches hin.

5.8.4.2 Halbtechnische Anlage

5.8.4.2.1 Reinigungsleistung beurteilt anhand konventioneller Abwasserparameter

In in den folgenden Tabellen sind die während der Betriebszeit der halbtechnischen Anlage im Permeat analysierten Standardparameter zur Bestimmung des Nährstoffabbaus dargestellt. Getrennt voneinander aufgeführt sind hierbei die einstufig, aerobe Betriebsphase (Tabelle 5.8-4) sowie die zweistufige Betriebsphase zur gezielten Stickstoffelimination (Tabelle 5.8-5).

Tabelle 5.8-4:Zusammenstellung der Ergebnisse der Permeatuntersuchungen aus
der halbtechnischen Betriebsphase mit T1-Abwasser (einstufig, aero-
be Betriebsphase)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	15	238	73	67	85	40
DOC [mg/L]	14	67	32	22	61	17

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
N _{ges} [mg/L]	18	45	34	37	44	11
NH ₄ -N [mg/L]	0,1	12,0	1,4	0,1	2,1	13
NO ₃ -N [mg/L]	0,01	0,4	0,1	0,05	0,2	14
P _{ges} [mg/L]	1,5	3,1	2,0	2,0	2,5	12
PO ₄ -P [mg/L]	0,68	2,27	1,33	1,23	1,75	10

Tabelle 5.8-5:Zusammenstellung der Ergebnisse der Permeatuntersuchungen aus
der halbtechnischen Betriebsphase mit T1-Abwasser (zweistufige Be-
triebsphase zur N-Elimination)

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	44	343	120	93	220	59
DOC [mg/L]	12	180	50	42	79	42
N _{ges} [mg/L]	5	46	16	11	29	23
NH ₄ -N [mg/L]	0,1	20,0	4,9	1,7	14,8	31
NO ₃ -N [mg/L]	0,01	3,7	0,3	0,1	0,4	25
P _{ges} [mg/L]	0,6	3,0	1,7	1,6	2,6	26
PO ₄ -P [mg/L]	0,12	1,45	1,01	1,06	1,40	19

Während der einstufig aeroben Betriebsphase wurde die Anlage bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 12 bis 25 h betrieben. Hierbei wurden stets Eliminationsraten der CSB-verursachenden Stoffe > 90 % bei Ablaufwerten < 100 mg/L CSB bestimmt (s. Abbildung 5.8-5). Daneben wurde bei stabilem Betrieb der Versuchsanlage eine vollständige Nitrifikation der zufließenden Stickstoffverbindungen zu Nitratstickstoff gemessen. Die Ablaufwerte lagen dann üblicherweise bei < 0,5 mg/L. Entsprechend war eine Hemmung der Nitrifikation durch spezifische Abwasserinhaltstoffe im betrachteten Versuchszeitraum auszuschließen.

Nach dem Umbau der Versuchsanlage zur gezielten Stickstoffelimination wurden die mittleren Abwasserverweilzeiten weiter reduziert, um die Leistungsgrenze des Reinigungsprozesses zu ermitteln. Durch Steigerung der Flussleistung und Erhöhung der Filtrationsfläche konnten so in diesem Versuchsabschnitt mittlere Abwasserverweilzeiten von weniger als 8 h realisiert werden (s. Abbildung 5.8-5). Durch die umbaubedingte gleichmäßige Aufteilung der Reaktionsräume ($V_N : V_{DN} = 1 : 1$) wurde die mittlere Abwasserverweilzeit im aeroben Bereich entsprechend sogar auf bis zu 4 h reduziert. Wie aus Abbildung 5.8-5 deutlich zu erkennen ist, sank die erreichte CSB-Eliminationsrate auf 80 bis 90 %. Bei Steigerung des Anlagendurchsatzes bzw. Verminderung der mittleren Abwasserverweilzeit unter 9 h sank die erzielbare Eliminationsrate bereits auf < 80 %. Parallel zur Abnahme der Eliminationsrate wurde der Reinigungsprozess bzw. Anlagenbetrieb störungsanfälliger. Zu erwähnen sind hierbei z.B. Schwierigkeiten beim Sauerstoffeintrag, was vermutlich auf eine Anreicherung oberflächenaktiver Substanzen im Bioreaktor, die den Sauerstoffübergang in das Belebtschlamm-Abwasser-Gemisch behinderten, zurückzuführen waren.



Abbildung 5.8-5: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf der CSB-Konzentration im Permeat, zu CSB-Eliminationsraten und zur mittleren Abwasserverweilzeit)

Neben den genannten Ursachen ist auch eine Veränderung der Abwasserzusammensetzung als Ursache für den Rückgang der Eliminationsleistung bzw. das störanfälligere Betriebsverhalten der Anlage in Betracht zu ziehen.

Die Stickstoffeliminationsrate konnte durch die zweistufige Betriebsführung phasenweise auf > 80 % (i.M. ca. 70 %) gesteigert werden. Als Ursachen für die nicht vollständige Stickstoffelimination wurde dabei eine unvollständige Nitrifiaktion in Folge einer unzureichenden Sauerstoffversorgung sowie eine unvollständige Denitrifikation, vermutlich in Folge einer Sauerstoffüberversorgung im Bereich der Denitrifikationsstufe, beobachtet. Während der Betriebszeit konnte die Anlage bei Biomassenkonzentration zwischen 5 und 20 g/L stabil betrieben werden. Gute Permeatqualitäten konnten entsprechend bei Schlammbelastungen in einem Bereich von 0,05 bis 0,2 kg CSB/(kg TS*d) bzw. Raumbelastungen bis zu 2 kg CSB/ (m^{3*}d) erzielt werden.

5.8.4.2.2 Betrieb der Membranstufe

In der ersten Versuchsphase (einstufig aerob) wurde ein Rohrmodul (Berghof P19, 2 m²) mit einem spezifischen Fluss von 50 bis 125 L/ (m²*h) betrieben. Die gewünschte hydraulische Leistung wurde dabei durch Einstellung des notwendigen Transmembrandrucks erzielt. Die Entwicklung der Permeabilität zeigte während der knapp 4-monatigen Phase einen relativ geringen, gleichmäßigen Verlust von anfänglichen 80 auf 30 L/(m²*h*bar). Eine chemische Reinigung wurde erst bei der Außerbetriebnahme der Membranstufe in den Betriebsferien durchgeführt.



Abbildung 5.8-6: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf von spezifischem Fluss, Permeabilität und CSB-Elimination)

Probleme ergaben sich jedoch mehrfach aufgrund von Textilfasern im Zulauf der Anlage. Diese führten mehrfach zu Verblockungen am Moduleintritt und konnten nur aufwändig manuell entfernt werden. Durch eine Verbesserung der Zulaufsiebung konnten diese Betriebsstörungen im weiteren Verlauf vermieden werden.

In der zweistufigen Betriebsphase nahm die Leistung Membranmoduls ausgehend von einem Fluss von ca. 100 L/ ($m^{2*}h$) rasch ab. Als Ursache sind Störungen des biologi-

schen Reinigungsprozesses zu vermuten (vgl. Kap. 5.8.4.2.1), die zu einer vermehrten Foulingbildung auf den Membranen führten. Um die Anlagendurchsätze weiter erhöhen zu können wurde das Modul erfolgreich chemisch gereinigt und zusätzlich wurde ein weiteres Modul (Berghof P19) installiert. In der Folge konnte die Membranstufe bei stabiler biologischer Reinigungsleistung störungsfrei bei spezifischen Flüssen von 80 bis 90 L/ (m²*h) betrieben werden.

5.8.4.2.3 Sonstige Betriebserkenntnisse

• Schaumbildung

In Abhängigkeit von der Abwasserzusammensetzung wurde phasenweise eine sehr starke Schaumbildung im belüfteten Bereich des Bioreaktors beobachtet. Als Ursache sind oberflächenaktive Substanzen, die z.B. in Spülschritten eingesetzt werden, zu nennen.

Um ein Überschäumen der Reaktoren und einen damit verbundenen unkontrollierten Schlammaustrag zu vermeiden, wurde der Schaum u.a. von oben besprüht und dadurch niedergedrückt. Der Einsatz von Entschäumern sollte weitgehend vermieden werden. Reichte die mechanische Schaumzerstörung nicht aus, musste die Belüftungsrate reduziert werden, um die Schaumbildung zu vermindern, was phasenweise zu einer Unterversorgung der Biomasse mit Sauerstoff führte (vgl. Abbildung 5.8-2).

Bei Gestaltung einer technischen Anlage ist die vermehrte Neigung zur Schaumbildung in jedem Falle zu berücksichtigen.

• Sauerstoffeintrag

Selbst bei hohen Belüftungsraten konnte phasenweise keine ausreichende Sauerstoffversorgung der Biomasse gewährleistet werden, da dieser durch oberflächenaktive Substanzen im Abwasser behindert wurde.

Für die Auslegung bzw. technische Gestaltung des Sauerstoffeintrag bei einer technischen Anlage ist dieses unbedingt zu beachten.

• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde in einer Stichprobe bzgl. der Daphnienund der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.8-6 dargestellt, eine Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt.

Tabelle 5.8-6: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser T1

Daphniente	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [G _L]		
Zulauf Ablauf		Zulauf	Ablauf	
60 30		80	2	

• Färbung

Für die Abwässer des untersuchten Betriebes konnte generell eine erhebliche Reduzierung der Färbung erzielt werden. Hierbei konnten die nach Anhang 38 der Abwasserverordnung geltenden Grenzwerte für die direkte Einleitung zum größten Teil unterschritten werden (vgl. Abbildung 5.8-7).



Abbildung 5.8-7: Färbung anhand des spektralen Adsorptionskoeffizienten (SAK) bei Wellenlängen von 436 nm, 525 nm und 620 nm gemessen im Zu- und Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage

• Beurteilung der Tensidelimination anhand der Summenparameter BiAS und MBAS Das behandelte Textilabwasser enthielt erhebliche Konzentrationen oberflächenaktiver Substanzen. Vor allem die mit Hilfe des Parameters BiAS (Bismut-aktive Substanzen) erfassbaren nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen ließen sich dabei in höheren Konzentrationen von bis zu 20 mg/L für Homologengemisch eines einzelnen Tensidtyps in den unbehandelten Abwässern nachweisen. Die mit Hilfe dieser Bestimmung erfassbaren Stoffe unterlagen im Zuge der Behandlung z.T. einem Primärabbau bzw. konnten weitgehend aus dem Abwasser entfernt werden, so dass die mittels BiAS-Bestimmung untersuchten Abläufe stets Gehalte nichtionischer Tenside < 3 mg/L aufwiesen (vgl. Abbildung 5.8-8). Fallweise Ablaufwerte in der Größenordnung der korrespondierenden Zulaufwerte gemessen. Dieses ist vermutlich auf Betriebsstörungen mit einer Unterversorgung der Biomasse mit Sauerstoff zurückzuführen

Die Verminderungen bzgl. des Parameters MBAS (Methylenblauaktive Substanzen) fielen mit 10 bis 80 % erheblich geringer aus. Hier lagen jedoch bereits die maximal gemessenen Zulaufkonzentrationen unterhalb von 3 mg/L, so dass im Permeat stets Konzentrationen < 1mg/L gemessen wurden.

Inwieweit sich dahinter anionische Tenside verbargen, kann in solchen Fällen nur abgeschätzt werden. Interferenzen bzw. Nichterfassung, wie dies in der Literatur gezeigt werden konnte, können nicht ausgeschlossen werden.



Abbildung 5.8-8: gemessene MBAS und BiAS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage (T1-Abwasser)

5.8.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.8-7 bewerten. Demzufolge ist es möglich, bzgl. der Reinigungsleistung die geforderten Werte des Anhangs 38 der AbwV (soweit untersucht) im Permeat einzuhalten. Toxizitätsuntersuchungen wurden im Rahmen der Untersuchungen abweichend vom Anhang 38 an Daphnien und Leuchtbakterien durchgeführt.

Bei störungsfreiem Betrieb. der Membranstufe sind weder für das getauchte System noch für das Crossflow System mit erheblichen Leistungseinbußen gegenüber kommunalen Anwendungen zu rechnen.

	Bewertung	Bemerkung				
Reinigungsleistung nach Anhang 38 AbwV						
Kohlenstoff (gem. als CSB)	+	bei mittleren aeroben Abwasserverweilzeiten > 4 h				
Ammonium-Stickstoff	+	bei Betriebsweise mit DN/N				
Stickstoff, gesamt	+	bei Betriebsweise mit DN/N				
Phosphor						
Toxizität [G _F]		nicht gemessen, [G_D / G_L] siehe oben				
Färbung	+					
Spektraler Absorptions-						
koeffizient						
Betrieb der Membranstufe						
getauchte Systeme	+	nur anhand der labortechnische Untersuchungen				
Crossflow-Systeme + labor- un		labor- und halbtechnische Anlage				

Tabelle 5.8-7:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers T1

+: Anforderungen nach Anhang 38 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen

-: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Sowohl bzgl. der Reinigungsleistung als auch des Betriebs der Membranstufe ist ein sinnvoller Einsatz der Membrantechnik möglich.

5.8.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Analytik bei der Behandlung von Textilabwässern

Neben Abwässern aus der Chemischen Industrie fanden auch substanzspezifische Untersuchungen an Textilabwässern statt, welche in einer labortechnische und/bzw. einer halbtechnischen Membranbelebungsanlage behandelt worden waren. Hierbei handelte es sich um Abwässer aus den Misch- und Ausgleichsbecken einer Tuchfabrik und eines anderen Textilveredlers. Wie bei den Abwässern aus der Chemischen Industrie wurden neben den konventionellen Abwasserparametern analog den Deutschen Einheitsverfahren [27] auch substanzspezifische Analysen mit Abwässern der Zubzw. Abläufe (Permeaten) der Anlagen durchgeführt. Auch hier diente die konventionelle Analytik der aktuellen Verfolgung des Behandlungsergebnisses und der Betriebsoptimierung der Anlagen. Mit Hilfe der substanzspezifischen Untersuchungen sollten persistente Stoffe im Textilabwasser erkannt werden. Aber auch die Erkennung und die Identifikation neuer, sich im Abwasserreinigungsprozess bildender und im Permeat vorhandener persistenter Stoffe waren Ziele der Untersuchungen.

Wie schon bei den Abwässern der Chemischen Industrie, wurden für die substanzspezifische Erfassung der Abwasserinhaltsstoffe sowohl GC/MS im positiven Elektronenstoß-Modus (El(+)) als auch Fließinjektionsanalysen (FIA) und flüssigkeitschromatographische Trennungen (LC), beide gekoppelt mit massen- (MS) und tandemmassenspektrometrischer Detektion (MS/MS), durchgeführt. Diese basierten auf den vielfältigen analytischen Erfahrungen [14, 49, 58, 87], die für diese Analysenart im Zusammenhang mit der Behandlung von Textilabwässern vorlagen.

Eine umfangreiche Auswahl von Stoffen, die bei den eingesetzten Textilveredlungsschritten zum Einsatz kamen, standen zu Vergleichszwecken zur Verfügung. Damit konnte das Spektrum sowohl unpolarer als auch polarer Textilhilfsstoffe, die im Abwasser wiedergefunden werden sollten, im Vorfeld bestimmt werden. Diese Vorgehensweise sollte den Identifikationsprozess für polare, nicht unzersetzt verdampfbare Stoffe wesentlich erleichtern. Darüber hinaus stand dem ISA eine selbsterstellte Spektrenbibliothek mit polaren Stoffen zur Verfügung, die überwiegend Produktionenspektren von Stoffen aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel enthielt.

Obwohl die bei der Textilveredlung zum Einsatz kommenden Hilfsstoffe mit Hilfe der industrieseitig zur Verfügung gestellten Vergleichssubstanzen relativ problemlos identifizierbar sein sollten, gilt dies nicht für die im Behandlungsprozess entstehenden biochemischen Abbauprodukte (Metaboliten). Während bei konventioneller Behandlung von Textilabwässern die Hilfsstoffe mit verminderter Konzentration, aber in unveränder-

292

ter Form wiedergefunden werden können, wird für Membranbelebungsverfahren eine intensivierte biochemische Umsetzung dieser Stoffe bis hin zur vollständigen Mineralisierung erwartet. D.h., durch die Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren sollten die Hilfsstoffe verstärkt entweder mineralisiert werden oder es sollten Metaboliten der im Zulauf identifizierbaren Stoffe entstehen. Somit können hier die Veränderungen sehr viel besser erklärt werden, da die in Frage kommenden Vorläuferverbindungen der Metaboliten bekannt sind. Damit ließe sich auch der Metabolisierungspfad umgesetzter Stoffe sehr viel leichter aufklären.

Bei Abwässern aus dem Textilveredlungsbereich dominieren polare Stoffe das Spektrum der Abwasserinhaltsstoffe, wobei oberflächenaktive, bipolare Stoffe den überwiegenden Teil ausmachen sollten. Ihre Umweltrelevanz haben diese Stoffe dadurch bewiesen, dass sie und insbesondere ihre Metaboliten mit ca. 40 % an der Belastung der Oberflächengewässer der USA mit Mikroschadstoffen beteiligt sind [2].

Zur Erkennung der Relevanz dieser Schadstoffe und ihrer Elimination im MBR-Prozess erfolgte eine intensivere Quantifizierung der oberflächenaktiven Inhaltsstoffe (Tenside) in den Abwässern aus dem Textilveredlungsprozess sowohl mittels substanzspezifischer MS-Bestimmung als auch durch substanzgruppenspezifische photometrische Methoden entsprechend den Deutschen Einheitsverfahren [27] bzw. mittels substanzspezifischer MS-Verfahren [41, 59]. Die Zuverlässlichkeit der heutzutage immer noch eingesetzten substanzgruppenspezifischen photometrischen DEV-Verfahren ließ sich durch Paralleluntersuchungen an den vorliegenden realen Proben sehr gut überprüfen.

5.8.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Zunächst wurde das Spektrum der unpolaren, mittels GC/MS handhabbaren Stoffe im Abwasser mit Hilfe von substanzspezifischer Analysen untersucht. Unmittelbar zu Beginn bereits bestätigte sich die Vermutung, dass der überwiegende Teil der Abwasserinhaltsstoffe aus diesem Industriebereich zu den polaren und stark polaren Verbindungen gehörte, die, wie zuvor beschrieben, mittels GC/MS nicht bestimmbar waren.

Nach Probenvorbereitung wie im Fliessschema in Abbildung 3.5-1 beschrieben, konnten die Extrakte unmittelbar für die GC/MS Analyse eingesetzt werden.

Abbildung 5.8-9 (Hexan-Extrakt) und die Abbildung 5.8-10 (Dichlormethanextrakt; CH₂Cl₂) zeigen jeweils die nicht normierten GC/MS TICs des Zulaufs der halbtechnischen Anlage (oben) und des Permeats (unten).

In Tabelle 5.8-8 werden die mittels NIST-EI-Spektrenbibliothek identifizierten Inhaltsstoffe der Extrakte aus Zulauf- und zugehöriger Permeatprobe aufgelistet.



Abbildung 5.8-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakten - des Zulaufs (oben) und des Permeats (unten) - der mit T 1 Abwasser versorgten halbtechnischen MBR-Anlage



Abbildung 5.8-10: TICs der GC/MS-Analysen zweier Dichlormethanextrakte des Probenmaterials aus Abbildung 5.8-9 Zulauf (oben) und Ablauf (unten)

Tabelle 5.8-8:	Mittels GC/MS nachgewiesene und identifizierte flüchtige Abwasse-
	rinhaltsstoffe

	Hexan	extrakt		Dichlormethanextrakt		
	Zulauf	Permeat		Zulauf		Permeat
RT [min]	Identifizierte Stoffe		RT [min]	Identifizierte Stoffe		Stoffe
-		-	10,15	?		-
-		-	12,13	Dibenzolcarbonsäure- diisooctylester		-
-		-	12,57	?		-
15,41	C ₁₉ -Carbonsäure- methylester	-	15,58	C ₁₉ -Carbonsäure- methylester		-
21,14	Tributylphosphat	Tributylphosphat	21,20	Tributylphosphat		Tributylphosphat
22,94	Acetamid,-N,N- dioctyl-	-	22,99	Acetamid,-N,N-dioctyl		-
27,94	Methyl-butyl- hexadecansäure	-	28,11	Methyl-butyl- hexadecansäure		-
31,27	Octadecansäu- reoctylester	-	31,58	Octadecansäureoctyl- ester		-

Anhand der Proben des Zulaufs zur MBR-Anlage erkennt man auch hier wiederum, dass entsprechend der Auswahl der Extraktionsmittel eine "Vorauswahl" der nachweisbaren Stoffe durch die Wahl des Extraktionsmittels getroffen wurde. Trotz pH 2-Einstellung und damit erzwungener Protonierung ionischer Verbindungen extrahierte das unpolare Hexan die etwas polareren Verbindungen mit Ausnahme des Tributylphosphats nur sehr bedingt. CH₂Cl₂ extrahierte die polaren, unzersetzt verdampfbaren Verbindungen ebenso wie auch das Tributylphosphat (s. Abbildung 5.8-10).

Im Permeat waren diese Stoffe mit Ausnahme des Tributylphosphats weitgehend eliminiert, d.h., Tributylphosphat, welches in großem Umfang als Avivage in Textilveredlungsprozessen Verwendung findet, gehört zu den Stoffen, die nach der Abwasserbehandlung in dieser halbtechnischen MBR-Anlage (HTA) noch in nennenswerten Konzentrationen im Permeat vorhanden waren. Dieses nahmen wir zum Anlass, an mehreren Tagen die Abwässer der HTA auf organische Phosphate hin zu untersuchen.

Bei diesen Untersuchungen wurde überwiegend Tributylphosphat (TBP) gefunden, welches auch quantifiziert wurde. In den mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gewonnenen Extrakten konnten in Abhängigkeit zum Extraktionsmittel "Eliminationsraten" von 82 (Hexan) bzw. 73 % (CH₂Cl₂) nachgewiesen werden (s. Tabelle 5.8-9). Die durch Mehrfachextraktion und -bestimmung statistisch abgesicherten Ergebnisse beweisen

auch hier wiederum eine klare Abhängigkeit der Ergebnisse vom benutzten Extraktionsmittel. D.h., die ermittelten Eliminationseffizienzen für TBP aus demselben Probenmaterial sind deshalb unterschiedlich, weil die Wiederfindungen für TBP unter Verwendung von Hexan bzw. CH₂Cl₂ als Extraktionsmittel sich doch sehr deutlich voneinander unterscheiden.

Tabelle 5.8-9:Tributylphosphatgehalte und -elimination aus Textilabwässern beiBehandlung mittels Membranbelebungsverfahren

Abwasserherkunft	Tributylphospha Abhängigkeit vo	tgehalte in [µg/L] in m Extraktionsmittel	erzielte Eliminationen [%]	
	Hexan ¹⁾	Dichlormethan ²⁾	Hexan	Dichlormethan
Zulauf HTA T1	3.360	2.180	82	73
Permeat HTA T1r	590	580		

¹⁾ n = 5

 $^{2)}$ n = 6

5.8.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe

Textilveredlung ist mit dem Einsatz großer Mengen Wassers verbunden. Der größte Teil der eingesetzten Textilhilfsmittel besitzt polare Strukturen und gelangt nach bestimmungsgemäßer Verwendung ins Abwasser. Ihre substanzspezifische Erfassung war in der Vergangenheit und ist selbst heute noch mit erheblichen Problemen verknüpft. Erleichternd für die Verfolgung und Identifikation wirkt sich im allgemeinen die Kenntnis der Textilveredler um das Spektrum der eingesetzten Textilhilfsmittel und dadurch bedingt, das Vorhandensein von Referenzmaterial aus.

Die Vorgehensweise zur Anreicherung, Aufarbeitung sowie Verfolgung und Identifikation durch Übersichtsspektren im FIA-Modus als Screening-Analysen bzw. nach chromatographischer Auftrennung (LC) in Form von Totalionenstromchromatogrammen (TIC) und Massenchromatogrammen (Massenspuranalysen) wurde zuvor dargestellt und erläutert (vgl. Kapitel 3.5.2). Im Folgenden werden die so erhaltenen Ergebnisse präsentiert, erläutert und diskutiert. 5.8.6.2.1 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer Ionisierung

Das Stoffspektrum im zu- bzw. ablaufenden Textilabwasser wurden zunächst mittels der FIA/MS-Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und Permeat im positiven und negativen Ionisierungsmodus dokumentiert.

Die Abbildung 5.8-11 (A) zeigt das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Zulaufs zur halbtechnischen Membranbelebungsanlage, während in Abbildung 5.8-11 (B) das nicht normierte FIA/MS-Spektrum des zeitkorrespondierend entnommenen Permeats aus der halbtechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt wird. In den nicht normierten FIA/MS-Spektren lassen sich die qualitativen Veränderungen des Inhaltsstoffspektrums im Abwasserreinigungsprozess im Screening-Ansatz unmittelbar durch Mustervergleich erkennen. Vergleicht man dann das in Abbildung 5.8-11 (C) gezeigte normierte FIA/MS-Spektrum mit dem in Abbildung 5.8-11 (A) gezeigten Spektrum so lassen sich damit halbquantitative Abschätzungen zur Elimination der Schadstoffe im Membranprozess treffen.



Abbildung 5.8-11: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) zeigt auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)

Analog geht man bei der Bewertung der in Abbildung 5.8-12 gezeigten, im negativen Modus aufgenommenen APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren vor.



Abbildung 5.8-12: Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) zeigt auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) Die sanften Ionisierungsmethoden - API (APCI) - erzeugen bei positiver Ionisierung Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen, bestehend aus $[M]^+$, $[M+H]^+$ oder $[M+NH_4]^+$ bzw. im negativen Modus $[M-1]^-$ Ionen. Man erkennt bei diesem Textilabwasser unmittelbar an den Mustern der Spektren, dass die positiv ionisierten SPE-Extrakte sehr viel reicher an Ionen sind als die negativen Übersichtsspektren. Das positiv erzeugte Spektrum des Zulaufextraktes (vgl. Abbildung 5.8-11 A) ist darüber hinaus geprägt durch äquidistante Ionen mit Δ m/z 44 (z.B. m/z 394, 438...1142), die u.a. für Polyetherverbindungen wie z.B. nichtionische Tenside o.ä. charakteristisch sind. Aber auch das Spektrum des zugehörigen Permeats (Abbildung 5.8-11 B) enthält äquidistante Ionen mit Δ m/z 44 (m/z 418, 462, 506, 550, 594 und 638), die für Polyetherverbindungen stehen.

In qualitativer Hinsicht lässt sich so gut wie nichts zu den negativen aufgenommenen FIA/MS-Spektren in Abbildung 5.8-12 aussagen, da weder im Zulauf noch im Permeat charakteristische Ionen erkennbar sind.

Will man mit Hilfe der FIA/MS-Übersichtsspektren halbquantitative Abschätzungen durch Mustererkennung treffen, so geht man, wie in Kap. 5.3.6 gezeigt und diskutiert, vor, indem man auf den Zulauf normierte FIA/MS-Spektren der Permeate erzeugt und diese dann mit den Zulaufspektren vergleicht.

Um die mittels FIA/MS erhaltenen Informationen zu prüfen, wurden auch diese SPE-Extrakte im weiteren Verlauf mittels chromatographischer Trennmethoden (LC) und Einsatz der unterschiedlichsten MS-Methoden (MS, MS/MS im Produkt- und Elternionen-Scan-Modus) untersucht. Durch eine geringere Gefahr von Interferenzen der Stoffe untereinander waren dann Produktionenspektren für die Identifizierung aufzunehmen und letztendlich nach einer erfolgreichen Identifikation waren die Stoffe im LC Modus zu quantifizieren.

5.8.6.2.2 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.8-13 B werden das im positiven Modus aufgenommene APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramm (TIC) und die mit 230 nm aufgenommene UV-Spur (Abbildung 5.8-13 A) des Zulaufs sowie die entsprechenden Chromatogramme (TIC: Abbildung 5.8-13 D; UV-Spur: Abbildung 5.8-13 C) des Permeats der halbtechnischen Membranbelebungsanlage gezeigt. Die LC-Trennungen in den TICs erscheinen nicht sehr vielversprechend.



Abbildung 5.8-13: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) gemessenen Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt Das APCI-LC/MS(+) -Chromatogramm des Zulaufs (Abbildung 5.8-13 B) ist wenig strukturiert, so wie man es aus komplexen, mit polaren Stoffen belasteten Kläranlagenzuläufen her kennt. Benutzt man die Möglichkeiten, die massenspektrometrische Untersuchungen bieten und betreibt Massenspuranalyse, so erkennt man unmittelbar, dass sich in dem "wenig strukturierten Berg" im TIC des Zulaufs wohldefinierte Stoffe verbergen. So lassen sich z.B., wie nicht anders aus dem positiven FIA/MS-Übersichtsspektrum zu erwarten war, Homologengemische nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ hier sehr leicht in den Massenspektren, welche aus Teilbereichen

sowohl 44 als auch 14 bzw. 28 erkennen. Die Abbildung 5.8-14 A bis Abbildung 5.8-14 C zeigen diese Homologengemische $(C_nH_{2n+1}O-EO_x)$. Während in Abbildung 5.8-14 A die Zahl n für die Kohlenstoffatome in der Alkylkette bei 13 liegt $(C_{13}H_{27}-O-EO_x)$, variiert die Zahl der EO-Kettenglieder von x = 1 bis 17 (m/z 262 bis 966) und die Ionen unterscheiden sich um Δ m/z 44. In Abbildung 5.8-14 B erscheint eine Homologenmischung, deren Alkylkette 14 Kohlenstoffatome

des TICs entnommen werden können, anhand ihrer äquidistanten lonen mit Δ m/z

5.8-14 B erscheint eine Homologenmischung, deren Alkylkette 14 Kohlenstoffatome $(C_{14}H_{29}-O-EO_x)$ enthält, so dass sich daher alle homologen Polyetherverbindungen in Abbildung 5.8-14 B von den Stoffen in Abbildung 5.8-14 A um + Δ m/z 14 unterscheiden. Erhöht sich die Anzahl der Alkylkettenglieder um eine weitere Methylengruppierung (-CH₂-), d.h., auf 15 Kohlenstoffatome (C₁₅H₃₁-O-EO_x), so ergibt sich eine von den Stoffen in Abbildung 5.8-14 A um + Δ m/z 28 abweichende Homologenschar wie sie in Abbildung 5.8-14 C gezeigt wird.

Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.8-14: Aus dem TIC in Abbildung 5.8-13 (B) entnommene MS-Spektren, die aufgrund ihrer äquidistanten Ionen mit ∆ m/z 44 unterschiedliche Homologengemische der NH₄-Adduktionen nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit unterschiedlich langer Alkylkette erkennen lassen Zwei Möglichkeiten, den unstrukturierten Berg von überwiegend nichtionischen, tensidischen Abwasserinhaltsstoffen im LC-Chromatogramm des Zulaufs "aufzulösen" und visuell überschaubarer zu gestalten, sollen hier demonstriert werden. Dazu erzeugt man die Massenspuren von Ionen indem man (I) entweder die Anzahl der Alkylkettenglieder variiert oder (II) indem man die Anzahl der Polyetherkettenglieder variiert.

(I) In Abbildung 5.8-15 werden die bei MS-Detektion verfügbaren Massenspuren für Ammoniumadduktionen nichtionischer Alkylethoxylat-Tensidhomologe mit 9 Ethoxylateinheiten (EO: x = 9) und einer variierenden Anzahl von Kohlenstoffatomen (C: n =10 bis 16) in der Kette (C_nH_{2n+1}O-EO_x) gezeigt. Durch Aufruf der hypothetischen Massenspuren wie o.a., wurden die Spuren ausgewählt mit m/z 572, 586, 600, 614, 628, 642 und 656. Mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffkettenglieder ergibt sich eine stärkere Retardierung bei der LC-Auftrennung über die Zeit.



Abbildung 5.8-15: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.8-13 (B): RIC (unten) und Massenspuren homologer nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (9 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (C₁₀ - C₁₆)

(II) In Abbildung 5.8-16 werden die Massenspuren für von Ammoniumadduktionen derselben Stoffmischung, nun aber mit einer variierenden Anzahl von Ethoxylateinheiten (EO: x = 8 - 13) und einer C₁₃-Kohlenstoffkette (C: n =13 gezeigt. Die mit m/z 570, 614, 658, 702, 746 und 790 definierten Massenspuren zeigen, dass hier die angewandte RP-C₁₈-LC-Auftrennung versagt. Vergleicht man die Ergebnisse der Massenspuranalysen, so erkennt man, dass die chromatographische Trennung in beiden Fällen einzig und allein von der Alkylkettenlänge abhängt, die Polyetherkettenlänge dagegen bleibt unter diesen Bedingungen unberücksichtigt, d.h., Homologe mit identischer Alkylkette - Anzahl der Kohlenstoffatome und Struktur sind gleich - eluieren zeitgleich. Aufgrund der routinemäßig eingesetzten RP-C₁₈-LC-Bedingungen erscheint die Nichtauftrennung logisch, wie dies auch in der Literatur beschrieben wurde [76, 77, 81].



Abbildung 5.8-16: APCI-LC/MS(+) des SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.8-13 (B): RIC (unten), darüber UV-Spur 230 nm und Massenspuren homologer nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Alkylkettenlänge (C₁₃₎), jedoch mit variierender Polyetherkettenlänge (EO₈ - EO₁₃)

Um diese Ergebnisse qualitativ zu bestätigen und darüber hinaus Daten zur quantitativen Bestimmung zu erhalten, wurden die Massenspuren der Ammoniumadduktionen der nichtionischen Tensidhomologen mit 7 Ethoxylateinheiten und variabler Kohlenstoffkettenlänge in der Alkylkette ausgewählt. Abgesichert wurde das Ergebnis durch die LC-Trennung eines analogen Tensidhomologengemisches. Bei den gut voneinander abgetrennten Signalen mit Massenspuren von m/z 512, 540, 568 und 596 handelt es sich um die NH₄-Adduktionen der Verbindungen $C_{12}H_{25}O$ -EO₇, $C_{14}H_{29}O$ -EO₇, $C_{16}H_{33}O$ -EO₇ und $C_{18}H_{37}O$ -EO₇, d.h. um nichtionische Tenside. Die Kombination des TICs und der ausgewählten Massen-Chromatogramme von realer Probe bzw. des C_{12} -, C_{14} -, C_{16} - und C_{18} -Standards wird in Abbildung 5.8-17 gezeigt.



Abbildung 5.8-17: Verifikation der Identifikation im Zulaufextrakt (vgl. Abbildung 5.8-13 (B)) beobachteter nichtionischer Tenside unter Verwendung einer technischen Tensidmischung als Standard, welcher die Homologen der Tensidverbindungen C₁₂H₂₅O-EO_x, C₁₄H₂₉O-EO_x, C₁₆H₃₃O-EO_x und C₁₈H₃₇O-EO_x enthielt. Ausgewählt zur Verifikation wurden Massenspuren der Homologen mit x = 7 EO Einheiten

Im APCI-LC/MS(+) TIC in Abbildung 5.8-13 (B) lässt sich im Bereich von 2-3 min ein Signal erkennen, dessen sich darunter verbergenden Stoffe so gut wie keine Retardierung unter den chromatographischen RP-C₁₈ Bedingungen erfahren. In Abbildung 5.8-18 wird das Massenspektrum der sich darunter verbergenden Stoffe in Form ihrer Moleküloder Moleküladduktionen gezeigt. Es handelt sich um die außerordentlich polaren Polyetherverbindungen vom Polyethylenglykol-Typ (PEG) (m/z 256 + Δ m/z 44) sowie um weitere, evtl in den terminalen Positionen methylmodifizierte Polyetherverbindungen oder durch Mischpolymerisation von Ethylenglykolen und Propylenglykolen entstandene EO/PO-Mischpolymerisate, erkennbar an den um Δ m/z 14 bzw. 28 von den PEG Molekülionen abweichenden Ionen [75, 76].



Abbildung 5.8-18: Übersichtsspektrum der sich unter dem nicht retardierten Signal des APCI-LC/MS(+) Chromatogramms des SPE-Extrakts (Abbildung 5.8-13(B)) verbergenden Stoffe aus der Zulaufprobe (RT = 2-3 min)

Betrachtet man nunmehr den im positiven Modus aufgenommenen TIC des zugehörigen Permeats (Abbildung 5.8-13 D) der LC/MS(+)-Analyse der halbtechnischen Membranbelebungsanlage, ebenfalls getrennt durch RP-C₁₈, so hat eine Verschiebung der Signale zu geringeren Retentionszeiten (RT) stattgefunden. D.h., die Stoffe sind durch biologische Behandlung sehr viel polarer geworden und werden unter den standardisierten LC-Bedingungen für Zulaufextrakte kaum noch retardiert. Es lassen sich Stoffe erkennen, die Strukturelemente von Polyetherverbindungen besitzen und Signale mit Δ m/z 44 erzeugen, wie sie im FIA/MS-Übersichtsspektrum des Permeats in Abbildung 5.8-11 B gefunden wurden. Die Massenspuranalyse auf diese Stoffe mit m/z 506, 550, 594... (Δ m/z 44) in Abbildung 5.8-19 zeigt aber anhand der stark verkürzten RTs, dass diese Stoffe zwar Polyetherreste im Molekül besitzen, ansonsten aber eine von den nichtionischen Tensiden im Zulauf stark abweichende Struktur besitzen müssen.



Abbildung 5.8-19: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts des Permeats in Abbildung 5.8-13 (D): RIC (E), UV-Spur 230 nm (D) und Massenspuren (A-C) (m/z 506, 550 und 594.5) moderat retardierter homologer Verbindungen mit Polyetherketten und Δ m/z 44 äquidistanten Ionen

311

Wenn man nun in den LC-Chromatogrammen über Massenspuranalyse, anders als durch Mustererkennung in den FIA/MS-Übersichtsspektren, nach den Stoffen, die man in den zeitkorrespondierend entnommenen Proben des Zulaufs zuvor beobachten konnte (vgl. Abbildung 5.8-15 und Abbildung 5.3-15), sucht, um so Eliminationsergebnisse im Ablauf der halbtechnischen MBR-Anlage (Permeat) erkennen zu können, dann wird offenbar: die im Zulauf enthaltenen Stoffe wurden weitestgehend im Belebungsprozess eliminiert (Abbildung 5.8-20). Die nun in der Massenspuranalyse erkennbaren Signale für diese Ionen beweisen aufgrund des abweichenden Retentionsverhaltens, dass diese Stoffe nicht mehr identisch mit den im Zulauf enthaltenen Stoffen, wie Abbildung 5.8-15 und Abbildung 5.3-15 gezeigt wurden, waren.



Abbildung 5.8-20: APCI-LC/MS(+) der Permeat-Probe aus Abbildung 5.8-19: RIC (unten) und ∆ m/z 14-Massenspuren (m/z 586.5, 600.5, 614.4 und 628.5) bzw. ∆ m/z 44-Massenspuren (m/z 658.5, 702.5 und 746.5) nicht retardierter homologer Verbindungen mit variierender Anzahl der Alkylkettenglieder bzw. Anzahl der Polyetherkettenglieder mit äquidistanten Ionen

Die Aufnahme von MS/MS-Spektren der Elternionen mit m/z 462, 506, 550, 594... (Δ m/z 44) gelang nach einigen Versuchen (Abbildung 5.8-21), die Aufklärung der Strukturen dieser Homologen gelang bislang dagegen noch nicht. Die erhaltenen Produktionenspektren der Permeat-Inhaltsstoffe ähneln den Produktionenspektren von Alkylethoxylaten (AEO) (vgl. Abbildung 5.8-22) (Alkylfragmente: m/z 57, 101 = (57 + EO); EO-Fragmente: m/z 45, 89, 133), weichen aber mit Fragmenten von m/z 105 und 189 von bisher untersuchten AEO-Verbindungen ab [75, 76]. Auch das Chromatographieverhalten widerspricht der Identifikation als AEO-Verbindung, wie man sie aus den nichtionischen Tensiden kennt. Das Chromatographieverhalten verstärkt vielmehr die Annahme einer durch biologische Behandlung bedingten Polarisierung des Moleküls.



Abbildung 5.8-21: Positiv ionisiertes LC/MS/MS-Produktionenspektrum zur Identifikation des NH₄-Addukt-Elternions mit m/z 462 aus der homologen Reihe von Ionen der Permeatinhaltsstoffe mit m/z 462, 506, 550 und 594.5



Abbildung 5.8-22: FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des NH₄-Addukt-Elternions mit m/z
468 aus der ∆ m/z 44-homologen Reihe mit m/z 424, 468, 512,
556....etc. einer technischen C₁₂-Alkylethoxylat-Tensidmischung

Bei diesen Komponenten mit m/z 462, 506, 550, 594, die nicht im Zulauf vorhanden waren, kann es sich nur um Metaboliten anthropogener Polyetherverbindungen handeln. Stoffwechselprodukte, originär von Bakterien erzeugt und nicht durch Metabolisierung von anthropogenen Stoffen entstanden, scheiden unseres Wissens dagegen aus. Die Versuche, diese Stoffe durch ion-trap Untersuchungen im MS^n -Modus zu hinterleuchten, erbrachten keinen weiteren Zugewinn an Informationen zur Identifikation. Methodenbedingt konnten keine MS^n ion-trap Spektren des Fragments m/z 105 aus dem Zerfall 462 \rightarrow 105 aufgenommen werden, die dann weiteren Aufschluss zur Struktur hätten erbringen können.

5.8.6.2.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im negativen APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.8-23 B werden der im negativen Modus aufgenommene APCI-LC/MS(-) TIC und die bei 230 nm aufgenommene UV-Spur (Abbildung 5.8-23 A) des Zulaufs gezeigt. Die entsprechenden Chromatogramme des Permeats der halbtechnischen MBR-Anlage werden nach RP-C₁₈-Trennung mit MS- und UV-Detektion als TIC (Abbildung 5.8-23 D) und UV-Spur (Abbildung 5.8-23 C) gezeigt. Die LC-Trennungen in den TICs sind im Vergleich zu den positiv ionisierten Gemischen besser gelungen, was sicherlich mit den im allgemeinen geringeren Mengen negativ ionisierbarer Stoffe

zusammenhängt.

315



Abbildung 5.8-23: LC-Auftrennung in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (RP-C₁₈-LC/MS(-)) des mittels Methanol eluierten SPE-Extrakts (vgl. Abbildung 5.8-13) der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) gemessenen Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt. UV-Spur bzw. TIC in (E) und (F) zeigen LC-Trennung der Permeatprobe im ion-pairing Modus unter Verwendung des Ionenpaar-Reagenz Ethylammoniumacetat (EtNH₃Ac)
Die Nutzung der Möglichkeit der Massenspuranalyse, wie zuvor im positiven Modus gezeigt, lieferte hier aber keine zusätzlichen Informationen und eine Auftrennung des negativ ionisierbaren Extraktes war nicht erkennbar. Die Stoffe, die sich hinter dem Signal in der UV-Spur bei ca. 11 min verbargen (Abbildung 5.8-23 A), waren im MS-Spektrum inaktiv, so dass keinerlei weiterführende Informationen aus dem MS-Spektrum erhalten werden konnten. Das wenig aussagekräftige UV-Spektrum dieses Signals ist in Abbildung 5.8-24 im Aufnahmebereich 220-400 nm dargestellt. Dieses Beispiel eines Stoffes, der zwar UV-aktiv, jedoch nicht oder nur sehr schlecht ionisierbar war, zeigt hier die Grenzen der Massenspektrometrie auf.



Abbildung 5.8-24: UV-Spektrum nicht MS-aktiver Stoffe mit RT = 10.5-12.0 min nach LC-Trennung des Zulaufextrakt wie in Abbildung 5.8-23 A gezeigt, aufgenommen im Bereich 220-400 nm

Im LC-Chromatogramm war der überwiegende Teil der mittels MS(-) untersuchten Stoffe des Permeatextraktes jedoch so polar, dass keine wirkliche Retardierung unter RP-C₁₈-Bedingungen zu beobachten war.

Um eine Charakterisierung und Identifizierung eines Teils dieser Stoffe durchführen zu können, wurde versucht, diese zusätzlich durch Ionenpaar-Chromatographie, wie man sie z.B. für die Auftrennung der außerordentlich polaren Sulfophenylcarboxylate,

Metaboliten der Linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) benutzt, zu trennen [88]. Gewählt wurde das Ionenpaar-Reagenz Ethylammoniumacetat (EtNH₃Ac), jedoch ließen sich unter den gewählten ion-pairing Bedingungen nur minimale Verbesserungen für die Auftrennung der Permeat-Inhaltsstoffe erzielen, wie in dem TIC (Abbildung 5.8-23 F), nicht aber in der UV-Spur (Abbildung 5.8-23 E) erkannt werden kann. Ein Grund könnte in der geringen Interaktion der persistenten anthropogenen Stoffe oder der Metaboliten-Moleküle mit dem Ionenpaar-Reagenz liegen. Ion-pairing Bedingungen wirken nur retardierend auf Ionen, nicht aber auf ungeladene (nichtionische) Verbindungen Einfluss ausüben.

Hinter dem Signal im LC/MS(-) Spektrum des Zulaufextrakts mit einer moderate RT von 4-5,5 min (Abbildung 5.8-23 B) verbargen sich homologe, um Δ m/z 44 variierende [M-1]⁻-Ionen, die, wie das LC/MS-Spektrum des Signals zeigt, u.a. aus Polyethylenglykol-Ether-Segmenten aufgebaut waren.

Auch die kaum retardierten Stoffe aus Abbildung 5.8-23 B enthalten, wie in Abbildung 5.8-24 B gezeigt, die um Δ m/z 44-äquidistanten Ionen zweier Homologengemische (m/z 331, 375, 419 und 463 bzw. 345, 389, 433 und 477). Während aber für diese Stoffe mittels MS/MS-Untersuchung keine reproduzierbaren und auswertbaren Spektren erhalten werden konnten, verlief die MS/MS-Untersuchung der sich hinter dem Signal bei 4-5,5 min im TIC des Zulaufs (Abbildung 5.8-23 B)verbergenden Schar äquidistanter Ionen mit m/z 341, 385, 429 693 (Δ m/z 44) erfolgreicher.

Die Elternionen ließen sich reproduzierbar in Fragmente zerlegen, als versucht wurde, die Homologen dieses Stoffgemischs durch Aufnahme von Produktionenspektren zu identifizieren. Zwei dieser MS/MS-Spektren der Homologen mit m/z 385 und 429 (= Δ m/z 44) sind in Abbildung 5.8-26 dargestellt. Die Charakterisierung und Identifikation steht aber noch aus, da anhand der uns zur Verfügung gestellten Vergleichssubstanzen diese Stoffe nicht identifiziert werden konnten. Die Spektren waren sehr linienarm und daher wenig aussagefähig. Dies ist im Einklang mit Befunden, wie sie überwiegend bei negativ erzeugten Produktionen-Spektren zu beobachten sind. Als ein für alle diese homologen Stoffe (Ionen bei m/z 341, 385, 429 693 (Δ m/z 44)) charakteristisches Strukturelement konnte aber anhand der MS/MS-Spektren (Abbildung 5.8-26) das negative Produktion mit m/z 279 ausgemacht werden.





Abbildung 5.8-25: LC/MS(-) Massenspektren aus LC-Trennung des Zulaufextrakts in Abbildung 5.8-23 B. (A) Signale aus Peak mit RT von 4-5,5 min. MS-Spektrum besteht aus homologen, um ∆ m/z 44 variierende [M-1]⁻-Ionen. (B) LC/MS-Spektrum kaum retardierter Stoffe (RT: 1,5-4,0 min) aus Abbildung 5.8-23 B. Spektrum enthält ∆ m/z 44-äquidistanten Ionen zweier Homologengemische (m/z 331, 375, 419 und 463 bzw. 345, 389, 433 und 477 Betrachtet man nunmehr den im negativen Modus aufgenommenen TIC des Permeats (Abbildung 5.8-23 D) der halbtechnischen Membranbelebungsanlage (aufgenommen als RP-C₁₈-LC/MS(-)), so erkennt man, dass noch eine stärkere Verschiebung der Signale zu kürzeren Retentionszeiten (RT) hin stattgefunden hat, als dies bereits bei den negativ ionisierbaren Stoffen der Zulaufprobe zu beobachten war. D.h., die ohnehin polaren und daher negativ ionisierbaren Stoffe im Zulauf sollten sich während der MBR-Behandlung noch weiter dahingehend verändert haben, dass sie noch stärker polar wurden. Eine Retardierung bei einer Chromatographie unter RP-C₁₈-Bedingungen wird kaum noch beobachtet. Die Massenspuranalyse einer Auswahl von im Zulauf enthaltenen homologen Stoffen, die eine Schar äquidistanter Ionen mit m/z 385 und 429 (Δ m/z 44) umfassten, zeigt, dass Ionen mit diesen Massen im Permeatextrakt zwar vorhanden sind, ihre Retentionszeiten sich aber so verändert haben, dass es sich nicht mehr um die im Zulauf zuvor beobachteten Stoffe handeln kann (Abbildung 5.8-26 und Abbildung 5.8-27).

Abschlussbericht ChemTex

Stand 06.11.04



Abbildung 5.8-26: Negativ ionisierte LC/MS/MS-Produktionenspektren zur Identifikation der [M-1]⁻Elternionen mit (A) m/z 385 bzw. (B) 429 aus der homologen Reihe der negativ ionisierbaren Stoffe im Zulaufextrakt mit m/z 341, 385, 429 693 (Δ m/z 44)

Abschlussbericht ChemTex



Abbildung 5.8-27: Kombinierte Darstellung der TIC- und Massenspuren aus der RP-C₁₈-LC/MS(-) Analyse des SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D) in Abbildung 5.8-23). Darstellung der Massenspuren mit m/z 385, 429 und 473 aus der Zulaufprobe (A,B,C) bzw. aus dem Permeat (E,F,F) zur substanzspezifischen Darstellung der vollständigen Elimination dieser Stoffe während des MBR-Prozesses

So waren die Ionen mit m/z 341, 385, 429 693, welche im LC/MS Spektrum (Abbildung 5.8-24) mit Δ m/z 44 strukturiert waren und eine moderate RT besaßen, nun nicht mehr im Permeat vorhanden. Die Gruppen der anderen, im LC/MS-Spektrum des Zulaufs nicht retardierten, polaren Stoffe (m/z 331, 375, 419 und 463 bzw. 345, 389, 433 und 477) im Spektrum des Permeats waren dagegen in der Konzentration kaum reduziert, wie der Intensitätsvergleich der Massenchromatogramme (A,B,C) bzw. E,F,G) in Abbildung 5.8-28 zeigt. Da sich die Retentionszeiten beider Extraktinhaltsstoffe - Zulauf und Permeat - nicht verändert hatten, kann von einer Übereinstimmung in der Struktur ausgegangen werden. Die leider wenig aussagefähigen, im negativen Modus erzeugten MS/MS-Spektren waren für eine Identifikation bzw. Identitätsüberprüfung hier nicht sehr hilfreich.



Abbildung 5.8-28: Darstellung der TIC- und Massenspuren wie in Abbildung 5.8-27) der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D) in Abbildung 5.8-23. Darstellung der Massenspuren einer Auswahl schwer eliminierbarer Stoffe mit Ionen bei m/z 345, 375, und 389 aus der Zulaufprobe (A,B,C) bzw. aus dem Permeat (E,F,F) zur substanzspezifischen Darstellung der geringen Eliminationseffizienz des MBR-Prozesses für diese Stoffe

325

Aufgrund des Verhaltens dieser bereits im Zulauf vorhandenen Gruppen von homologen Stoffen im MBR-Behandlungsprozess muss davon ausgegangen werden, dass diese Stoffe auch nach Ableitung in die Vorflut dort persistent sind. Ihre Persistenz gegenüber biologischen Angriffen und aufgrund ihrer polaritätsbedingten Mobilität sind derartige Stoffe dazu befähigt, in das Grundwasser und die Trinkwasseraufbereitung vorzudringen. Andererseits aber kann aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit eine Bioakkumulierbarkeit dieser Stoffe aber ganz sicher ausgeschlossen werden.

5.8.6.3 Resümee

Die Untersuchungen von Abwässern aus der Textilveredlung mit Hilfe substanzspezifischer analytischer Methoden vor und nachdem diese einer Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren unterworfen worden waren, zeigten, dass zum einen das Spektrum der Inhaltstoffe von dem untersuchter Chemischer Fabriken gravierend abwich. Neben nur sehr wenigen flüchtigen Inhaltsstoffen wurden im zulaufenden Textilabwasser überwiegend polare Stoffe gefunden. Dieses waren entweder Stoffen, die bei den in der Textilveredlung durchgeführten Arbeitsschritten als Hilfsmittel eingesetzt worden waren oder mit der zu veredelnden Ware zugekauft worden waren. Darüber hinaus waren Wasch- und Reinigungsmittel in nicht unerheblicher Menge als Abwasserinhaltsstoffe nachweisbar.

Nur wenige der Verbindungen waren mittels GC/MS handhabbar und konnten nach GC-Trennung als unpolare Stoffe detektiert werden. Die NIST-Bibliothek erlaubte mittels vorhandener Referenzspektren die Identifikation einiger weniger Stoffe. Insbesondere das als Avivage eingesetzte Tributylphosphat (TBP) konnte in Zu- und Ablauf nachgewiesen werden.

Mittels FIA/MS und LC/MS ließ sich jedoch der weitaus größere Anteil der Abwasserinhaltsstoffe des Textilabwassers erfassen. Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen aus dem Behandlungsprozess oder der selbsterstellten Produktionionenbibliothek unserer MS-Geräte ließen sich viele anthropogen eingetragene Stoffe durch MS/MS unter Verwendung von FIA oder LC weitgehend identifizieren.

Betrachtete man unter Zuhilfenahme der normierten Ionenströme bzw. Übersichtsspektren in einer halbquantitativen Abschätzung die Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Zulauf bzw. im Permeat nach der MBR-Behandlung, so konnte von einer weitestgehenden Elimination vieler im Zulauf enthaltener Stoffe ausgegangen werden. Darüber hinaus waren aus einer Reihe von Stoffen, die während der Wasch- und Spülvorgänge zum Einsatz kamen, durch biochemischen Abbau Metaboliten entstanden, zu denen auch das im Textilabwasser immer wieder gefundene Polyethylenglykol als Metabolit der nichtionischen Tenside vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) zählte. Somit

326

war es nicht verwunderlich, dass im Permeat des Textilabwassers die Polyethylenglykol-Homologen (PEG) durch Massenspuranalyse immer wieder sehr gut bestimmbar (m/z 432 + Δ m/z 44). Dagegen ließen sich die als oberflächenaktiven Stoffe (Tenside) eingesetzten Alkylethoxylate durch Massenspuranalyse im Zulauf sehr gut nachweisen und differenzieren. Im Permeat dagegen ließen sich trotz spezifischer MS/MS-Elternionen-scan diese Stoffe nicht immer nachweisen. Bei Störungen ließen sich diese Stoffe gesichert nachweisen. Die Konzentrationen ausgewählter homologer AEO-Verbindungen lagen z.T. unterhalb der Nachweisgrenze (LOD_{Permeat}) von ca. 4-8 μ g/L liegen, während eine exakte Quantifizierung je nach Polyether-Kettenlänge um den Faktor 2-5fach höhere Konzentrationen erforderte. Aufgrund der Vielzahl der homologen Verbindungen solcher Alkylethoxylate (AEO) und ihrer variierenden PEG-Ketten verteilten sich die absoluten Mengen der AEO auf eine Vielzahl von Einzelkomponenten unterschiedlicher m/z-Verhältnisse, was der Verbesserung der Erfassungsgrenze nicht zuträglich war, die aber um ein Vielfaches besser war als die DEV-Methoden [96].

Trotz der weitestgehenden Elimination der anthropogen eingetragenen Stoffe aus dem Abwasser bereiten die in den Permeaten nachweisbaren Stoffe von Fall zu Fall ein nicht unerhebliches Problem bei ihrer Identifikation (vgl. Abb. 5.7-11 bzw. Abb. 5.7-19). Obwohl es sich aufgrund der Produktionenspektren wahrscheinlich um Polyetherverbindungen mit carboxylierter terminaler Polyetherfunktion handelte, wich deren chromatographisches Verhalten grundlegend von dem der AEO ab. Der Grund war, dass es sich hierbei um stark polare Stoffe, die zuvor durch Metabolisierung entstanden waren, handeln konnte. Die Alkylethercarboxylate stellen ionische dar, die einer ionenchromatographischen Trennung bedurft hätten, um sie mittels MS detektieren zu können. Dies scheitert häufig an fehlenden geeigneten flüchtigen Puffern. Darüber hinaus waren kommerziell für diese Stoffe weder Standards noch Produktionen-Vergleichsspektren verfügbar. Daher waren diese Verbindungen, wenn überhaupt, nur durch aufwändige Interpretation der Produktionenspektren identifizierbar, so man überhaupt mittels CID aussagefähige Produktionenspektren erhielt.

Es wurde versucht, die in den Abwässer enthaltenen und mittels NIST-Bibliothek bzw. selbsterstellter Produktionen-Bibliothek und Vergleichsverbindungen des Anwenders identifizierbaren Stoffen zu quantifizieren, sofern für diese Stoffe nach der Identifikation Standards verfügbar waren. Für die durch biochemischen Abbau entstandenen Alkylethercarboxylate wurden synthetische Analogverbindungen zur Quantifizierung verwendet (Surrogatstandards). Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tributylphosphat (TBP) und die Alkylethoxylaten waren als schwer abbaubar bzw. eliminierbare Stoffe erkannt und daher zur Quantifizierung ausgewählt worden. Während diese anthropogen eingesetzten Stoffe - Tributylphosphat (TBP) und die Alkylethoxylate - bei der MBR-Behandlung in der Konzentration vermindert wurden, ergab sich für die sich im MBR-Prozess bildenden, stark polaren Metaboliten eine Konzentrationserhöhung.

		Konzentrationen				Elimination	Quantifizie-
Datum	Stoff	Zul	auf	Permeat		[%]	rungs- methode
16.07.02	Tributylphosphat (TBP) (Extrakt.: Hexan)	9,7	mg/L	2,3	mg/L		GC/MS-EI(+)
16.07.02	TBP (Extrakt.: Hexan)	11,2	mg/L	4,2	mg/L	62,5	GC/MS-EI(+)
16.07.02	TBP (Extrakt.: Dichlor- methan)	9,7	mg/L	3,1	mg/L	68	GC/MS-EI(+)
06.08.02	TBP (Extrakt.: Hexan)	10,0	mg/L	1,59	mg/L	84	GC/MS-EI(+)
06.08.02	TBP (Extrakt.: Dichlor- methan)	8,5	mg/L	1,81	mg/L	78,7	GC/MS-EI(+)
16.07.02	Σ Polyethylenglykole (PEG)	3,2	mg/L	5,1	mg/L	- 159	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Polyethylenglykole (PEG)	1,9	mg/L	7,8	mg/L	- 410	APCI- LC/MS(+) ¹⁾
06.08.02	Σ Polyethylenglykole (PEG)	5,2	mg/L	6,9	mg/L	- 132	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Polyethylenglykole (PEG)	10,7	mg/L	17,9	mg/L	- 167	APCI- LC/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Alkylethoxylate (AEO)	17,3	mg/L	5,7	mg/L	67	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Alkylethoxylate (AEO)	18,6	mg/L	0,5	mg/L	97	APCI- LC/MS(+) ¹⁾
06.08.02	Σ Alkylethoxylate (AEO)	-	mg/L	8,5	mg/L	-	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾
06.08.02	Σ Alkylethoxylate (AEO)	25,3	mg/L	9,1	mg/L	64	APCI- LC/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Alkylethoxycarbonsäu- ren	< NG	mg/L	7,2	mg/L	-	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾
16.07.02	Σ Alkylethoxycarbonsäu- ren	< NG	mg/L	4,1	mg/L	-	APCI- LC/MS(+) ¹⁾
06.08.02	Σ Alkylethoxycarbonsäu- ren	-	mg/L	5,9	mg/L	-	APCI- FIA/MS(+) ¹⁾

Tabelle 5.8-10:Eliminationsergebnisse ausgewählter Einzelstoffe während der
Behandlung in einer labortechnischen MBR-Anlage

		Konzentrationen				Elimination	Quantifizie-
Datum	Stoff	Zulauf		Permeat		[%]	rungs- methode
06.08.02	Σ Alkylethoxycarbonsäu- ren	< NG	mg/L	2,5	mg/L	-	APCI- LC/MS(+) ¹⁾

NG: Nachweisgrenzen (LOQ):

Polyethylenglykole (PEG): $> 3 \mu g/L$

Alkylethoxylate (AEO): $> 5 \mu g/L$

Alkylethoxycarbonsäuren: > 5 µg/L

¹⁾ Bestimmung als Summe der Homologen im SIM-mode (selected ion monitoring).

Tabelle 5.8-11:Eliminationsergebnisse ausgewählter Einzelstoffe während der
Behandlung in einer halbtechnischen MBR-Anlage

			Konzen	trationer	1	Elimination	Quantifizierungs-
Datum	Stoff	Zul	lauf	Pern	neat	[%]	methode
22.01.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	3,7	mg/L	1,57	mg/L	58	GC/MS-EI(+)
22.01.03	TBP (Extrakt.: Dichlor- methan)	2,4	mg/L	1,29	mg/L	47	GC/MS-EI(+)
07.03.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	3,4	mg/L	0,59	mg/L	82	GC/MS-EI(+)
07.03.03	TBP (Extrakt.: Dichlor- methan)	2,2	mg/L	0,58	mg/L	73	GC/MS-EI(+)
25.03.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	8,9	mg/L	5,3	mg/L	41	GC/MS-EI(+)
03.04.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	11,4	mg/L	4,7	mg/L	59	GC/MS-EI(+)
07.04.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	1,7	mg/L	2,31	mg/L	- 135	GC/MS-EI(+)
08.04.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	2,12	mg/L	1,89	mg/L	11	GC/MS-EI(+)
09.04.03	TBP (Extrakt.: Hexan)	9,8	mg/L	7,9	mg/L	19	GC/MS-EI(+)
22.01.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	5,3	mg/L	13,1	mg/L	- 247	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
22.01.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	2,5	mg/L	11,8	mg/L	- 472	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.03.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	13,0	mg/L	25	mg/L	- 192	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	5,7	mg/L	12,9	mg/L	- 226	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	-	mg/L	11,9	mg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
03.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	19,4	mg/L	5,5	mg/L	72	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	2,8	mg/L	6,8	mg/L	- 242	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	4,9	mg/L	5,7	mg/L	- 116	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	8,9	mg/L	12,1	mg/L	- 135	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
09.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	-	mg/L	7,7	mg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
09.04.03	Σ Polyethylenglykole (PEG)	4,7	mg/L	7,5	mg/L	- 167	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
22.01.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	19,2	mg/L	15,9	mg/L	17	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾

_		Konzentrationen				Elimination	Quantifizierungs-
Datum	Stoff	Zul	auf	Perm	neat	[%]	methode
22.01.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	20,0	mg/L	12,9	mg/L	35,5	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
07.03.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	5,5	mg/L	1,7	mg/L	69	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	11,9	mg/L	6,6	mg/L	45	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	13,9	mg/L	7,4	mg/L	47	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
03.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	12,9	mg/L	5,0	mg/L	61	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	8,8	mg/L	-	mg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	9,7	mg/L	2,9	mg/L	30	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	22,1	mg/L	6,7	mg/L	70	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
08.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	20,5	mg/L	6,9	mg/L	66	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	C ₁₂ -AEO	2,1	mg/L	1,2	mg/L	42	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	C ₁₄ -AEO	8,7	mg/L	5,3	mg/L	39	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	C ₁₆ -AEO	3,8	mg/L	< NG	mg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
09.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	12,7	mg/L	7,9	mg/L	38	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
09.04.03	Σ Alkylethoxylate (AEO)	13,5	mg/L	5,9	mg/L	56	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
07.03.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	8,3	mg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.03.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	5,1	mg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	0,5	mg/L	8,7	mg/L	- 1740	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
25.03.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	14,1	mg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	3,4	mg/L	4,3	mg/L	- 127	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
07.04.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	< NG	mg/L	-	APCI-LC/MS(+) ¹⁾
08.04.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	12,8	mg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾
09.04.03	Σ Alkylethoxycarbonsäuren	< NG	mg/L	4,1	mg/L	-	APCI-FIA/MS(+) ¹⁾

¹⁾ Bestimmung als Summe der Homologen im SIM-mode (selected ion monitoring).

NG: Nachweisgrenzen (LOQ):

Polyethylenglykole (PEG): > 3 µg/L Alkylethoxylate (AEO): $> 5 \mu g/L$

Alkylethoxycarbonsäuren: > 5 µg/L

5.9 Abwasser T2

5.9.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser stammt aus der Herstellung von rohweißen und gefärbten Garnen. Diese werden für den Flachstrickbereich, den modischen Einsatz, die Automobilindustrie sowie für technische Sonderlösungen und den Handstrickgarnmarkt produziert.

Die Chargenabwässer aus den einzelnen Veredelungsschritten werden in einem Mischund Ausgleichsbecken gesammelt und neutralisiert. Weiterhin erfolgt eine Abtrennung von Flusen in einem statischen Abscheider.

Das Abwasseraufkommen liegt bei ca. 600 m³/d und wird indirekt in eine kommunale Kläranlage eingeleitet.

5.9.2 Charakterisierung des Abwassers

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung der Abwasserchargen bzgl. der konventionellen Abwasserparameter ist in Tabelle 5.9-1 dargestellt:

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB _h [mg/L]	480	1.340	848	799	1.215	47
CSB _f [mg/L]	372	1.320	782	744	1.125	48
BSB₅ [mg/L]	83	205				3
TOC [mg/L]	127	350	235	211	320	31
DOC [mg/L]	125	350	220	200	305	32
N _{ges,h} [mg/L]	17	47	29	26	40	39
NH₄-N [mg/L]	0,3	38,0	12,4	11,0	24,5	47
P _{ges,h} [mg/L]	0,6	24,7	3,2	2,3	5,0	47
PO ₄ -P [mg/L]	0,10	14,30	1,78	1,01	4,16	39
AFS [mg/L]	18,0	456	67,7	51,0	109	45
рН [-]	5,3	11,1				49

 Tabelle 5.9-1:
 Zusammenstellung der Ergebnisse der T2-Abwasserbeprobungen

Neben den aufgeführten Abwasserparametern wurden weiterführend stichprobenartig die Parameter Phenol-Index, Kohlenwasserstoff-Index und Sulfid im Rohabwasser untersucht. Die gemessenen Konzentrationen lagen jeweils unterhalb der Nachweisgrenze (vgl. Anhang Vollanalytik), so dass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde. Die behandelten Chargen wiesen sehr stark schwankende Zusammensetzungen bzgl. der Inhaltsstoffe auf, was auf den Entnahmezeitpunkt der Abwassercharge und somit der gerade produzierenden Charge zurückzuführen ist. Dies betraf vor allem die Verunreinigungen mit organischen Abwasserinhaltsstoffen, gemessen als CSB in einem Konzentrationsbereich von 500 bis ca. 1400 mg/L, gemessen als TOC von 160 bis 350 mg/L.

Das Verhältnis von CSB:N_{ges}:P_{ges} entspricht ungefähr 280:10:1. Entsprechend ist ein leichter Nährstoffmangel an N und P zu verzeichnen, so dass u.U. eine Zudosierung an Stickstoff und Phosphor zur Optimierung des biologischen Abbaus erforderlich sein kann.



Abbildung 5.9-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser T2

Ein CSB:BSB₅ -Verhältnis größer 5 lässt einen geringen bzw. langsamen biologischen Abbau erwarten. Der durchgeführte Zahn-Wellens-Test bestätigt geringe biologische Abbaubarkeit des Abwassers: Die maximale Elimination der CSB-verursachenden Stoffe liegt bei ca. 60 % nach ca. 20 d Versuchsdauer.

5.9.3 Betriebsübersicht

In einem Untersuchungszeitraum von gut 9 Monaten wurden 5 Abwasserchargen mit einer Gesamtabwassermenge von ca. 11 m³ in einer der labortechnischen Anlagen behandelt.

Abbildung 5.9-2 zeigt die Übersicht über den gesamten Betriebszeitraum. Die Anlage wurde durchgehend einstufig, aerob betrieben. Die biologische Stufe wurde von Beginn an ausschließlich mit industriellem Abwasser angefahren. Zur Verbesserung des Nährstoffverhältnisses erfolgte ab dem 26.06.03 die Zugabe von Phosphorsäure direkt in die Abwasservorlage. Die täglichen Zulaufmengen lagen in einem Bereich von 50 bis 200 L/d. Zum Abzug des gereinigten Abwassers wurden drei verschiedene getauchte Modulsysteme sowie phasenweise ein extern betriebenes Crossflow-System eingesetzt.

Es konnte über dem gesamten Versuchszeitraum ein weitgehend störungsfreier Anlagenbetrieb erzielt werden. Lediglich Stromausfälle bzw. fehlende Abwasservorlagen führten zu kurzfristigen Ausfällen der Anlagenbeschickung.



Abbildung 5.9-2: Übersicht über den Betriebszeitraum mit dem Abwasser T2

5.9.4 Betriebsergebnisse

5.9.4.1 Reinigungsleistung

Tabelle 5.9-2 zeigt eine Übersicht über die während der Betriebszeit bestimmte Permeatzusammensetzung anhand der konventionellen Abwasserparameter.

	Min.	Max.	Mittelwert	Median	90-Perz.	Anzahl
CSB [mg/L]	51	724	182	130	276	100
DOC [mg/L]	25	150	45	39	56	44
N _{ges} [mg/L]	5	64	21	21	38	26
NH₄-N [mg/L]	0,1	12,0	1,8	0,6	6,4	29
NO ₃ -N [mg/L]	0,1	67,0	12,2	10,0	22,0	28
NO ₂ -N [mg/L]	0,02	0,1	0,05	0,02	0,1	13
P _{ges} [mg/L]	0,4	43,6	6,4	3,4	8,1	28
PO ₄ -P [mg/L]	0,07	7,18	3,02	2,24	6,07	28

Tabelle 5.9-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der T2-Permeatuntersuchungen

Bei mittleren Abwasserverweilzeiten von 1,5 bis 3,5 d und Schlammbelastungen im Bereich von 0,03 und 0,05 kg CSB/ (kg TS *d) (phasenweise bis zu 1 kg CSB/ (kg TS *d)) konnten durchgehend Eliminationsgrade im Bereich von 70 bis 80 %, phasenweise sogar von 90 %, bezogen auf den CSB bzw. TOC erzielt werden (vgl. Abbildung 5.9-3). Die Unterschiede im Eliminationsgrad waren hierbei weniger auf die Abwasserverweilzeiten bzw. die resultierenden Schlammbelastungen, sondern auf die unterschiedliche Charakteristik und Abbaubarkeit der behandelten Abwasserchargen zurückzuführen.

In der einstufig, aerob betriebenen Anlage wurde nahezu durchgehend eine vollständige Umsetzung des vorhandenen organischen und Ammoniumstickstoffs zu Nitratstickstoff erzielt (Nitrifikationsgrad stets > 75 %). Es ist daher nur von keiner bzw. einer geringen Hemmung der Nitrifikation durch Abwasserinhaltsstoffe auszugehen.



Abbildung 5.9-3: Verlauf von CSB-Zulaufkonzentrationen, Eliminationsgrad und Schlammbelastung über der Betriebszeit

5.9.4.2 Betrieb der Membranstufe

Die eingesetzten getauchten Module wurden mit Flüssen von 15 bis 25 L/(m^{2*}h) betrieben. Die Permeabilitätsentwicklung der Module zeigte sich über dem Versuchszeitraum indifferent.

So wurden sowohl für das Berghof-Pendelmodul als auch das Kubota-Plattenmodul starke Leistungseinbrüche der Permeabilität über sehr kurzen Betriebszeiträumen beobachtet. Ursächlich hierfür sind vermutlich zu geringe Biomasskonzentrationen, die sich vor allem bei MF-Membranen nachteilig auf die Filtrationsleistung auswirken können (vgl. Abbildung 5.9-4). Die Reduzierung der Modulbelüftung als Reaktion auf die starke Schaumbildung im Bioreaktor kann als weitere Ursache für die beobachteten Lesitungseinbrüche genannt werden. Die durchgeführten Reinigungen – physikalisch und chemisch – zeigten einen hohen Reinigungserfolg, so dass bei der Behandlung dieses Abwassers kein irreversibles Fouling zu beobachten war.

Beim Einsatz des getauchten UF-Moduls (Martin System) im letzten Monat des Untersuchungszeitraumes konnte eine stetig hohe Permeabilität beobachtet werden. Vorteile gegenüber den o.g. Modulsystemen können auf die geringe Porenweite des eingesetzten Membranmaterials zurückzuführen sein.



Abbildung 5.9-4: Permeabilität, spezifischer Fluss und Biomassekonzentration während der gesamten Betriebsphase

Eine abschließende Bewertung der spezifischen Modulleistung getauchter Systeme ist anhand der erzielten, zum Teil sehr unterschiedlichen Ergebnise nicht möglich. Weitere gezielte Untersuchungen zur Leistungsentwicklung der Membranstufe wären hierzu notwendig.

Das kurzzeitig eingesetzte Crossflow-System (UF) wies während des Betriebszeitraumes nahezu keinen Permeabilitätsverlust auf, was die o.g. Vermutung bzgl. des betriebstechnisch günstiger wirkenden Cut Offs stützt. Aufgrund der relativ kurzen Betriebsphase (< 1 Monat) sollte dieses Ergebnis jedoch nicht überbewertet werden.

5.9.4.3 Sonstige Betriebsergebnisse

• Überschussschlammproduktion

Die Anlage wurde gemäß Abbildung 5.9-4 bei Biomassekonzentrationen in einem Bereich von 0,1 bis 6,5 g/L betrieben. Hierbei war vor allem zu Beginn des Versuchsbetriebes trotz sehr hoher Schlammbelastungen von bis zu 1 kg CSB/(kgTS *d) eine negative Überschussschlammproduktion bzw. Biomassekonzentration zu beobachten.

Zurückzuführen ist dieses auf unkontrollierte Biomasseverluste in Folge des Überschäumens der Versuchsanlage sowie durch eine vermehrte mechanische Beanspruchung bzw. Desintegrationeffekte des Belebtschlammes als Folge der Maßnahmen zur Schaumbekämpfung (um den Schaum niederzudrücken wurde dieser kontinuierlich mittels einer Tauchpumpe mit Belebtschlamm bedüst; siehe auch Punkt Schaumbildung). In dieser Phase musste regelmäßig mit Belebtschlamm aus einem anderen MBR nachgeimpft werden, um die Schlammverluste kompensieren.

Erst in der zweiten Hälfte des Untersuchungszeitraumes konnte ein Biomassewachstum von 4 auf 7 g/L erzielt werden.

• Schaumbildung

Vor allem zu Beginn des Untersuchungszeitraumes wurde der Anlagenbetrieb durch sehr stake Schaumbildung im Bioreaktor behindert. Als Ursache sind Zellbestandteile abgestorbener Biomasse in der Einfahrphase sowie oberflächenaktive Abwasserinhaltstoffe anzuführen.

Neben der Bedüsung des Schaumes mit Belebtschlamm mit den o.g. Nebeneffekten, wurde durch die Schaumbildung durch phasenweise Zugabe von Entschäumern bzw. durch intermittierenden Lufteintrag bekämpft. Hierdurch konnte vor allem in der zweiten Betriebshälfte sowohl ein ausreichender Sauerstoffeintrag als auch die Schaumbikldung kontrolliert werden.

• Elimination mittels AOX-Bestimmung erfassbarer Verbindungen

Ausgehend von den stichprobenartig gemessenen Zu- und Ablaufkonzentrationen des Parameters AOX wurden Eliminationsgrade zwischen 0 und 50 % ermittelt. Eine kontinuierliche Anreicherung im Belebtschlamm über der Betriebszeit wurde bei den behandelten Abwässern nicht festgestellt, so dass von einem biologischen Abbau und/oder einer Strippung der entsprechenden Stoffen ausgegangen werden kann. Die maximal im Belebtschlamm gemessenen AOX-Konzentrationen blieben < 300 mg/ kg m_T (vgl. Abbildung 5.9-5).



Abbildung 5.9-5: Konzentrationen AOX-verursachender Stoffe in Zu- und Ablauf sowie im Belebtschlamm der Versuchsanlage

• Reduzierung der Färbung

Die behandelten Abwässer wiesen eine extrem schwankende Färbung auf. Nach Rücksprache mit dem Textilunternehmen, war dieses durch die Probenahmestelle bedingt, so dass fallweise hochkonzentrierte Färbeflotten zur Behandlung nach Aachen geliefert wurden. Auch für diese Ausreißer, mit z.B. für den baluen Bereich 15-fach höherer Extinktion als im sonstigen Mittel (im Abbildung 5.9-6 nicht dargestellt), konnte eine deutliche Entfärbung des Abwassers erzielt werden. Die geltenden Grenzwerte nach Anhang 38 AbwV für die direkte Einleitung konnten jedoch nur phasenweise im Falle geringer belasteter Chargen eingehalten werden (vgl Abbildung 5.9-6).



Abbildung 5.9-6: Färbung des Zu- und Ablaufs der Versuchsanlage sowie Grenzwerte nach Anhang 38 der AbwVwV

• Beurteilung der Tensidelimination anhand der Summenparameter BiAS und MBAS

Die behandelten Textilabwässern enthielten i.d.R. erhebliche Konzentrationen oberflächenaktiver Substanzen. Vor allem die mit Hilfe des Parameters BiAS (Bismut-aktive Substanzen) erfassbaren nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen ließen sich dabei in höheren Konzentrationen von bis zu 50 mg/L für Homologengemisch eines einzelnen Tensidtyps in den unbehandelten Abwässern nachweisen. Die mit Hilfe dieser Bestimmung erfassbaren Stoffe unterlagen im Zuge der Behandlung z.T. einem Primärabbau bzw. konnten weitgehend aus dem Abwasser entfernt werden, so dass die mittels BiAS-Bestimmung untersuchten Abläufe stets Gehalte nichtionischer Tenside < 3 mg/L aufwiesen (vgl. Abbildung 5.9-7).

Die Verminderungen bzgl. des Parameters MBAS (Methylenblauaktive Substanzen) fielen mit 0 bis 50 % erheblich geringer aus. Hier lagen jedoch bereits die gemessenen Zulaufkonzentrationen im Bereich von < 1 mg/L. Inwieweit sich dahinter anionische Tenside verbargen, kann in solchen Fällen nur abgeschätzt werden. Interferenzen bzw. Nichterfassung, wie dies in der Literatur gezeigt werden konnte, können nicht ausgeschlossen werden.



Abbildung 5.9-7: Gemessene BiAS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage

• Einfluss der Trenngrenze auf die Permeatqualität

Zeitweise wurde die Versuchsanlage parallel mit getauchten MF-Modulen (Pendelmodul bzw. Kubota Plattenmodul, Porenweite jeweils 0,4 µm) und einem externen UF-Crossflow-Modul (Cut Off 100 kD) betrieben. Beide Module wurden stichprobenartig auf Ihre Permeatqualität bzgl. des Parameters CSB beprobt.

Hierbei zeigte sich für alle Stichproben eine 20 bis 70 %-ige Verbesserung der Permeatqualität für das UF-Modul gegenüber der mit den MF-Modulen erzielbaren Trennleistung.

Der Einfluss der Trenngrenze auf den Ablauf-CSB zwischen dem MF-Modul (Pendelmodul) und dem parallel betriebenen Rohrmodul (100 kD) ist in Abbildung 5.9-8 dargestellt:



CSB in mg/l



• Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen

Der Zu- und Ablauf der Versuchsanlage wurde anhand zwei Stichproben bzgl. der Daphnien- und der Leuchtbakterientoxizität untersucht. Bei beiden Bestimmungen wurde, wie in Tabelle 5.9-3 dargestellt, eine deutliche Verringerung der toxischen Wirkung auf die Organismen ermittelt.

Tabelle 5.9-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser T2

Daphnient	oxizität [G _D]	Leuchtbakterientoxiziät [G _L]			
Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf		
20	1	100	3		
3	1	40	2		

5.9.5 Fazit zur Behandelbarkeit

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und der ermittelten Ergebnisse lässt sich die Behandelbarkeit des Abwassers in einem MBR bzgl. der Reinigungs- und Betriebsleistung der Membranstufe gemäß Tabelle 5.9-4 bewerten. Demzufolge ist es möglich, bzgl. der Reinigungsleistung die geforderten Werte des Anhangs 38 der AbwV bezüglich C, N und P im Permeat einzuhalten. Es konnte keine ausreichende Reduzierung der Farbigkeit erzielt werden, so dass hierfür ergänzende Maßnahmen ergriffen werden müssen, um eine direkte Einleitung zu ermöglichen. Toxizitätsuntersuchungen wurden im Rahmen der Untersuchungen abweichend vom Anhang 38 an Daphnien und Leuchtbakterien durchgeführt.

Der Betrieb der Membranstufe wies sowohl für das getauchte UF-System als auch für das Crossflow-UF-System eine hohe Leistung auf. Für die getauchten MF-Systeme wurde ein starke, zeitlich schnell verlaufende Abnahme der Permeabilität verzeichnet. Eine abschliessende Leistungsbewertung der Membranstufe kann aufgrund der uneinheitlichen Ergebnisse nicht gegeben werden.

	Bewertung	Bemerkung					
Reinigungsleistung nach Anha	Reinigungsleistung nach Anhang 38 AbwV						
Kohlenstoff (gem. als CSB)	+						
Ammonium-Stickstoff	+						
Stickstoff, gesamt	(+)	Anlage wurde ohne DN betrieben					
Phosphor	+						
AOX	+	die Zulaufkonzentration lag bereits unter 0,5 mg/L					
Toxizität [G _F]	(+)	nicht gemessen, [G _D / G _L] weisen auf geringe Toxizität des Permeates hin					
Färbung Spektraler Absorptions- koeffizient	-						
Betrieb der Membranstufe							
getauchte Systeme	-/+	keine einheitliche Aussage möglich					
Crossflow-Systeme	(+)	nur kurze Betriebsphase					

Tabelle 5.9-4:Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung des Abwassers T2

+: Anforderungen nach Anhang 38 der AbwV wurden stets eingehalten bzw. es konnten hohe Flüsse der Membranstufe erzielt werden

- o: phasenweise Einhaltung des geltenden Anhanges bzw. mittlere Flussleistungen
- -: Anforderungen wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

5.9.6 Ergebnisse der substanzspezifischen Analytik bei der Behandlung von Textilabwässern

Die Abwässer dieses Textilveredlers zeigten in Bezug auf das Inhaltsstoffspektrum große Parallelen im Vergleich mit den Abwässern der Tuchfabrik. Wie schon bei den Abwässern der Chemischen Industrie und der Tuchfabrik, wurden für die substanzspezifische Erfassung der Abwasserinhaltsstoffe sowohl GC/MS im positiven Elektronenstoß-Modus (EI(+)) als auch Fließinjektionsanalysen (FIA) und flüssigkeitschromatographische Trennungen (LC), beide über Atmosphärendruck-Ionisation (API) gekoppelt mit massen- (MS) und tandemmassenspektrometrischer Detektion (MS/MS), durchgeführt. Die eingesetzten Methoden dienten der Erkennung und der Identifikation im Abwasser enthaltener bzw. neuer, sich im Abwasserreinigungsprozess bildender und dann im Permeat nachweisbarer persistenter Stoffe.

Anders als bei dem Textilabwasser, worüber zuvor berichtet wurde, standen diesmal seitens des Veredlers keine Referenzsubstanzen, wie sie bei den durchzuführenenden Textilveredlungsschritten zum Einsatz kamen, zu Vergleichszwecken zur Verfügung.

Bei der Textilveredlung zum Einsatz kommende Hilfsstoffe, ebenso wie die im Behandlungsprozess entstehenden biochemischen Abbauprodukte (Metabolite), waren deshalb zunächst zu detektieren und zu identifizieren. Beim Vorhandensein von Standards waren sie ggfs. auch zu quantifizieren.

Auch in diesen Abwässern dominierten polare Stoffe das Spektrum der Abwasserinhaltsstoffe, wobei oberflächenaktive, bipolare Stoffe den überwiegenden Teil ausmachten. Ihre Umweltrelevanz kann beträchtlich sein, [2] sofern vor der Einleitung in ein Gewässer keine Mineralisation oder zumindest ein Primärabbau stattgefunden hat.

Zur Erkennung dieser Schadstoffe erfolgten substanzspezifische qualitative Bestimmungen. Eine exemplarisch ausgewählte qualitative Bestimmung des unpolaren, flüchtigen ebenso wie polaren, nichtflüchtigen Schadstoffspektrums in den Abwässern dieses Textilveredlers - Zulauf und zeitkorrespondierend entnommene Permeatprobe - wird dargestellt und diskutiert.

5.9.6.1 Untersuchungsergebnisse zum qualitativen und quantitativen Nachweis unpolarer Stoffe

Zunächst wurde das Spektrum der unpolaren, mittels GC/MS handhabbaren Stoffe im Abwasser mit Hilfe von substanzspezifischer GC/MS-Analytik untersucht. Unmittelbar zu Beginn bestätigte sich die Vermutung, dass der überwiegende Teil der Abwasserinhaltsstoffe aus diesem Industriebetrieb den polaren und stark polaren Verbindungen zuzurechnen war, die, wie zuvor beschrieben, deshalb mittels GC/MS nicht bestimmbar waren.

Nach Probenvorbereitung wie im Fliessschema in Abbildung 3.5-1 beschrieben, konnten die Extrakte unmittelbar für die GC/MS Analyse eingesetzt werden.

In Abbildung 5.9-9 a (oben) wird der GC/MS TIC des Hexan-Extrakts des Zulaufs sowie der in Abbildung 5.9-9 b, der nicht normierte GC/MS TICs des zeitkorrespondierend entnommenen Permeats der labortechnischen Anlage (mitte) gezeigt. In Abbildung 5.9-9 c (unten) dagegen wird das auf den Zulauf normierte Ionenstromchromatogramm des Permeats gezeigt, um so halbquantitative Abschätzungen zur Eliminationseffizienz des angewandten Behandlungsprozesses treffen zu können.



Abbildung 5.9-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakten - des Zulaufs (oben) und des zeitproportional entnommenen Permeats (Mitte) bzw. des auf die Konzentration des Zulaufextrakts normierten Permeats (unten) - der mit T 2 Abwasser versorgten labortechnischen Anlage

Beim Vergleich der nicht normierten Ionenstromchromatogramme des Zulaufs zur MBR-Anlage und des Permeats erkennt man durch Mustervergleich, dass einige der Inhaltsstoffe beinahe vollständig während des Behandlungsprozesses aus dem Abwasser entfernt wurden, andere dagegen nur zu einem geringen Teil eliminierbar waren. Im Zulauf als dominierende Peaks erkennbare Signale sind im Permeat vollständig verschwunden, während gleichzeitig im Zulauf mit geringer Signalintensität auftauchende Stoffe im Permeat das Ionenstromchromatogramm (TIC) dominieren. In dieser Art und Weise lassen sich die nicht oder nur schlecht eliminierbaren Stoffe erkennen. Beim Vergleich des normierten Permeat TIC's können halbquantitative Aussagen zum Eliminationsverhalten gemacht werden.

In Tabelle 5.9-5 werden die mittels NIST-EI-Spektrenbibliothek identifizierten Inhaltsstoffe der Extrakte aus Zulauf- und zugehöriger Permeatprobe aufgelistet. Nach einem Normierungsschritt des Ionenstroms der zur Zulaufprobe zeitkorrespondiernd entnommenen Permeatprobe lässt sich die Eliminationseffizienz des MBR-Prozesses unmittelbar abschätzen.

	Hexanextrakt						
	Zulauf		Permeat				
Scan- Nummer	Identifizierte Stoffe	Scan- Nummer	Eliminationseffizienz				
419	Alkan	419	eliminiert				
464	Dimethylvinylsilan	464	geringe Elimination				
492	Dimethyloctanal	492	geringe Elimination				
577	?	577	keine Elimination				
819	Alkan (Tridecan)	819	weitestgehend eliminiert				
986	iso-Tributylphosphat	985	Teilelimination				
1082	n-Tributylphosphat	1082	Teilelimination				
1228	Phthalsäureester (Diethyl-)	1228	Teilelimination				
1470	Alkan (C ₂₃)	1470	weitestgehend eliminiert				
Über-lagert	Tetramethyl-phenyl-pyridin, verborgen unter anderem Peak	1472	Teilelimination				
1486	Propenonic acid	1486	Neubildung				

Tabelle 5.9-5: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe im Zulauf zur MBR-Anlage und nach Behandlung (Permeat)

	Hexanextrakt					
	Zulauf		Permeat			
Scan- Nummer	Identifizierte Stoffe	Scan- Nummer	Eliminationseffizienz			
1502	?	1502	weitestgehend eliminiert			
1514	Säure und/oder Säureester	1514	weitestgehend eliminiert			
1532	Phenolderivat	1532	weitestgehend eliminiert			
1570	Alkan (C ₂₅)	1570	weitestgehend eliminiert			
1590	Phthalsäureester (Dibutyl-)	1590	sehr geringe Elimination			
1624	Alkan (C ₂₆)	1624	weitestgehend eliminiert			
1682	Alkan (C ₂₇)	1682	weitestgehend eliminiert			
1748	Alkan (C ₂₈)	1748	eliminiert			
1760	?	1760	geringfügige Teilelimination			
1890	Dioctylphenylamin	1889	sehr geringe Elimination			

Tributylphosphat, welches in großem Umfang als Avivage in Textilveredlungsprozessen Verwendung findet, gehörte ebenso wie im Abwasser der Tuchfabrik (T1) zu den Stoffen, die nach der Abwasserbehandlung in dem Ablauf (Permeat) der MBR-Anlage noch in nennenswerten Konzentrationen vorhanden waren.

5.9.6.2 Untersuchung auf polare Stoffe

Textilveredlungsbetriebe setzen große Mengen Wassers ein, welches ggfs. mehrfach im Kreislauf gefahren wird, bevor es dann verschmutzt in das Abwasser gelangt. Der größte Teil eingesetzter Textilhilfsmittel besitzt polare Strukturen und gelangt letztendlich nach bestimmungsgemäßer Verwendung ins Abwasser. Wie beschrieben war in der Vergangenheit und selbst heute noch ihre substanzspezifische Erfassung mit erheblichen Problemen verknüpft, wenn für die Verfolgung und Identifikation Referenzmaterial fehlte. Die nach Anreicherung, Aufarbeitung und Bestimmung durch Übersichtsspektren im FIA-Modus als Screening-Analysen bzw. nach chromatographischer Auftrennung (LC) in Form von Totalionenstromchromatogrammen (TIC) und Massenchromatogrammen (Massenspuranalysen) Untersuchungen werden an einem Beispiel dieses Abwassers vor und nach MBR-Behandlung dargestellt, erläutert und diskutiert. 5.9.6.3 Untersuchung auf polare Stoffe mittels FIA/MS nach positiver bzw. negativer lonisierung

Das polare Stoffspektrum im zu- bzw. ablaufenden Textilabwasser wurden zunächst mittels der FIA/MS-Übersichtsspektren der SPE-Eluate von Zulauf und Permeat im positiven und negativen lonisierungsmodus dokumentiert.

Die Abbildung 5.9-10 A zeigt das im positiven Modus aufgenommene APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektrum des Zulaufs zur labortechnischen Membranbelebungsanlage (MBR), während in Abbildung 5.9-10 B das nicht normierte FIA/MS-Spektrum des zeitkorrespondierend entnommenen Permeats aus der labortechnischen MBR-Anlage gezeigt wird. In diesen beiden, nicht normierten FIA/MS-Spektren lassen sich die qualitativen Veränderungen für das Spektrum der Inhaltsstoffe während des Abwasserreinigungsprozesses durch diesen im Screening durchgeführten Mustervergleich unmittelbar erkennen. Nimmt man dann das in Abbildung 5.9-10 C gezeigte, auf den Zulauf normierte FIA/MS-Spektrum des Permeats und vergleicht dieses mit dem Spektrum des Zulaufs, so lassen sich halbquantitative Abschätzungen zum Eliminationsverhalten der Schadstoffe während des MBR-Prozesses treffen.

Mit Hilfe der negativen APCI-Ionisierung erfasst man das Spektrum der bevorzugt negativ ionisierbaren Stoffe des Abwasserextraktes, zu denen z.B. anionische Verbindungen, d.h., von Hause aus negativ geladene ionische Verbindungen gehören.



Abbildung 5.9-10: A-C: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe der MBR-Anlage (Permeat). (C) zeigt das auf Zulaufprobe normierte FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)

Bei der Bewertung der in Abbildung 5.9-11 A-B gezeigten, im negativen Modus aufgenommenen APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren geht man analog wie in Abbildung 5.9-10 A-C bei den positiv ionisierbaren Stoffen, vor. Auf eine Normierung auf die Intensität des Zulaufs wurde bei dem FIA/MS(-)-Spektrum des Permeats verzichtet (Abbildung 5.9-11). Hier kam es aufgrund der ausgewiesenen Intensität des Ionenstroms zu keiner Elimination, wie zuvor in Abbildung 5.9-10 gezeigt, sondern vielmehr zu einer Intensitätsverstärkung des Ionenstroms. D.h., im MBR-Prozess waren aus den im Zulauf enthaltenen, bevorzugt positiv ionisierbaren Stoffen durch biologischen Umbau bevorzugt negativ ionisierbare Stoffe entstanden, die dann im Permeat erfasst wurden. Die Intensität des negativen Ionenstroms wies in diesem Falle auf eine Präferenz zu einem vermehrten Umbau auf negativ ionisierbare Stoffe hin.



Abbildung 5.9-11: Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (oben) der Zulaufprobe und (unten) der Ablaufprobe der MBR-Anlage (Permeat)

Wie beschrieben entstehen bei positiver Ionisierung Molekülionen oder Moleküladdukt-Ionen, bestehend aus [M]⁺-, [M+H]⁺- oder [M+NH₄]⁺-Ionen bzw. im negativen Modus [M- 1]⁻Ionen. Bei diesem Textilabwasser sind die Muster der Spektren sowohl bei den positiv erzeugten Spektren als auch bei den negativen Übersichtsspektren der SPE-Extrakte annährend gleichgewichtig mit Ionen besetzt. Alle FIA/MS-Spektren des Zulaufund des Permeatextraktes (vgl. Abbildung 5.9-10 A-C bzw. Abbildung 5.9-11), aufgenommen im positiven oder negativen Modus, sind darüber hinaus geprägt durch äquidistante Ionen mit Δ m/z 44 (z.B. (Abb. 5.9.2A) m/z 300, 344...., (z.B. (Abb. 5.9.2B) m/z 284, 328....., (z.B. (Abb. 5.9.3A) m/z 796, 840...., (z.B. (Abb. 5.9.3B) m/z 384, 428...), die u.a. für Polyetherverbindungen, wie sie z.B. als nichtionische Tenside und als deren Abbauprodukten vorkommen, charakteristisch sind.

Auch hier kann man mit Hilfe der FIA/MS-Übersichtsspektren halbquantitative Abschätzungen durch Mustererkennung treffen. Das FIA/MS(-)-Spektrum des Permeatextrakts (Abbildung 5.9-11 B) belegt hier jedoch eine Zunahme negativ ionisierbarer Stoffe, da eine Steigerung der Ionenstromintensität zu beobachten ist.

Die Komplexizität der FIA/MS-Spektren der SPE-Extrakte und die daraus gewonnenen Informationen machten im weiteren Verlauf den Einsatz chromatographischer Trennmethoden (LC) in Kopplung mit unterschiedlichsten MS-Methoden (MS, MS/MS im Produktund Elternionen-Scan-Modus) unerlässlich. Dadurch werden isomere und isobare Verbindungen erkannt. Gleichzeitig minimiert sich die Gefahr von Interferenzen der Stoffe untereinander bei einer evtl. Erzeugung von Produktionenspektren zum Zweck der Identifikation. Diese sind für die Identifizierung essentiell und erst nach einer erfolgreichen Identifikation ließen sich Stoffe im LC- oder auch FIA/MS Modus quantifizieren, sofern Standards vorhanden waren.

5.9.6.4 Untersuchung auf polare Stoffe mittels LC/MS im positiven bzw. negativen APCI-Ionisierungsmodus

In Abbildung 5.9-12 und Abbildung 5.9-13 werden die im positiven Modus aufgenommenen APCI-LC/MS(+) Totalionenstromchromatogramme (TIC) zusammen mit ausgewählten Massenspuren gezeigt. Neben diesem TIC werden anhand des FIA/MS-Spektrums ausgewählte Massenspuren und die bei 230 nm aufgenommene UV-Spur des Zulaufs gezeigt. Tributylphosphat (m/z 267), Polyethylenglykol (PEG) (m/z 300, 344, 388; Δ m/z 44) sowie nichtionsche Tenside mit vorgegebener Polyetherkettenlänge (EO₇) und variabler Alkylkettelänge (C₈-C₁₂) (m/z 456, 470, 484.....512; Δ m/z 14) ließen sich durch LC auftrennen und erkennen. Durch LC in Verbindung mit UV-Detektion ließ sich eindeutig ausschließen, dass die mit Δ m/z 44 äquidistanten Ionen mit m/z 400, 444..., (OPEO) bzw. 414, 458.... (NPEO) zu Alkylphenolethoxylat-Verbindungen (APEO) gehörten. Weder die beobachtete Retentionszeit stimmte mit diesen überein, noch zeigten die detektierten Stoffe in der UV-Spur eine für APEO charakteristische UV-Absorption.

Mit Ausnahme der C₈-C₁₂-Tenside (m/z 456, 470, 484.....512) ließen sich als weitere Verbindungen C₁₁-C₁₃-Tenside (EO₅) chromatographisch abtrennen, der Großteil der übrigen Stoffe eluierte jedoch trotz gezielter Modifikation des Elutionsmittels bereits zusammen mit den PEG-Homologen, d.h., es handelte sich um extrem hydrophile (polare) Stoffe, die sich so auf RP-C₁₈-Material nicht retardieren ließen.

Die Massenspuranalyse zeigte, dass hier die angewandte RP-C₁₈-LC-Auftrennung selbst bei weitgehender Variation der chromatographischen Bedingungen unter Verwendung entsprechender Modifier und Ionen-Paar-Reagenzien versagte. Vergleicht man die Ergebnisse der Massenspuranalysen, so erkennt man, dass die chromatographische Trennung in allen Fällen einzig und allein von der Alkylkettenlänge abhing, die Polyetherkettenlänge dagegen blieb unter diesen Bedingungen für die Trennung irrelevant und übte keinen Einfluss auf die Trennung aus, d.h., homologe Verbindungen mit identischer Alkylkettenlänge eluierten zeitgleich, EO-Kettenlängen waren RT-Zeitirrelevant, so wie dies auch in der Literatur beschrieben wurde [76, 77, 81]. Auffällig war, dass so gut wie keine Retention für die mittels DAD bei 230 nm registrierten UV-aktiven Stoffe stattfand (Abbildung 5.9-12 g), die selbst aber weder im positiven noch negativen APCI-Modus erfasst werden konnten.

Eine chromatographische LC-Trennung der in Abbildung 5.9-11 A mit negativer APCI-Ionisierung im FIA/MS-Modus gezeigten Inhaltsstoffe des Zulaufs resultierte in einem LC/MS(-)-Ionenstromchromatogramm, welches nur eine geringe Tendenz zur Auftrennung der negativ ionisierten Inhaltsstoffe zeigte. Eine so komplexe Mischung derartig durch Äquidistanz differenzierter Ionen war zuvor nie beobachtet worden, so dass zu derartigen Inhaltsstoffen keinerlei Informationen vorlagen.

Der im positiven Modus aufgenommene TIC des zugehörigen Permeat-Extrakts aus Abbildung 5.9-10 B zeigt eine deutliche Verschiebung der Signale zu geringeren Retentionszeiten (RT), wobei der Gesamtionenstrom im Bereich > 7 min aus Ionen mit statistischer Massenverteilung zusammengesetzt zu sein schien. D.h. zum Einen, die Stoffe waren durch die biologische Behandlung sehr viel polarer geworden und wurden unter den standardisierten LC-Bedingungen für Zulaufextrakte kaum noch retardiert und, zum Anderen, noch viel weniger fokussiert.

Die gezielte Suche nach zuvor noch im Zulaufextrakt nachgewiesenen Stoffen über die Massenspuranalyse führte mit Ausnahme der Massenspuranalyse auf Tributylphosphat zu keiner befriedigenden LC-Trennung. Die Signal/Rausch-Verhältnisse (S/N) in den Massenspuren ließen keine Aussagen über das Vorhandensein der gesuchten Stoffe zu. Es musste deshalb davon ausgegangen werden, dass die im Zulauf vorhandenen Verbindungen im Permeat nach aerober biologischer Behandlung weitestgehend eliminiert bzw. nicht mehr in der ursprünglichen Form sondern ggf. noch als Metaboliten vorhanden waren.



Abbildung 5.9-12: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.9-10 A: (h) RIC und ausgewählte Massenspuren: (a) Tributylphosphat, (b-f) homologe nichtionische

Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (7 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge ($C_8 - C_{12}$), (g) UV-Spur, aufgenommen mit 230 nm



Abbildung 5.9-13: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.9-10 A: (h) RIC und ausgewählte Massenspuren: (a-c) Polyetherverbindungen mit Octylphenolethoxylat-analogen Ionenmassen, jedoch abweichender RT, (d-f) Polyetherverbindungen mit Nonylphenolethoxylat-analogen (NPEO) Ionenma-
353

ssen, jedoch von NPEO abweichender RT. (g) UV-Spur, aufgenommen mit 230 nm

Die im FIA/MS-Übersichtsspektrum des Permeats in Abbildung 5.9-10 B erkennbaren Ionenmuster deuteten jedoch immer noch auf Polyetherverbindungen mit Polyethylenglykol-Strukturelementen hin, d.h., homologe Verbindungen erscheinen im FIA/MS-Übersichtsspektrum mit Ionenmassendifferenzen von $\Delta m/z$ 44. Vermutungen zur Entstehung von carboxylierten (+ Δ m/z 14), di-carboxylierten (+ Δ m/z 28) bzw. carbonylierten (+ Δ m/z 2) Verbindungen, deren Bildung im aeroben Abwasserreinigungsprozess in der Literatur [62, 77] beschrieben wurde, ließen sich jedoch weder durch LC/MS- noch FIA/MS/MS-Analysen bestätigten. Während Stoffe mit entsprechenden Ionenmassen im FIA/MS-Übersichtsspektrum als dominante Ionencluster aus dem Untergrund hervortraten (m/z 412, 414, 416, 426, 428, 430 und 432), ließen sich bei entsprechenden Massenspuranalysen auf derartige Stoffe jedoch nur für wenige (m/z 416, 428 und 430) eine Fokussierung mit mittelmäßigem S/N-Verhältnis im LC-Prozess erreichen (vgl. Abbildung 5.9-15). Alle Signale tauchten in den Massenspuren im Bereich \leq 5 min auf und mussten daher als sehr polare Verbindungen angesehen werden. Es wurde aufgrund des chromatographischen Verhaltens vermutet, dass bei der MBR-Behandlung komplexe Gemische mittelpolarer bis polarster isomerer und isobarer geladener und ungeladener Verbindungen entstanden waren. Mit statistisch verteilter Retentionszeit passierte dieses Gemisch die zur Auftrennung eingesetzten LC-Säulen und es war selbst unter ion-pairing Bedingungen, wie sie beim Textilabwasser T1 mit einigem Erfolg eingesetzt wurde, keine Beeinflussung (Fokussierung) zu beobachten.

Nach dem hier betrachteten MBR-Behandlungsprozess kann aufgrund des Verhaltens eines Teils der bereits im Zulauf vorhandenen Gruppen von Komponenten davon ausgegangen werden, dass der nicht eliminierte Anteil derartiger Stoffe sowie die biochemischen Abbauprodukte dazu befähigt sein würden, in das Grundwasser vorzudringen. Auch bei der Aufbereitung von Trinkwasser aus Oberflächenwässern und trotz hoher biologischer Aktivität der Bodenfiltrationsstrecken in diesen Prozessen werden ein Teil der Stoffe die Trinkwasseraufbereitung erreichen. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit dieser Stoffe kann eine Bioakkumulation aber ausgeschlossen werden.



Abbildung 5.9-14: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.9-10 B: (h) RIC und aufgrund der Zulauf-Inhaltsstoffe ausgewählte Massenspuren: (a) Tributylphosphat, (b) Polyethylenglykol, (c-g) homologe nichtionische Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (7 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (C₈ - C₁₂)



Abbildung 5.9-15: APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.9-10 B: (h) RIC und aufgrund der Zulauf-Inhaltsstoffe ausgewählten Massenspuren evtl. oxidativ entstandener biochemischer Umsetzungsprodukte vom Carboxylat-Typ, di-Carboxylat-Typ bzw. Carbonyl-Typ

5.9.6.5 Resümee

Die mit Hilfe substanzspezifischer analytischer Methoden durchgeführten Untersuchungen an Abwässern aus der Textilveredlung, die der Herstellung von rohweißen und gefärbten Garnen diente, zeigten im Vergleich mit Abwässern einer Tuchfabrik Parallelen in Bezug auf das Inhaltsstoffspektrum.

Neben nur sehr wenigen flüchtigen, z.T. aber auch sehr persistenten Inhaltsstoffen wurden in dem zu behandelnden Textilabwasser überwiegend polare Stoffe nachgewiesen. Überwiegend waren dies sicherlich Stoffe, die bei der Herstellung von rohweißen und gefärbten Garnen durchzuführenden Arbeitsschritten als Hilfsmittel - Avivagen bzw. Wasch- und Reinigungsmittel - eingesetzt worden waren. Jedoch konnte ein mit der zu veredelnden Ware zugekaufter Anteil an Behandlungschemikalien nicht ausgeschlossen werden.

Nur wenige der Verbindungen waren mittels GC/MS nachweisbar und konnten nach Extraktion und GC-Trennung als unpolare Stoffe detektiert werden. Die NIST-Bibliothek erlaubte die Identifikation einiger weniger Stoffe. Insbesondere das Tributylphosphat (TBP) ließ sich, wie bei der Tuchproduktion auch beobachtet, in Zu- und Ablauf nachweisen.

Der weitaus größere Anteil der Abwasserinhaltsstoffe dieses Textilabwassers konnte mittels FIA/MS und LC/MS erfasst werden. Da seitens des Textilveredlers keine Vergleichssubstanzen aus dem Behandlungsprozess zur Verfügung gestellt wurden oder der Produktionenbibliothek der eingesetzten MS-Geräte entnommen werden konnten, ließen sich viele der detektierten anthropogen eingetragenen Stoffe nur unter erheblichen Schwierigkeiten durch MS/MS im FIA oder LC Modus identifizieren.

Bei den durchgeführten halbquantitativen Abschätzungen der Gehalte an unpolaren und polaren Stoffen im Zulauf bzw. im Permeat nach der MBR-Behandlung, konnte bei dem hier vorgestellten Beispiel einer Produktionsabwasser-Charge von einer weitestgehenden Elimination vieler im Zulauf enthaltener Stoffe ausgegangen werden. Nur ein geringer Anteil von Stoffen, die während der Wasch- und Spülvorgänge zum Einsatz kamen, waren dann im Permeat enthalten, wohingegen aus dem überwiegenden Anteil durch biochemischen Abbau Metaboliten entstanden waren. Während in anderen Textilabwässen Polyethylenglykole nach der Behandlung als Metaboliten nichtionischer Tenside vom Typ der Alkylethoxylate (AEO) oder Alkylphenolethoxylate (APEO) vorkamen, waren bei diesem Abwasser die PEGs bereits im Zulauf vorhanden und nahmen auf dem Weg zum Permeat des Textilabwassers stetig ab, so dass die Polyethylenglykol-Homologen (PEG) nur noch mittels Massenspuranalyse bestimmt werden konnten. Im Zulauf ließen sich ebenso die als oberflächenaktive Stoffe (Tenside) eingesetzten Alkylethoxylate aus den C₈-C₁₂-

spuranalyse problemlos nachweisen und mittels MS/MS identifizieren. Im Permeat dagegen ließen sich diese Verbindungen trotz spezifischer MS/MS-Elternionen-scans zum Teil und nur noch sehr schwer nachweisen. Die Konzentrationen ausgewählter homologer AEO-Verbindungen im Permeat lagen z.T. unterhalb der Nachweisgrenze (LOD_{Permeat}) von ca. 5 µg/L. Eine exakte Quantifizierung hätte jedoch eine je nach Polyether-Kettenlänge eine um den Faktor 2-5 höhere Konzentration (LOQ_{Permeat}) bedingt.

Die beim Textilabwasser der Tuchfabrik zuvor diskutierte Problematik, dass sich aufgrund der Vielzahl der homologen Verbindungen solcher Alkylethoxylat-Gemische mit variierenden PEG-Kettenlängen die absoluten Mengen der AEO auf eine Vielzahl von Einzelkomponenten unterschiedlicher m/z-Verhältnisse verteilte, konnte auch hier beobachtet werden. Isomere und isobare Strukturen dieser Stoffe sorgten darüber hinaus für eine Aufspaltung der Signale, sofern LC zur Fokussierung eingesetzt wurde. Dies trug nicht zur Verbesserung der Erfassungsgrenzen bei.

Wegen der weitgehenden Elimination anthropogen eingetragener Stoffe während des Behandlungsprozesses bereiteten die in den Permeaten nachweisbaren Stoffe erhebliche Probleme bei der Identifikation, da die Konzentrationen der Analyten sehr klein waren. Obwohl es sich aufgrund der Produktionenspektren wahrscheinlich um monound di-carboxylierte bzw. carbonylierte Polyetherverbindungen handelte, wich deren chromatographisches Verhalten grundlegend von dem der sauber chromatographisch getrennten AEOs ab. Wie bei den Abwässern der Tuchfabrik könnte der Grund für dieses Verhalten wie folgt erklärt werden. Es könnten stark polare, vielleicht sogar ionische Stoffe durch Metabolisierung entstanden sein.

Das Problem, keine kommerziell erhältlichen Standards für diese Stoffe noch Produktionen-Vergleichsspektren zu besitzen, ist der Grund für ihre schwierige Identifikation, die nur durch aufwändige Interpretation der Produktionenspektren realisierbar war, falls zuvor mittels CID aussagefähige Produktionenspektren erhalten worden waren. Anders als bei Textilabwasser T1 waren IC-Säulen (Ionenaustauschersäulen) nicht in der Lage, diese Stoffe vor der MS-Detektion zu trennen.

Die Quantifizierung der durch biochemischen Abbau entstandenen, mittels FIA/MS/MS nachgewiesenen Alkylethercarboxylate, war nicht möglich, da die Bestimmungsgrenze (LOQ) für diese Stoffe im Permeat unterschritten wurde. Die als Avivagen bzw. als Wasch- und Reinigungsmittel im Behandlungsprozess eingesetzten Stoffe - Tributylphosphat (TBP) und Alkylethoxylate - wurden während der MBR-Behandlung in der Konzentration teilweise bzw. fast vollständig vermindert. Für die im MBR-Prozess sich aus den positiv ionisierbaren Stoffen bildenden, stark polaren, nunmehr negativ ionisierbaren Metaboliten konnte dagegen eine Konzentrationserhöhung beobachtet werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des F&E-Vorhabens wurden 9 verschiedene Abwässer, davon 7 (C1 bis C7) aus dem Bereich der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie zwei (T1 und T2) Abwässer aus dem Bereich der Textilveredelung, in Membranbioreaktoren (MBR) behandelt. Sämtliche Abwässer wurden in labortechnischen Anlagen (V_{BB} ca. 250 L) auf dem Versuchsfeld des ISA auf der ARA Aachen-Soers, zwei Abwässer (C5 und T1) zusätzlich in einer vor Ort aufgestellten, halbtechnischen Versuchsanlage (V_{BB} max. 6 m³) behandelt und untersucht. Die Betriebszeiträume der labortechnischen Untersuchungen 5 bis 10 Monate.

Je nach Abwasserzusammensetzung wurden die Anlagen mit bzw. ohne weitergehende Stickstoffelimination betrieben. Zur Abtrennung der Biomasse wurden hinsichtlich Cut-Off, Membranmaterial und Betriebsweise (getaucht bzw. Crossflow), unterschiedliche, marktgängige Membranmodule eingesetzt.

Zur Ermittlung der abwasserspezifischen Reinigungsleistung des Behandlungsverfahrens wurden Zu- und Ablauf der Anlagen zeitkorrespondierend beprobt und unter Einsatz konventioneller Abwasseranalysen sowie substanzspezifischer analytischer Methoden untersucht. Für die flüchtigen, unzersetzt verdampfbaren Abwasserinhaltsstoffe wurde Gaschromatographie (GC)* in Kombination mit Massen- (GC/MS) und Tandemmassenspektrometrie (GC/MS/MS) eingesetzt. Die polaren Stoffe wurden mittels Fließinjektionsanalyse (FIA) bzw. nach flüssigkeitschromatographischer Trennung (LC) gekoppelt mit MS über Atmosphärendruck-Interfaces (API: APCI = Atmospheric Pressure Chemical Ionisation und/oder ESI = Elektrospray) in Form ihrer Molekül- bzw. Moleküladduktionen im positiven bzw. negativen Modus detektiert. Zur Identifikation durch stoßinduzierte Dissoziation (CID) wurde MS/MS eingesetzt, mit deren Hilfe die dafür essentiellen Fragmentspektren (Produktionen) erzeugt wurden.

Den Detektionsverfahren bzw. den aus Abwässern nachzuweisenden Stoffen angepasste und optimierte Extraktions- und Anreicherungsverfahren (Dampfraum-Analyse-(Headspace), Festphasen- (SPE) bzw. flüssig/flüssig-Extraktion) kamen zur Anwendung.

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurden die jeweiligen Prozessparameter der Versuchsanlagen, vor allem die der Membranstufe, erfasst.

Sämtliche Abwässer wurden bzgl. ihrer Herkunft und ihrer Zusammensetzung charakterisiert. Die Darstellung und Bewertung der Versuchsergebnisse aus der labor- bzw. halbtechnischen Behandlung der Abwässer in MBR erfolgte nach betrieblichen Erkenntnissen, nach Erkenntnissen hinsichtlich der Reinigungsleistung bzgl. der Anforderungen nach Anhang 22 bzw. 38 AbwV sowie auf Basis der Erkenntnisse aus den substanzspezifischen Untersuchungen.

Die spezifischen Unterschiede der untersuchten Abwässer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und auch hinsichtlich ihrer Behandelbarkeit in MBR ermöglicht nur begrenzt eine abwasserübergreifende, integrale Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse. Bzgl. dieser abwasserspezifischen Erkenntnisse wird auf die Auswertungen in Kapitel 5 verwiesen.

Im Folgenden werden daher nur einige allgemeingültige Erkenntnisse bzgl. der behandelten 9 Abwässer erläutert.

Die erzielbaren Eliminationsgrade bzgl. **organischer Verbindungen**, erfasst als CSB bzw. TOC, entsprechen weitgehend den anhand von Zahn-WellensTests bestimmten maximalen Eliminationsgraden. Die hierfür benötigten hydraulischen Durchflusszeiten des Abwassers im Bioreaktor liegen weit unterhalb der für den entsprechenden Eliminationsgrad im Zahn-Wellens-Test ermittelten Versuchsdauer. Adaptionsbedingte signifikante (> 10 %) Erhöhungen der Eliminationsgrade gegenüber nicht adaptierten Belebtschlämmen konnten nicht beobachtet werden.

In Abhängigkeit von der biologischen Abbaubarkeit bzw. der im Zahn-Wellens-Test benötigten Versuchsdauer zur Erreichung des maximalen Eliminationsgrades wurden die Bioreaktoren mit abwasserspezifisch sehr unterschiedlicher **hydraulischer Durchflusszeit** bzw. **Schlamm- und Raumbelastung** betrieben. Im besten Fall konnten für ein gut abbaubares Abwasser (C3) mit einem Eliminationsgrad bzgl. des CSB von stets > 95 % bei Durchflusszeiten von ca. 10 h und einer extrem hohen Schlammbelastung von ca. 0,5 kg CSB/ (kg TS * d) sämtliche Anforderungen nach Anhang 22 AbwV eingehalten werden.

Für die durch den Parameter **AOX** erfassten Verbindungen wurden bei den relevanten Abwässern der chemischen Industrie Eliminationsgrade im Bereich von ca. 30 bis 60 % ermittelt. Bei erhöhten Ausgangskonzentration konnten entsprechend die Anforderungen nach Anhang 22 AbwV nicht eingehalten werden. Eine Steigerung der spezifischen Eliminationsgrade im Zuge von Adaptionseffekten der Biozönose wurden in keinem Fall beobachtet.

Für die Abwässer der untersuchten Textilbetriebe konnte eine erhebliche Reduzierung der **Färbung** erzielt werden, wodurch zum größten Teil die nach Anhang 38 AbwV geltenden Grenzwerte für die direkte Einleitung unterschritten wurden.

Die erzielbare Leistung der eingesetzten **Membranstufen** unterschied sich abwasserspezifisch erheblich. Generell ist ein maximaler Abbau der biologisch verfügbaren organischen Verbindungen innerhalb des Bioreaktors zu gewährleisten, um eine foulingbedingte rasche Permeabilitätsabnahme zu verhindern. Bedingt durch schwer abbaubare Verbindungen kam es abwasserspezifisch (siehe z.B. C5) innerhalb des Bioreaktors zur Aufkonzentrierung von Stoffen, die die Filtrierbarkeit des Schlamm-Wasser-Gemisches stark herabsetzten. Im Zuge einer Anlagenauslegung ist hierbei mit einem höheren spezifischen Membranflächenbedarf und demzufolge mit erhöhten spezifischen Behandlungskosten zu rechnen.

Die Wahl der **Porenweite bzw. Trenngrenze** der Membranen kann relevant für die erreichbare Permeatqualität sein. Fallweise konnte durch den Einsatz geringerer Porenweiten bzw. Trenngrenzen eine Steigerung der Permeatqualität, um bis zu 20 % erzielt werden. Ein Einfluss unterschiedlicher **Membranmaterialien** bzw. deren physikalisch-chemischer Eigenschaften auf die Permeatqualität wurde nicht beobachtet. Dieses konnte für ausgewählte Abwasserchargen in konventionellen und substanzspezifischen Untersuchungen bestätigt werden.

Zusammenfassend wird in Tabelle 5.9-1 eine Bewertung der abwasserspezifischen Eignung des MBR-Verfahrens nach Reinigungsleistung und Leistung der Membranstufe gegeben.

Demnach ist für drei der untersuchten Abwässer ein alleiniger Einsatz des MBR-Verfahrens zur Reinigung geeignet. Gegenüber konventionellen MBR-Anwendungen ist nicht mit einem deutlich erhöhten Membranflächenbedarf zu rechnen, so dass von einem wirtschaftlich vertretbaren Einsatz ausgegangen werden kann.

Für sechs Abwässer ist eine Vor- bzw. Nachbehandlung des Abwassers vorzusehen, um sämtliche Anforderungen der jeweils geltenden Anhänge zu erfüllen. Bei drei dieser Abwässer ist zudem mit einem erhöhten Membranflächenbedarf zu rechnen, so dass entsprechend von deutlich höheren spezifischen Behandlungskosten auszugehen ist.

Tabelle 5.9-1:Zusammenfassende Bewertung der abwasserspezifischen Eignung
des MBR-Verfahrens nach Reinigungsleistung und Leistung der
Membranstufe

Abwasser	Reinigungsleistung gem. Anh. 22 bzw.38 der AbwV	Leistung der Membranstufe	Eignung des MBR-Verfahrens
C1	-	+	ungeeignet als alleinige Behandlungsstufe
C2	-	o	ungeeignet als alleinige Behandlungsstufe, zudem erhöhter Membranflächenbedarf zu

Abwasser	Reinigungsleistung gem. Anh. 22 bzw.38	Leistung der Membranstufe	Eignung des MBR-Verfahrens
	der AbwV		
			erwarten
C3	+	+	geeignet als alleinige Behandlungsstufe
C4	+	+	geeignet als alleinige Behandlungsstufe
C5	-	ο	ungeeignet als alleinige Behandlungsstufe,
			zudem erhöhter Membranflächenbedarf zu
			erwarten
C6	-	+	ungeeignet als alleinige Behandlungsstufe
C7			ungeeignet als Behandlungsstufe
T1	+	+	geeignet als alleinige Behandlungsstufe
T2	-	+/-	ungeeignet als alleinige Behandlungsstufe,
			zudem erhöhter Membranflächenbedarf für
			getauchte Systeme zu erwarten

+	sämtliche untersuchten Parameter entsprachen den geltenden Anforderungen bzw. hohe Flussleistungen wurden erzielt
0	Einhaltung des geltenden Anhanges nur in Kombination mit weiteren Verfahren möglich bzw. es wurden mittlere Flussleistungen erzielt
-	Anforderungen des geltenden Anhanges wurden nicht eingehalten bzw. es wurden nur geringe Flüsse erzielt

Die Abwässer ließen sich auf Basis der Ergebnisse aus substanzspezifischen Untersuchungen gut charakterisieren. Neben einem Abwasser mit überwiegend flüchtigen organischen Lösungsmitteln enthielten die anderen Abwässer aus der chemischen Industrie sowohl unpolare als auch polare Stoffe. Der Anteil der polaren Stoffe überwog jedoch deutlich, d.h., die GC/MS-TICs wiesen unpolare Einzelstoffe nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen aus. Die Abwässer aus der Textilveredlung und der Erzeugung von Waschrohstoffen wurden von polaren Stoffen dominiert, die fast ausschließlich mittels FIA- und LC/MS bestimmt werden konnten.

Um mittels substanzspezifischer Nachweis- und Quantifizierungsmethoden die Eliminationsleistung des MBR-Verfahrens für unterschiedliche Abwässer qualitativ und quantitativ beurteilen zu können, ist zum einen der Nachweis der Substanzen, zum anderen die Identifikation dieser Stoffe notwendig und - last but not least - sind zur Quantifizierung Standards in wägbarer Menge unerlässlich.

Die beiden eingesetzten API-Methoden, APCI und ESI, vermochten den Nachweis von Molekülen bis ca. 2.500 Dalton weitgehend abzudecken. Mit Ausnahme des Alkylethersulfat-Nachweises wurden die Untersuchungen jedoch allein mittels APCI durchgeführt.

362

Bei den substanzspezifischen Untersuchungen der Abwässer wurden jedoch die Grenzen der Identifizierung und Quantifizierung organischer Abwasserinhaltsstoffe mittels MS offenbar. Identifizierung und Quantifizierung sind eng miteinander verknüpft, d.h., ohne Identifizierung mit anschließendem Einsatz identifizierter Stoffe als Kalibrierstandards ist eine Quantifizierung mit Hilfe des Detektors "MS" nicht möglich!

Während für die Identifikation unpolarer Abwasserinhaltsstoffe, welche im EI(+)-Modus detektiert wurden, die kommerziell erhältliche NIST-Bibliothek zur Verfügung stand, deren Bestand an EI(+)-Produktionen-Referenzspektren oftmals nicht ausreichte, standen für die Identifikation polarer Stoffe keinerlei Produktionen-Spektrenbibliotheken zur Verfügung. Mit Ausnahme der Referenzsubstanzen, die zuvor verfügbar und deren Produktionenspektren in der selbsterstellten Spektrenbibliothek gespeichert worden waren, bzw. den zur Verfügung gestellten Formulierungen zur Textilbehandlung standen keinerlei Vergleichsspektren, zur Verfügung. Es musste deshalb auf Surrogatstandards zurückgegriffen werden. Insbesondere für Abwasserinhaltsstoffe aus der Synthesechemie standen keine Referenzmaterialien zur Verfügung wohingegen ein begrenztes Spektrum von Referenzmaterialien durch einen der Textilveredler bereitgestellt wurde. Aber selbst in diesen Fällen standen nicht zwangsläufig auch entsprechende Reinsubstanzen als Kalibrierstandards in wägbarer Menge zur Verfügung. Auch für evtl. während der Behandlung mittels MBR entstehende, im Permeat nachweisbare Metaboliten standen keine Vergleichssubstanzen zwecks Identifikation und Quantifizierung zur Verfügung.

Alternativ wurden deshalb für Stoffe mit gleichen Retentionszeiten und Massenspektren sowie Ionen bzw. Ionenclustern in Zulauf- und Permeatextrakt keine absoluten Konzentrationen angegeben, sondern relative Ab- oder bei entstehenden Metaboliten auch Zunahmen. Die in diesen Fällen überwiegend benutzte Mustererkennung in Verbindung mit der Normierung zeitkorrespondierend entnommener Proben von Zu- und Ablauf erwies sich als probate Methode, Eliminationsergebnisse abzuschätzen, da die relativen Veränderungen visuell unmittelbar erkennbar waren.

Bei aller Vielfältigkeit der behandelten und untersuchten Abwässer waren in der überwiegenden Anzahl der Permeate die unpolaren, mittels GC/MS nachweisbaren Stoffe weitgehend eliminiert. Neben biochemischem Abbau war die Adsorption am Belebtschlamm für die Elimination verantwortlich. Eine Ausnahme bildete das Abwasser aus der Abgaswäsche des Pharmabetriebes. Statt abgebaut zu werden, wurde ein Teil der flüchtigen Lösungsmittel mit der Abluft ausgetragen. Einige flüchtige polare Ether überdauerten sogar die Behandlung und waren neben einem pharmazeutischen Wirkstoff, der sowohl im GC/MS- als auch LC/MS-Modus erfasst werden konnte, nachweisbar.

Substanzspezifische Untersuchungen der anderen behandelten Abwässer unter Verwendung von FIA- und LC/MS bzw. -MS/MS zeigten, dass überwiegend nicht flüchtige polare, hydrophile organische Verbindungen in den Permeaten nach MBR-Behandlung präsent waren. Aber auch polare, unzersetzt verdampfbare und somit sowohl mittels GC als auch LC handhabbare Stoffe wurden nachgewiesen. Das bestätigte erneut, dass die Polarität eines Moleküls eine der wichtigsten Eigenschaften ist, eine biochemische Behandlung möglichst unbeschadet zu überstehen. Die polaren, hydrophilen Stoffe stellen damit nicht nur die prägenden Inhaltsstoffe konventionell gereinigter Abwässer [6, 11, 13, 15, 16, 21, 26, 43, 51, 52, 56] und danach der Vorfluter [2, 13, 15, 17-21, 89-91] dar, auch die Permeate MBR-behandelter Abwässer enthalten überwiegend derartige Stoffe [6, 74, 78-80]. Verantwortlich dafür ist das Wasser als das polarste existierende Lösungsmittel, welches seine hydratisierenden und solvatisierenden Eigenschaften zur Lösung dieser polaren Stoffe und zur Stabilisierung dieser Lösungen zur Verfügung stellt ("Similis similibus solvuntur". Gleiches wird von Gleichem gelöst (Paracelsus)).

Auf molekularer Ebene verhindert die sich ausbildende stabile Hydrathülle die zum biochemischen Abbau essentielle Adsorption an die Zellmembranen der Bakterien der Abwasserbiozönose. Gleichzeitig dient das Wasser als ideales Transportmittel durch den biochemischen Abwasserreinigungsprozess und fördert auch den Transport durch die nachgeschaltete Mikrofiltrationsmembran.

Trifft man bei diesen MBR-Behandlungen eine Einteilung der Relevanz nach den Kriterien der Elimination und stuft die Stoffe entsprechend ihrer Zugehörigkeit in Relevanz-Klassen ein, die durch die Eliminierbarkeit im MBR-Prozess definiert sind, so ergibt sich für die unterschiedlichen Abwässer folgende Einteilung:

Relevanz- Klasse	Präsenzkriterium (Zulauf)	Präsenzkriterium (Permeat)	Eliminationsgrad
1	Im Zulauf vorhanden	Im Ablauf nicht mehr nachweisbar (weitestgehende Elimination)	> 95 %
2	Im Zulauf vorhanden	Im Ablauf in stark verminderter Konzentration nachweisbar	≥ 50 %
3	Im Zulauf vorhanden	Im Ablauf mit gering verminderter Konzentration nachweisbar	< 50 %

Abwasser-		Relevanz-Klassen	
	1	2	3
C1	Organische Lösungsmittel (GC)** (Ether, Ketone)	Organische Lösungsmittel (GC)** (Cyclische Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan)	Tramadol (GC)** (LC)**
	Nascopine (GC)**	1,3;2,4-Di-O-benzylidene- erythritol (GC)**	
		1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro- acridine (GC)*	
		5-Butyl-2-[1,3-heptadienyl]- pyrroline (GC)*	
C2	Di-ethylhexyl-phthalat (GC)*	2,2-Dimethyl-5-hexen-3-ol (GC)*	poly-(1,2-Propandiol) (LC)**
	3-Phenoxy-1,2-propandiol (GC)*	Buttersäure-2-brom- propylester (GC)*	
	Dimethyl-(ethyl)-siloxi- undecan (GC)*	2,2-Dimethyl-5-hexen-3-ol (GC)*	
	Oxiran (GC)*		
С3	Nitroso-pyrrolodine (GC)*	Benzylalkohol (GC)*	Octadecansäure (GC)*, neu entstanden im MBR-Prozess
		Bis-(2-ethyl-hexyl) phthalate (GC)*	
	Octylphenol-ethoxylat (LC)** sind Vorläuferverbindungen der Octylphenole	Polyethylenglykol (LC)**	
	Nonylphenol-ethoxylat (LC)** sind Vorläuferverbindungen der Nonylphenole		
	Decylphenol-ethoxylat (LC)** sind Vorläuferverbindungen der Decylphenole		
	Lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS) (LC)**		
C4	Toluol (GC)*	Alkylethoxylate (AEO) (LC)** stellen Vorläuferverbindun- gen für PEG dar	Alkylethoxylate (AEO) (LC)** in Abhängigkeit zur Struktur; sind i.d.R. Vorläuferverbin- dungen des PEGs
	Toluolsulfonsäure (GC)*		Polyethylenglykol (PEG)

Abwasser-		Relevanz-Klassen	
	1	2	3
			(LC)** teilweise neu im
			MBR-Prozess entstanden
	Aliphatisches Keten (GC)*		
	Dodecyl-oxymethyl-oxiran (GC)*		
	Alkohole (>C ₁₂) (GC)*		
	Alkylethersulfate (AES) (LC)**		
05	Diathyd (hiatrimathydailyd)	A on duitril Kondonactions	A an duitril Kandanaatiana
05	kieselsäure-ester (GC)*	produkte (LC)**	produkte (LC)**
	(Cyanometyl-1H-pyrrol-3-yl)- propionitril (GC)*	Acrylsäurederivate (LC)**	Acrylsäurederivate (LC)**
	Copaene-8-ol (GC)*		
	Bis-(2-bromoethyl)sulfoxide (GC)*		
	Isothiocyanato-cyclohexan (GC)*		
	Decahydro-isoquinoline- carbonitril (GC)*		
	Isopropylidene-tetracyclodo- decen (GC)*		
	PEG (LC)**		
C6	Methoxy-ethoxy-octan (GC)*		Tributy/phoophot (CC)*
	Ethylnexanol (GC)*		
	Cyclonexanol-Denvat (GC)		Polypropylenglykol (PPG) (LC)**
	Cyclopentadien-Derivat. (GC)*		PEG-Derivate (LC)** (oxidierte Verbindungen z.B. carboxylierte Stoffe)
	Dimethylphthalat (GC)*		PPG-Derivate (LC)** (oxidierte Verbindungen z.B. carboxylierte Stoffe)
	Diethyl-phthalat (GC)*		
	Dibutyl-phthalat (GC)*		
	Benzyl-butyl-phthalat (GC)*		
	Methyl-ethyl-phenol (GC)*		
C7	Fettsäureester (> C ₁₉) (GC)*		Organosiliciumverbindungen (GC)*

Abwasser-		Relevanz-Klassen	
	1	2	3
	Hexadecansäureester (GC)*		PEG (LC)**
	AEO-Homologe (LC)** mit unterschiedlicher C- bzw. Polyether-Kettenlänge		Alkylethercarboxylate (AEC) (LC)** als AEO-Metaboliten
T1 [96]	Fettsäureester (> C_{18}) (GC)*	Tributylphosphat (GC)*	Tributylphosphat (GC)*
	Dioctylphthalat (GC)*	AEO (LC)**	Alkylethercarboxylate (AEC) (LC)** als AEO-Metaboliten
	Bis-diethyl-hexyl-phthalat (GC)*		PEG (LC)**
T2	Säuren und/oder Säureester (GC)*	iso-Tributylphosphat (GC)*	Dimethylvinylsilan (GC)*
	Phenolderivat (GC)*	n-Tributylphosphat (GC)*	Dimethyloctanal (GC)*
	Höhere Alkane (> C ₂₀) (GC)*	Tetramethyl-phenyl-pyridin (GC)*	Dibutylphthalsäureester (GC)*
	C ₈ -C ₁₂ -AEO (LC)** (Klassifizierung isomeren- abhängig)	Diethylphthalsäureester (GC)*	Alkylethercarboxylate (AEC) (LC)** als AEO-Metaboliten
	PEG (LC)**	Dioctylphenylamin (GC)*	
		C ₈ -C ₁₂ -AEO (LC)** (Klassifizierung isomeren- abhängig)	

(GC)*: Stoff wurde mittels GC/MS detektiert und identifiziert.

(LC)**: Stoff bzw. Homologengemische wurden mittels FIA/MS und/oder LC/MS detektiert und mittels - MS/MS identifiziert.

Die in den Abwässern beobachteten erzeugerspezifischen Inhaltsstoffe zeigten in allen Fällen ein vergleichbares Verhalten bzgl. ihrer Eliminierbarkeit. D.h., die bei fast allen Abwässern in niedriger Konzentration und geringer Anzahl mittels GC/MS nachweisbaren unpolaren Stoffe wurden weitgehend eliminiert. Für die die Abwässer dominierenden sauerstoff- bzw. beim Pharmaabwasser stickstoffhaltigen, polaren Inhaltsstoffe ließen sich vergleichsweise sehr viel geringere Eliminationsraten erzielen. Zum einen war dies durch die hohe Polarität und die damit verknüpfte Wasserlöslichkeit der Stoffe bedingt, so dass physikalische Eliminationsmechanismen wie "Adsorption am Belebtschlamm" versagten. Zum anderen handelte es sich um synthetische Verbindungen, die sich selbst noch dem biochemischen Abbau durch adaptierte Abwasserbiozönose erfolgreich widersetzten.

7 Ausblick

Die derzeitige Behandlung industrieller Abwässer erfolgt zum großen Teil in kommunalen Kläranlagen, in denen, z.B. schwer abbaubare Verbindungen, kaum einer selektiven Behandlung, sondern im extremen Fall lediglich einer Verdünnung unterliegen.

Auch MBR sind zur Reinigung biologisch schwer abbaubarer Abwässer nur eingeschränkt geeignet, um die geltenden Anforderungen für eine direkte Einleitung zu erfüllen bzw. die Gewährleistung eines guten Gewässerzustandes nach EU Maßstäben zu gewährleisten.

Ist die notwendige Reinigungsleistung mit dem MBR-Verfahren alleine nicht zu erzielen, der Einsatz einer biologischen Behandlungsstufe aber aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll, sollte zusätzlich eine Vor- bzw. Nachbehandlung des Abwassers vorgenommen werden. Die Vorteile der MBR-Technik gegenüber der konventionellen biologischen Vorbehandlung, wie z.B. die Feststofffreiheit des Ablaufs und die weitgehende Eliminierung foulingverursachender Substanzen, können hierbei zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Nachbehandlung beitragen. So ist z.B. der direkte Einsatz einer Umkehrosmose im Anschluss an einen MBR möglich, während dieses bei einer konventionellen Anlage nur nach aufwendiger Vorbehandlung zu realisieren wäre.

Im Sinne eines nachhaltigen Gewässerschutzes werden daher für die Fortführung des Forschungsvorhabens vor allem Kombinationen von Verfahrenstechniken vorgeschlagen, die eine weitgehende Elimination sämtlicher aus dem aquatischen Bereich fernzuhaltender Stoffe ermöglichen.

Als besonders relevant bzgl. der Elimination aus dem Abwasser und bzgl. der Mobilität in den als Vorfluter genutzten Oberflächengewässern und im Grundwasser haben sich polare Stoffe erwiesen. Diese lassen sich selbst mittels MBR nicht vollständig entfernen, sondern sind nur unter größtem Aufwand mit Hilfe nachgeschalteter Behandlungsverfahren eliminierbar. Um hierbei auch Aspekte der Wirtschaftlichkeit zu berücksichtigen, die letztendlich über die Umsetzbarkeit entscheidet, sollten die orientierenden Untersuchungen in einem geeigneten Maßstab durchgeführt werden.

Die in diesem Untersuchungsvorhaben zwecks Beurteilung des Eliminationsvermögens eingesetzten substanzspezifischen Untersuchungen wurden nur als non-targeted Analytik (nicht zielgerichtete) in Zulauf und Permeat durchgeführt. Dies war notwendig, um so aus dem überaus komplexen Stoffgemisch des Zulaufs charakteristischer Abwässer zunächst relevante Stoffe, die den Behandlungsprozess zu überstehen vermochten, zu erkennen, zu identifizieren und zu quantifizieren. Im nächsten Untersuchungsschritt wären dann das unbehandelte Permeat und das nachbehandelte Permeat gezielt auf relevante Leitsubstanzen, die den mit physikalischen bzw. physikalischchemischen Verfahren kombinierten MBR-Behandlungsprozess überstehen, hin zu

368

untersuchen. Anders als bei der non-targeted Analytik ließen sich so die aufgrund ihrer Wirkung auf Flora und Fauna sowie ihrer Persistenz im Abwasserreinigungsprozess als relevant erkannten Stoffe gezielt mittels target-Analyse bestimmen und im Prozess verfolgen. Ggf. sind als relevant erkannte Spurenstoffe (Nicht verschreibungspflichtige und verschreibungspflichtige Pharmaka, Antibiotika, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Steroide [22, 97] sowie als wasserwerks- und trinkwasserrelevant erkannte Stoffe [44, 89 - 91]) dem Abwasser hinzuzufügen, um deren Verhalten unter den Bedingungen physikalischer bzw. physikalisch-chemischer Verfahren zu untersuchen.

In Abhängigkeit vom Behandlungsverfahren sind spezifische Probenvorbereitungs- und Anreicherungsschritte sowie auf polarste Stoffe adaptierte chromatographische Verfahren den substanzspezifischen target-Analysenmethoden voran zu stellen.

Parallel dazu wird mittels biologischer Wirktests das Verhalten behandelter und unbehandelter dotierter bzw. undotierter Abwässer auf unterschiedliche Eutrophie-Stufen der Vorfluter-Biozönose zu untersuchen. Einerseits sollen so Wirkungen der originären Abwasserinhaltsstoffe auf aquatische Lebewesen erkannt werden, andererseits sollen Wirkungen der evtl. durch physikalisch-chemische Verfahren entstandenen Abbauprodukte auf die Vorfluter-Biozönose geprüft werden.

8 Literatur

[1] Friedrich, H.:

Umweltpolitische Bedingungen für den Einsatz der Membrantechnik im Bereich der Abwasserreinigung. In: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. 5. Aachener Tagung; Herausg.: T. Melin, M. Dohmann Ü 1/1-Ü 1/21, Aachen, 2003.

[2] Kolpin, D.W., Forlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. und Buxton, H.T.:

Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. Environ. Sci. Technol., 36, 1202-1211 (2002).

[3] Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. und Hagenmaier, H.:

Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. Chemosphere, 40, 1131-1142 (2000).

[4] Ternes, Th. A.:

Arzneimittelrückstände in deutschen Abwässern und Gewässern. Wasser/Abwasser Praxis, Nr. 1, 12-18 (2000).

[5] Meesters, R.J.W., Baumgarten, S. und Schröder, H.Fr.:

Elimination of the Endocrine Disrupters 4-Nonylphenol and Bisphenol A During the Wastewater Treatment Process Applying Membrane Bioreactors; submitted for publication in Environ. Sci. Technol.

[6] Li, H.-Q., Jiku, F. und Schröder, H.Fr.:

Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry - Comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment processes. J. Chromatogr. A, 889, 155-176 (2000).

[7] Schröder, H.Fr.:

Hochdruckflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie - Eine schnelle und zukunftsweisende Analysenmethode in der Wasserund Abwasseranalytik; Vom Wasser, 73, 111-136 (1989).

[8] Schröder, H.Fr.:

Neueste Methoden des Nachweises und der Identifizierung schwer abbaubarer, hydrophiler Stoffe in Zu- und Abläufen von Kläranlagen; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 95, 347-365 (1987); Herausg.: Böhnke, Aachen.

[9] Schröder, H.Fr.:

Schwer abbaubare Stoffe in kommunalen Kläranlagen; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 112, 351-384 (1990); Herausg.: Böhnke, Aachen.

[10] Schröder, H.Fr.:

Chemisches, physikalisch-chemisches und biologisches Monitoring des Verhaltens von Problemstoffen in der Wasserent- und -versorgung - Detektion, Identifikation und Quantifizierung mittels HPLC/MS/MS; DVGW-Schriftenreihe zum 7. BMFT-Statusseminar "Neue Technologien in der Trinkwasserversorgung" Nr. 108, 121-144, Eschborn 1990.

[11] Schröder, H.Fr.:

Identification of Non-Biodegradable, Hydrophilic, Organic Substances in Industrial and Municipal Waste Water Treatment Plant-Effluents by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS); Wat. Sci. Tech., 23, 339-347 (1991).

[12] Schröder, H.Fr.:

Polar, Hydrophilic Compounds in Drinking Water Produced from Surface Water; J. Chromatogr., 554, 251-266 (1991).

[13] Schröder, H.Fr.:

Polar Organic Pollutants On Their Way From Waste Water To Drinking Water; Wat. Sci. Tech., 25, 241-248 (1992).

[14] Schröder, H.Fr.:

Refraktäre Stoffe in kommunalen Abwässern - den Problemstoffen auf der Spur? Korr. Abwasser, 39, 387-394 (1992).

[15] Schröder, H.Fr.:

Pollutants in drinking water and waste water; J. Chromatogr., 643, 145-161 (1993).

[16] Schröder, H.Fr.:

Surfactants - non-biodegradable, significant pollutants in sewage treatment plant effluents. Separation, identification and quantification by LC, FIA/MS and MS/MS; J. Chromatogr., 647, 219-234 (1993).

[17] Schröder, H.Fr.:

Polar, organic pollutants in the Elbe river - Liquid chromatographic-mass spectrometric and flow-injection analyses demonstrating changes in quality and concentration during the unification process in Germany; J. Chromatogr. A, 712, 123-140 (1995).

[18] Schröder, H.Fr.:

> Polar organic compounds in the river Elbe - Development of optimized concentration methods using substance-specific detection techniques; Fresenius' J. Anal. Chem., 353, 93-97 (1995).

[19] Schröder, H.Fr.:

> Abschlußbericht Verbundforschungsvorhaben 02 WT 9358; Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen - Teilprojekt 5: Polare organische Stoffe, Bundesminister für Bildung und Wissenschaft, Forschung und Technologie, Bonn, 1996.

[20] Schröder, H.Fr.:

> Analysis of polar organic pollutants in the Elbe river by flow injection analysis and high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry; J. Chromatogr. A, 777, 127-139 (1997).

[21] Schröder, H.Fr.:

> Biochemisch schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern - Vorkommen, Bedeutung und Elimination; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 166, (1997); Herausg.: Dohmann, Aachen, ISBN 3-932590-43-0. Habilitationsschrift vorgelegt im Fachbereich 3, Fakultät für Bauingenieurund Vermessungswesen der RWTH Aachen.

[22] Erickson, B.E.:

> Analyzing the Ignored Environmental Contaminants. Environ. Sci. Technol., 36, 140A-145A (2002).

[23] Kothe, W.:

> Ökonomie und Ökologie in der Textilveredelung - Eine Herausforderung für Textilhilfs- und -veredlungsmittel. Melliand Textilber., 69, 664 (1988).

Fleckenstein. E.: [24]

Ökologie und Textilveredlung. Melliand Textilber., 73, 156 (1992).

[25] N.N.:

> RL 2000/60/EG: Wasserrahmenrichtlinie; zuletzt geändert am 20. November 2001 (ABI. EG vom 15.12.2001 Nr. L 331 S. 1)

Schröder, H.Fr.: [26]

> Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable, polar compounds by membrane bioreactors, Wat. Sci. Tech., 46, 57-64 (2002).

[27] DEV; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren:

(a) DIN 38 409 (Gruppe H); Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen (Gruppe H 23).

(b) DIN 38 409 (Gruppe H); Bestimmung der disulfinblauaktiven Substanzen (Gruppe H 20).

(c) DIN EN 903 (1994) Gruppe H) Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS (Gruppe H 24) (ISO 7875-1: 1984, modifiziert).

Hrsg. Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN e.V.; WILEY-VCH / Beuth-Verlag.

[28] Schröder, H.Fr.:

Verbleib chlorierter Kohlenwasserstoffe bei der biologischen Abwasser-reinigung - Ergebnisse im Labormaßstab; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 83, 237-258 (1986); Herausg.: Böhnke, Aachen.

[29] Schröder, H.Fr. und Schulze-Rettmer, R.:

Ausgasverluste an chlororganischen Verbindungen während der Probensammlung im Kühlschrank; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 86, 169-180 (1986); Herausg.: Böhnke, Aachen.

[30] Schröder, H.Fr. und Schulze-Rettmer, R.:

Der Verbleib von chlororganischen Verbindungen bei der biologischen Abwasserreinigung; Vom Wasser, 68, 135-150 (1987).

[31] Schröder, H.Fr.:

Chlorinated Hydrocarbons in Biological Sewage Purification - Fate and Difficulties in Balancing; Wat. Sci. Tech., 19, 429-438 (1987).

[32] Schröder, H.Fr.:

Bilanzierung Halogenorganischer Verbindungen bei der Abwasserreinigung basierend auf Untersuchungen im Labormaßstab; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 100, 671-680 (1987); Herausg.: Böhnke, Aachen.

[33] Hudel, K., Forge, F., Schröder, H.Fr. und Tränkler, J.:

Reinigung organisch kontaminierter Böden über Wasserdampfextraktion - Ergebnisse halbtechnischer Untersuchungen; Proceedings anläßlich des 4. Internationalen KfK/TNO-Kongreß "Altlastensanierung '93", 3.- 7.5.1993 in Berlin. F. Arendt, G.J. Annokkée, R. Bosman und W.J. van den Brink, (Hrsg); Kluwer Acad. Pub. Dordrecht, Bd. 2, 1355-1365 (1993). [34] Billmaier, K. und Schröder, H.Fr.:

Nachweis und Quantifizierung der silikoorganischen Stoffe im Verlauf des Abwasserreinigungsprozesses und orientierende Vorversuche zu ihrer Eliminierung; Forschungsbericht AZ 639 1 92 der Oswald Schulze Stiftung, 1995.

 [35] Huppmann, R., Lohoff, H.W. und Schröder, H.Fr.:
 Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process - determination, quantification and possibilities of elimination; Fresenius' J. Anal. Chem., 354, 66-71 (1996).

[36] Fytianos, K. und Schröder, H.Fr.:

Determination of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Fly Ash; Chromatographia, 46, 280-284 (1997).

[37] Schröder, H.Fr.:

Leichtflüchtige cyclische siliciumorganische Verbindungen in der Umwelt - Vorkommen, Nachweis und Elimination. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 180, 16/1-16/16 (1999); Herausg.: Dohmann, Aachen, ISBN 3-932590-57-0.

[38] Schröder, H.Fr.:

The Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Solid Wastes -Standard Methods and Their Failure With Real Environmental Samples. Proceedings of the IWA-Conference "Critical Technologies to the World in 21st Century: Pollution Control and Reclamation in Process Industries", pp. 125-134; Beijing, P.R.China, 2000.

[39] Schröder, H.Fr.:

Fluorhaltige Tenside - Eine weitere Herausforderung an die Umwelt? Teil 1 : Anionische und kationische Tenside; Vom Wasser, 77, 277-290 (1991).

[40] Schröder, H.Fr.:

Fluorhaltige Tenside - Eine weitere Herausforderung an die Umwelt? Teil 2: Nichtionische Tenside; Vom Wasser, 78, 211-227 (1992).

[41] Schröder, H.Fr.:

Bestimmung von Tensiden - Substanzklassenspezifische Bestimmungsme-thoden im Vergleich mit flüssigkeitschromatographischer/massenspektros-kopischer (substanzspezifischer) Bestimmung; Vom Wasser, 79, 193-209 (1992).

[42] Schröder, H.Fr.:

Festphasenextraktion mit selektiver Elution in Verbindung mit massenspektroskopischer Detektion - eine vielversprechende Vorgehensweise bei der Untersuchung von Abwässern auf polare, organische Inhaltsstoffe; Vom Wasser, 80, 323-339 (1993). [43] Schröder, H.Fr.:

Polare, schwer abbaubare, organische Abwasserinhaltsstoffe - Detektion, Identifikation und Quantifizierung; Vom Wasser, 81, 299-314 (1993).

[44] Schröder, H.Fr.:

Das Verhalten ausgewählter trinkwasserrelevanter Stoffe mit Polyetherstruktur bei der Behandlung mit Ozon und Wasserstoffperoxid in Verbindung mit UV-Bestrahlung. Teil 1: Untersuchungen an der Modellsubstanz Polyethylenglykol; Vom Wasser, 82, 185-200 (1994).

[45] Schröder, H.Fr.:

Eliminationsverhalten von Schadstoffen gewerblicher Abwässer bei biologischer, physikalischer und physikalisch-chemischer Abwasserbehandlung; Vom Wasser, 83, 187-201 (1994).

[46] Meesters, R.J.W., Forge, F. und Schröder, H.Fr.:

Das Schicksal von Atrazin und Simazin im Trinkwasseraufbereitungsprozeß mittels Ozon; Vom Wasser, 84, 287-300 (1995).

[47] Schröder, H.Fr.:

Selective determination of non-biodegradable polar, organic pollutants in waste water related to functional groups using flow injection combined with tandem mass spectrometry; Wat. Sci. Tech., 34, 21-28 (1996); Water Quality International '96 Singapore, Proceedings Vol. 6. pp. 290-297 (1996).

[48] Schröder, H.Fr.:

Non-biodegradable waste water compounds treated by ozone and ozone/UV -Conversion monitoring by substance specific analysis and biotoxicity testing; Wat. Sci. Tech., 33, 331-338 (1996).

[49] Schröder, H.Fr.:

Polar organic pollutants from textile industries in the waste water treatment process - Biochemical and physico-chemical elimination and degradation monitoring by LC/MS, FIA/MS and MS/MS; Trends in Anal. Chem., 15, 349-362 (1996).

[50] Schröder, H.Fr.:

Alkylpolyglucosides in the biological waste water treatment process - Pursuit of their degradation behaviour by LC/MS and FIA/MS. Proceedings of the 4th World Surfactant Congress, Barcelona, June 3-7, 1996. Comité Espanol de la Detergencia (C.E.D.) (Ed.), Vol. 3, pp. 121-135, Barcelona, 1996. Publ. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. ISBN 0-85404-766-2.

[51] Paxéus, N. und Schröder, H.Fr.:

> Surfactants in domestic wastewaters in Sweden and their behavior in the wastewater treatment process. Proceedings of the 4th World Surfactant Congress, Barcelona, June 3-7, 1996. Comité Espanol de la Detergencia (C.E.D.) (Ed.), Vol. 4, pp. 463-473, Barcelona, 1996. Publ. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. ISBN 0-85404-766-2.

- [52] Paxéus, N. und Schröder, H.Fr.: Screening for non-regulated organic compounds in municipal wastewater in Göteborg, Sweden; Wat. Sci. Tech., 33, 9-16 (1996).
- [53] Schröder, H.Fr.:

Mass spectrometric detection and identification of polar pesticides and their degradation products - a comparison of different ionization methods; Environ. Monitoring and Assessment, 44, 503-513 (1997).

[54] Schröder, H.Fr.:

> Characterization And Monitoring Of Persistent Toxic Organics In The Aquatic Environment; Wat. Sci. Tech., 38, 151-158 (1998).

[55] Schröder, H.Fr. und Fytianos, K.:

> Organic Pollutants in the Biological Waste Water Treatment. Mass and Tandem Mass Spectrometry of the Flow Injection Mode Compared with Liquid Chromatographic Examinations: Polar Compounds under Positive Ionization, Chromatographia, 50, 583-595 (1999).

[56] Schröder, H.Fr.:

> Substance-specific detection and pursuit of non-eliminable compounds during biological treatment of waste water from the pharmaceutical industry; Waste Management, 19 (2), 111-123 (1999).

- Hübner, I. und Schröder, H.Fr.: [57] Stand der Erkenntnisse über endokrine Stoffe im Wasserkreislauf. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 172, 45/1-45/27 (1999); Herausg.: Dohmann, Aachen, ISBN 3-932590-49-X.
- Li, H.-Q. und Schröder, H.Fr.: [58]

Die Verfolgung polarer Abwasserinhaltsstoffe bei der biologischen Behandlung von Textilabwässern. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung zum Kolloquium im Sonderforschungsbereich 193 der DFG an der Technischen Universität Berlin "Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer" "Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik" Bd. 11, 201-227 (1999).

[59] Li, H.-Q. und Schröder, H.Fr.:

Surfactants - Standard Determination Methods In Comparison With Substance Specific MS-Methods and Toxicity Testing by *Daphnia magna* and *Vibrio fisheri*. Wat. Sci. Tech., 42, 391-398 (2000).

[60] Castillo, M., Riu, J., Ventura, F., Boleda, R., Scheding, R., Schröder, H.Fr., Nistor, C., Émneus, J., Eichhorn, P., Knepper, Th.P., Jonkers, C.C.A., de Voogt, P., González-Mazo, E., Leon, V.M. und Barceló, D.:
 Inter-laboratory comparison of liquid chromatographic techniques and enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of surfactants in wastewaters.

J. Chromatogr. A, 889, 195-209 (2000).

- [61] Bester, K., Theobald, N. und Schröder, H.Fr.:
 Nonylphenols, Nonylphenolethoxylates, LAS and Bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. Chemosphere, 45, 817-826 (2001).
- [62] Schröder, H.Fr.:

Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 926, 127-150 (2001).

[63] Schröder, H.Fr.:

Geminitenside. In: A. Kornmüller, T. Reemtsma, (Herausg.), Schriftenreihe "Biologische Abwasserreinigung" 2. Kolloquium im Sonderforschungsbereich 193 der DFG an der Technischen Universität Berlin "Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik" Vol. 16; pp. 223-247 (2001), ISBN 3 7983 1852 2.

[64] Schröder, H.Fr.:

Bilanz ausgewählter endokrin wirksamer Stoffe bei der kommunalen Abwasserbehandlung. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 188, 30/1-30/12 (2002); Herausg.: Dohmann, Aachen, ISBN 3-932590-81-3.

- [65] Meesters, R.J.W. und Schröder, H.Fr.: Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge, Anal. Chem., 74, 3566-3574 (2002).
- [66] Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M. und Schröder, H.Fr.:
 Biodegradability and Toxicity of Tannery Wastewaters. Proceedings of the 3rd European Meeting on Environmental Chemistry, p 105; Geneva, 2002, Switzerland.

[67] Schröder, H.Fr.:

Determination of Fluorinated Surfactants and their Metabolites in Sewage Sludge Samples by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry and -Tandem Mass Spectrometry after Pressurised Solvent Extraction and Separation on Fluorine Modified RP-Phases. J. Chromatogr. A, 1020, 131-151 (2003).

[68] Schröder, H.Fr.:

Mikroschadstoffe – Potentiale der Eliminierung bei Anwendung von Membranverfahren. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA 190, 33/1-30/22 (2003); Herausg.: Dohmann, Aachen, ISBN 3-932590-83-X.

- [69] Stehmann, A., Meesters, R.J.W. und Schröder, H.Fr.:
 Mass Spectrometric Analytical Methods for the Determination of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs). Wat. Sci. Tech., 50 (5), 165-171 (2004).
- [70] Meesters, R.J.W. und Schröder, H.Fr.:
 Perfluorooctane sulfonate a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment. Wat. Sci. Tech., 50 (5), 235-242 (2004).
- [71] Corvini, P.F.-X., Vinken, R., Hommes, G., Mundt, M., Hollender, J., Meesters, R.J.W., Schröder, H.Fr. und Schmidt, B.:
 Microbial degradation of a single branched isomer of nonylphenol by Sphingomonas TTNP3. Wat. Sci. Tech., 50 (5), 189-194 (2004).
- Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M. und Schröder, H.Fr.:
 Elucidation of the Behaviour of Tannery Wastewater Under Advanced Oxidation Conditions. Chemosphere, 56, 411-423 (2004).
- Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M. und Schröder, H.Fr.:
 Comparison of Different Advanced Oxidation Processes to Reduce Toxicity and Mineralisation of Tannery Wastewaters. Wat. Sci. Tech., 50 (5), 329-334 (2004).
- [74] Schröder, H.Fr.:

Abwasserreinigungsverfahren zur verbesserten Elimination pharmazeutischer und endokrin wirksamer Reststoffe. In: Spurenstoffe in Gewässern; Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. T. Track, G. Kreysa (Eds.), pp. 153-172. WILEY-VCH, Weinheim/Germany, 2003.

[75] Schröder, H.Fr.:

Atmospheric pressure ionisation mass spectrometry - II. Flow injection analysis - mass and tandem mass spectrometry in the analysis of surfactants - advantages and disadvantages. In: Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment. Knepper, T.P., Barceló, D., de Voogt, P., (Eds), Wilson & Wilson, Comprehensive Analytical Chemistry Vol. XL, pp. 123-161, Elsevier, Amsterdam, 2003.

[76] Schröder, H.Fr.:

Atmospheric pressure ionisation mass spectrometry - VI. Non-ionic surfactants: LC-MS of other non-ionic surfactants. In: Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment. Knepper, T.P., Barceló, D., de Voogt, P., (Eds), Wilson & Wilson, Comprehensive Analytical Chemistry Vol. XL, pp. 227-288, Elsevier, Amsterdam, 2003.

[77] Schröder, H.Fr. und Ventura, F.:

Applications of liquid chromatography-mass spectrometry in environmental chemistry; Characterization and determination of surfactants and their metabolites in water samples by modern mass spectrometric techniques, in: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry - Vol. 21; Sample Handling and Trace Analysis of Pollutants - Techniques, Applications and Quality Assurance. Barceló, D. (Ed.), pp. 828-933. Elsevier, Amsterdam, 2000.

[78] Schröder, H.Fr.:

FIA and LC separation with MS and MS/MS detection monitoring the degradation and elimination of compounds with endocrine disrupter function in the biological waste water treatment process combined with membrane systems." Oral presentation during "15th Montreux Symposium on LC/MS/MS"; 13.-15.11.1998 in Montreux (Switzerland).

[79] Schröder, H.Fr.:

"GC/MS, LC/MS and -MS/MS Monitoring for the Comparison of the Elimination Efficiency in the Biological or Membrane Assisted Waste Water Treatment Process". Oral presentation during "9th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography", 10.-13.10.1999 in Porto (Portugal).

[80] Schröder, H.Fr.:

"Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable, polar compounds by membrane bio-reactors". Oral presentation during "2nd IWA World Water Congress; 15.10.-18.10.2001 in Berlin (Germany).

[81] Schröder, H.Fr.:

Separation, Identification and Quantification of Surfactants and their Metabolites in Waste Water, Surface Water and Drinking Water by LC-TSP-MS, FIA-TSP-MS and MS-MS; in: Barceló, D. (Ed.), Applications of LC-MS in Environmental Chemistry; 263-324, Elsevier, Amsterdam, 1996. [82] Schröder, H.Fr.:

LC-MS in Environmental Chemistry; In: Gauglitz, G. und Vo-Dinh, T. (Eds.), Handbook of Spectroscopy, Vol. 2, Section VIII, pp 152-243, WILEY-VCH, Weinheim/Germany, 2003.

[83] Schwarz, H.:

Direkte Mischungsanalyse: Tandemmassenspektrometrie. Nachr. Chem. Tech. Lab., 29, 687-694 (1981).

[84] Hunt, D.F., Shabanowitz, J., Harvy, T.M. und Coates, M.:

Scheme for the Direct Analysis of Organics in the Environment by Tandem Mass Spectrometry; Anal. Chem., 57, 525-537 (1985).

- [85] Barco, M., Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J. und Caixach, J.: Simultaneous Quantitative Analysis of Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Water by Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Flow Injection Analysis. Anal. Chem., 75, 5129-5136 (2003).
- [86] Schröder, H.Fr.:

Atmospheric pressure ionisation mass spectrometry - VIII. Anionic Surfactants: LC-MS of other an ionic surfactants. In: Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment. Knepper, T.P., Barceló, D., de Voogt, P., (Eds), Wilson & Wilson, Comprehensive Analytical Chemistry Vol. XL, pp. 305-351, Elsevier, Amsterdam, 2003.

[87] Schröder, H.Fr. und Schürmann, B.:

Untersuchungen zur Konzipierung der künftigen optimierten Abwasserbehandlung auf der Kläranlage Aachen-Süd. Bericht im Auftrag der Stadt Aachen, Aachen 1992.

[88] González-Mazo, E., Honig, M., Barceló, D. und Gómez-Parra, A.:

Monitoring Long-Chain Intermediate Products from the Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Marine Environment by Solid-Phase Extraction followed by Liquid Chromatography/Ionspray Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol., 31, 504–510 (1997).

[89] Haberer, K. und Karrenbrock, F.:Zur Belastung des Rheins mit trinkwasserrelevanten 2

Zur Belastung des Rheins mit trinkwasserrelevanten Zwischenprodukten der Ascorbinsäureherstellung. GWF Wasser, Abwasser 130, 350-351 (1989).

[90] Haberer, K. und Knepper, T.P.:

Verhalten polarer organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung aus Rheinwasser. GWF Wasser, Abwasser 134, 526-532 (1993).

[91]	Haberer, K. und Ternes, Th.A.: Bedeutung von wasserwerksgängigen Metaboliten für die Trinkwasser- versorgung. GWF Wasser, Abwasser 137, 573-578 (1996).
[92]	Preiss, A, Elend, M. und Mügge, C.: The Combined Use of LC-MS and LC-NMR for the Non-target Analysis of Com- plex Environmental Samples. In: Proceedings of ECOHAZARD 2003 Conference. Schröder, H.Fr.: (Ed.), pp. 47/1-47/6, Aachen, 2003.
[93]	Levsen, K.: Kopplung eines Hochdruckflüssigkeitschromatographen mit einem Massenspek- trometer. In: Analysis of Organic Micropollutants in Water. Commission of the Eu- ropean communities (Hrsg.), pp. 149-158, Reidel, Dordrecht, 1981.
[94]	Sonneborn, M.:
	Prinzip und Anwendungsmöglichkeiten der HPLC bei der Analyse von Wasser- proben. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, GWA 67, 123-142 (1983); Hrsg.: Böhnke, Aachen.
[95]	Watts, C.D., Crathorne, B., Crane, R.I. und Fielding, M.:
	Development of techniques for isolation and identification of non-volatile organics in drinking water. In: Advances in the Identification and Analysis of Organic Pol- lutants in Water, Vol. 1; Keith, L.H. (Hrsg.). Ann Arbor Sciences, pp 383-398 (1981).
[96]	Schröder, H. Fr.:
	Darstellung der Vorgehensweise zur substanzspezifischen Untersuchung von Abwässern aus der Behandlung mittels Membranbelebungsverfahren in Verbin- dung mit Untersuchungen zur Vergleichbarkeit der Tensidbestimmungen mittels DEV bzw. Massenspektrometrie am Beispiel von Abwässern aus der Textilvered- lung. Bericht an das MUNLV NRW im Rahmen des Projektes CHEMTEX, Juli 2003.
[97]	Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC):
	Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20.11.2003 in Hamburg; Hamburg; Hrsg. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit, Umweltuntersuchungen im Auftrage des BLAC; November 2003.

9 Anhang

- 1. Ergebnisse der Vollanaytik
- 2. Abkürzungsverzeichnis
- 3. Abbildungsverzeichnis
- 4. Tabellenverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis

AEC	Alkylethercarboxylat		
AEO	Alkylethoxylat		
AES	Alkylethersulfat		
AFS	Abfiltrierbare Stoffe [mg/L]		
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen		
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation)		
APEO	Alkylphenolethoxylat		
API	Atmosphärendruck-Ionisation (Atmospheric Pressure Ionisation)		
BiAS	Bismut-aktive Substanzen		
BSB₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen [mg/L]		
CID	Stoßinduzierte Ionisation (Collision Induced Dissociation)		
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]		
DAD	Diodenarray-Detektion		
DOC	Gelöster Organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)		
El(+)	Elektronenstoßionisation (im positiven Modus)		
EOX	Extrahierbare Organische Halogenverbindungen		
ESI	Elektrospray-Ionisation		
FIA	Fließinjektionsanalyse		
FIA/MS	Fließinjektionsanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie		
FIA/MS/MS	Fließinjektionsanalyse gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie		
GC	Gaschromatographie		
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie		
GC/MS/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie		
GV	Glühverlust [%]		
KW	Kohlenwasserstoffe		
LC (HPLC)	(Hochauflösende) Flüssigkeitschromatographie		
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie		
LC/MS/MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie		
MBAS	Methylenblau-aktive Substanzen		
MBR	Membranbioreaktor		
MID	magnetisch-induktives Durchflussmessgerät		
MS	Massenspektrometrie		
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie		

NH₄-N	Ammonium-Stickstoff [mg/L]
NIST	National Institute of Standardisation
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff [mg/L]
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff [mg/L]
NPEO	Nonylphenolethoxylat
OPEO	Octylphenolethoxylat
oPO₄-P	ortho-Phosphat, Phosphor [mg/L]
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt [g/L]
PEG	Polyethylenglykol
P _{ges}	Gesamtphosphat, Phosphor [mg/L]
PPG	Polypropylenglykol
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
ТОС	Gesamter Organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)
TS	Trockensubstanzgehalt [g/L]
UV	Ultraviolett-Spektroskopie

2. Ergebnisse der Vollanalytik

Abwasser C	;1
------------	----

Datum		22.02.02	30.04.02	26.07.02
AFS	[mg/l]	198	349	439
рН	[-]	8	6,88	6,68
Leitfähigkeit	[mS/cm]	15	39,9	35
CSB (hom.)	[mg/l]	9.610	4.750	5.240
CSB (filt.)	[mg/l]	9.380	4.650	5.000
BSB₅	[mg/l]	7.000	4.870	19.100
тос	[mg/l]	4.300	4.200	7.300
DOC	[mg/l]	4.100	4.200	7.200
Ges-N (hom.)	[mg/l]	2.420	7.610	6.780
Ges-N (filt.)	[mg/l]	2.150	-	6.620
NH₄-N	[mg/l]	755	6.140	1.110
NO₃-N	[mg/l]	6,50	14,00	2,5
NO ₂ -N	[mg/l]	0,25	1,10	0,1
Ges-P (hom.)	[mg/l]	0,62	1,19	-
Ges-P (filt.)	[mg/l]	0,31	-	-
o-PO₄	[mg/l]	0,10	0,27	-
ΑΟΧ	[µg/l]	12	-	360
EOX	[µg/l]	-	-	47
MBAS	[mg/l]	-	-	0,07
BiAS	[mg/l]	-	-	0,81
Sulfid	[mg/l]	-	-	0,05
H16	[mg/l]	-	-	0,030
H53	[mg/l]	-	-	7,7
Daphnientoxizität	[G _D]	-	-	12
Leuchtbakterientoxizität	[G _L]	-	-	12
SAK		-	-	vorhanden

Datum		23.07.02	26.11.02	29.01.03	12.03.03
AFS	[mg/l]	178	201	227	860
рН	[-]	7	6,64	-	7,27
Leitfähigkeit	[mS/cm]	29	22,5	-	30,4
CSB (hom.)	[mg/l]	2.710	2.720	2.980	3.816
CSB (filt.)	[mg/l]	2.580	2.540	2.900	3.612
BSB₅	[mg/l]	492	364	-	676
тос	[mg/l]	780	580	1.000	1.100
DOC	[mg/l]	770	540	1.000	1.100
Ges-N (hom.)	[mg/l]	5	-	-	4,8
Ges-N (filt.)	[mg/l]	5	-	4,3	3,9
NH₄-N	[mg/l]	0,44	-	0,31	0,22
NO ₃ -N	[mg/l]	0,17	-	-	<0,1
NO ₂ -N	[mg/l]	0,10	-	-	<0,02
Ges-P (hom.)	[mg/l]	2,78	3,79	2,11	1,56
Ges-P (filt.)	[mg/l]	2,35	-	-	1,37
o-PO ₄	[mg/l]	0,67	-	-	1,22
ΑΟΧ	[µg/l]	2.330	1.140	3.480	1.504
EOX	[µg/l]	130	<10	17	-
MBAS	[mg/l]	0,24	0,33	-	-
BiAS	[mg/l]	0,43	0,28	-	-
Sulfid	[mg/l]	<0,05	<0,05	-	-
H16	[mg/l]	0,060	0,044	-	-
Н53	[mg/l]	7,7	2,9	-	-
Daphnientoxizität	[G _D]	-	3	-	-
Leuchtbakterien- toxizität	[G∟]	-	6	-	-
SAK		vorhanden	vorhanden	nicht beauftragt	nicht beauftragt

Abwasser C2

Abwasser C3

Datum		25.07.02	06.12.02
AFS	[mg/l]	95	193
рН	[-]	6	7,03
Leitfähigkeit	[µS/cm]	3.080	3.140
CSB (hom.)	[mg/l]	3.920	1.770
CSB (filt.)	[mg/l]	3.720	1.530
BSB₅	[mg/l]	2.690	-
тос	[mg/l]	1.100	500
DOC	[mg/l]	1.000	400
Ges-N (hom.)	[mg/l]	93	74
Ges-N (filt.)	[mg/l]	79	71
NH₄-N	[mg/l]	37	43
NO ₃ -N	[mg/l]	0,74	<0,1
NO ₂ -N	[mg/l]	0,21	<0,02
Ges-P (hom.)	[mg/l]	2,41	10,30
Ges-P (filt.)	[mg/l]		5,19
o-PO ₄	[mg/l]	2,27	4,56
ΑΟΧ	[µg/l]	17	55
EOX	[mg/l]	<0,01	<0,01
MBAS	[mg/l]	47	4,1
BiAS	[mg/l]	0,47	0,33
Sulfid	[mg/l]	0,05	0,13
H16	[mg/l]	1,50	0,91
H53	[mg/l]	0,30	2,9
Daphnientoxizität	[G _D]	8	2
Leuchtbakterientoxizi- tät	[G _∟]	200	40
AS ₁₂₀	[mg/l]	<0,1	-
SAK		vorhanden	vorhanden

387

Datum		31.10.02	26.11.02	03.02.03
AFS	[mg/l]	230	16	23
рН	[-]	9,9	7,4	7,36
Leitfähigkeit	[µS/cm]	692	305	313
CSB (hom.)	[mg/l]	468	409	274
CSB (filt.)	[mg/l]	350	367	225
BSB₅	[mg/l]	238	158	147
тос	[mg/l]	91	69	76
DOC	[mg/l]	87	69	65
Ges-N (hom.)	[mg/l]	59	3,50	1,8
Ges-N (filt.)	[mg/l]	59	3,2	1,4
NH₄-N	[mg/l]	3,5	<0,1	<0,1
NO ₃ -N	[mg/l]	0,55	-	-
NO ₂ -N	[mg/l]	0,08		
Ges-P (hom.)	[mg/l]	0,25	0,29	0,24
Ges-P (filt.)	[mg/l]	0,18	0,18	0,24
o-PO ₄	[mg/l]	0,10	0,17	-
ΑΟΧ	[µg/l]	247	1.120	131
EOX	[µg/l]	259	79	69
MBAS	[mg/l]	53	89	12
BiAS	[mg/l]	0,93	0,99	0,38
Sulfid	[mg/l]	0,05	0,05	<0,05
H16	[mg/l]	0,047	0,130	19
H53	[mg/l]	4,3	8,0	6,68
Daphnientoxizität	[G _D]	-	40	6
Leuchtbakterien- toxizität	[G _L]	-	60	12
SAK		vorhanden	vorhanden	vorhanden

Abwasser C4
Abwasser	C5
----------	----

Datum		04.12.02	23.05.03
AFS	[mg/l]	52	19
рН	[-]	5,32	4,66
Leitfähigkeit	[µS/cm]	4.450	3.850
CSB (hom.)	[mg/l]	4.210	4.036
CSB (filt.)	[mg/l]	4.090	3.964
BSB₅	[mg/l]	157	126
тос	[mg/l]	1.400	1.300
DOC	[mg/l]	1.300	1.300
Ges-N (hom.)	[mg/l]	500	480
Ges-N (filt.)	[mg/l]	491	465
NH₄-N	[mg/l]	93	97
NO ₃ -N	[mg/l]	<0,1	<0,2
NO ₂ -N	[mg/l]	<0,02	<0,02
Ges-P (hom.)	[mg/l]	0,22	0,28
Ges-P (filt.)	[mg/l]	0,15	0,07
o-PO₄	[mg/l]	<0,1	0,03
ΑΟΧ	[µg/l]	<10	<10
EOX	[µg/l]	<10	-
MBAS	[mg/l]	53	32
BiAS	[mg/l]	<0,1	0,7
Sulfid	[mg/l]	<0,05	
H16	[mg/l]	1,11	0,86
Н53	[mg/l]	0,37	-
Daphnientoxizität	[G _D]	2	2
Leuchtbakterientoxizität	[G∟]	15	18
AS ₁₂₀	[mL/L]	<0,1	-
SAK		vorhanden	vorhanden

Datum		08.04.03	12.06.03	12.06.03	18.06.03	23.07.03
Bezeichnung	[-]	Ges. Abw.	Teilstrom 1	Teilstrom 2	Mischung 1+2	Mischung 1+2
AFS	[mg/l]	742	332	299	-	988
рН	[-]	6,85	6,04	6,79	-	6,4
Leitfähigkeit	[µS/cm]	111.300	10.200	89.100	-	93.000
CSB (hom.)	[mg/l]	43.800	24.240	39.150	37.450	28.200
CSB (filt.)	[mg/l]	43.600	23.900	38.950	-	27.500
BSB₅	[mg/l]	2.490	-	-	3.690	4.500
тос	[mg/l]	9.900	7.100	12.000	-	-
DOC	[mg/l]	9.100	6.800	11.000	-	-
Ges-N (hom.)	[mg/l]	9,00	3,90	6,6	5,0	5,3
Ges-N (filt.)	[mg/l]	8,40	-	-	-	-
NH₄-N	[mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
NO ₃ -N	[mg/l]	4,21	2,07	0,586	-	-
NO ₂ -N	[mg/l]	<0,02	<0,02	0,37	-	-
Ges-P (hom.)	[mg/l]	1,75	2,78	3,33	1,23	66,5
Ges-P (filt.)	[mg/l]	1,72	-	-	-	-
o-PO₄	[mg/l]	0,22	0,17	0,17	-	62,8
ΑΟΧ	[µg/l]	2330	2.820	2.030	5.200	-
EOX	[µg/l]	212	-	-	-	-
MBAS	[mg/l]	10,90	16	21,5	-	18,2
BiAS	[mg/l]	4,16	0,98	26,0	-	0,55
Sulfid	[mg/l]	<0,05	-	-	-	-
H16	[mg/l]	75,4	173	996	-	213
H53	[mg/l]	768	13	759	-	-
Daphnien- toxizität	[G _D]	-	-	-	-	-
Leucht- bakterien- toxizität	[G _L]	-	-	-	-	-
AS ₁₂₀	[mL/L]	-	-	-	-	-
SAK		vorhanden	-	-	-	-

Abwasser C6

Abwasser C7

Datum		03.09.03	19.09.03
AFS	[mg/l]	305	-
рН	[-]	2,85	2,88
Leitfähigkeit	[µS/cm]	31.000	30.000
CSB (hom.)	[mg/l]	57	28
CSB (filt.)	[mg/l]	36	27
BSB5	[mg/l]	<1	-
тос	[mg/l]	-	-
DOC	[mg/l]	-	-
Ges-N (hom.)	[mg/l]	5	4,1
Ges-N (filt.)	[mg/l]	-	
NH4-N	[mg/l]	0,06	0,15
NO ₃ -N	[mg/l]	4,27	4,49
NO ₂ -N	[mg/l]	<0,02	<0,02
Ges-P (hom.)	[mg/l]	0,59	-
Ges-P (filt.)	[mg/l]	-	-
o-PO ₄	[mg/l]	0,59	3,47
ΑΟΧ	[µg/l]	50	-
ΕΟΧ	[µg/l]	<10	-
MBAS	[mg/l]	<0,05	-
BiAS	[mg/l]	2,5	-
Sulfid	[mg/l]	<0,05	-
H16	[µg/l]	12,04	-
H18	[mg/l]	-	-
Н53	[mg/l]	-	-
Daphnientoxizität	[G _D]	-	-
Leuchtbakterien- toxizität	[G∟]	-	-
AS ₁₂₀	[mL/L]	-	-
SAK		-	-

Datum		1819.09.02	1617.10.02	1314.11.02
AFS	[mg/l]	126	125	103
рН	[-]	8,13	8,70	8,36
Leitfähigkeit	[mS/cm]	2.070	24.000	1.710,0
CSB (hom.)	[mg/l]	1.180	969	880
CSB (filt.)	[mg/l]	807	801	768
BSB₅	[mg/l]	-	-	-
тос	[mg/l]	370	280	160
DOC	[mg/l]	330	220	150
Ges-N (hom.)	[mg/l]	68	59	40
Ges-N (filt.)	[mg/l]	-	-	-
NH₄-N	[mg/l]	26,0	19	10
NO ₃ -N	[mg/l]	0,31	-	-
NO ₂ -N	[mg/l]	<0,1	-	-
Ges-P (hom.)	[mg/l]	5,25	3,56	4,14
Ges-P (filt.)	[mg/l]	-	-	-
o-PO ₄	[mg/l]	1,87	0,92	0,27
ΑΟΧ	[µg/l]	-	-	-
EOX	[µg/l]	-	-	-
MBAS	[mg/l]	-	-	-
BiAS	[mg/l]	-	-	-
Sulfid	[mg/l]	-	-	-
H16	[mg/l]	-	-	-
H53	[mg/l]	-	-	-
Daphnientoxizität	$[G_D]$	-	-	-
Leuchtbakterientoxizi- tät	[G∟]	-	-	-
SAK		vorhanden	vorhanden	vorhanden

Abwasser T1

Abwasser T2

Datum		18.03.03	23.05.03
AFS	[mg/l]	135	40
рН	[-]	7,00	9,68
Leitfähigkeit	[µS/cm]	1.513	1.320
CSB (hom.)	[mg/l]	805	1.248
CSB (filt.)	[mg/l]	748	1.152
BSB₅	[mg/l]	144	205
тос	[mg/l]	210	340
DOC	[mg/l]	170	350
Ges-N (hom.)	[mg/l]	39	21
Ges-N (filt.)	[mg/l]	30	20
NH₄-N	[mg/l]	7	5
NO ₃ -N	[mg/l]	0,80	2,60
NO ₂ -N	[mg/l]	4,06	0,11
Ges-P (hom.)	[mg/l]	2,40	2,09
Ges-P (filt.)	[mg/l]	1,87	2,08
o-PO ₄	[mg/l]	0,49	0,46
ΑΟΧ	[µg/l]	2.490	198
EOX	[µg/l]	-	
MBAS	[mg/l]	0,12	<0,6
BiAS	[mg/l]	24,2	49,3
Sulfid	[mg/l]	0,05	
H16	[µg/l]	104,70	40,60
H53	[mg/l]	72,00	<0,1
Daphnientoxizität	$[G_D]$	12	20
Leuchtbakterien- toxizität	[G _L]	20	100
AS ₁₂₀	[mL/L]	-	-
SAK		vorhanden	vorhanden

3. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3.1-1: Verfahrensschema einer labortechnischen Anlage mit vorgeschalteter Denitrifikationszone und getauchtem Membranmodul 7
- Abbildung 3.2-1: Außen- und Innenansicht (ohne Trennwand) des halbtechnischen Bioreaktors 9
- Abbildung 3.2-2: Schematische Darstellung der halbtechnischen Anlage 10
- Abbildung 3.5-1: Aufbereitungs- und Analysenschema zur substanzspezifischen GC/MS, FIA-, LC/MS und -MS/MS-Untersuchung des Probenmaterials 21
- Abbildung 5.1-1: :Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C1 49
- Abbildung 5.1-2: Übersicht über den Anlagenbetrieb mit dem Abwasser C1 in der labortechnischen Anlage (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 50
- Abbildung 5.1-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad 51
- Abbildung 5.1-4: Einfluss des eingesetzten Cut-Off auf die Permeatzusammensetzung52
- Abbildung 5.1-5: Verlauf der gemessenen Stickstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf während der Betriebsphase mit C1 Abwasser 53
- Abbildung 5.1-6: Membrankenndaten und CSB-Elimination der eingesetzten Module über der Betriebszeit mit C1 Abwasser 54
- Abbildung 5.1-7: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromato-graphischmassenspektrometrischer Analysen (GC/MS). Aufgabe erfolgte nach Headspace-Probenahme aus dem unbehandelten Abwasser der Abluftwäsche (A) (oben) und (B) desselben Abwassers nach MBR-Behandlung (Mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (C) eine Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des unbehandelten Abluftwaschwassers in (A) 58
- Abbildung 5.1-8: (A): TIC der GC/MS-Analyse des Hexanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war 59
- Abbildung 5.1-9: Analog aufgenommene TICs der Dichlormethan-Extrakte wie in Abbildung 5.1-8. (A) Unbehandeltes Abwasser der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war 59
- Abbildung 5.1-10:Analog aufgenommene TICs der RP-C₁₈SPE-Extrakte wie in Abbildung 5.1-8. (A) Unbehandeltes Abwasser der Abluftwäscher. (B): Mittels MBR-behandeltes Abwasser, dessen TIC zur Eliminationsabschätzung

auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) normiert worden war 60

- Abbildung 5.1-11:(A): TIC der GC/MS-Analyse des Hexanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher. (B, C): TICs der Hexanextrakte der mittels MBR behandelten Abwässer (Permeate), gewonnen unter Verwendung der Membranen unterschiedlicher Hersteller. (B: Kubota; C: Berghof) 64
- Abbildung 5.1-12:(A): TIC der GC/MS-Analyse des Hexanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher und (B, C): TICs der Hexanextrakte wie in Abbildung 5.1-11. Zur visuellen Eliminationsabschätzung erfolgte Normierung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) 65
- Abbildung 5.1-13:(A): TIC der GC/MS-Analyse des Dichlormethanextrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher. (B, C): TICs der DCMExtrakte der mittels MBR behandelten Abwässer (Permeate), gewonnen unter Verwendung der Membranen unterschiedlicher Hersteller. (B: Kubota; C: Berghof) 66
- Abbildung 5.1-14:(A): TIC der GC/MS-Analyse des DCM-Extrakts des unbehandelten Abwassers der Abluftwäscher und (B, C), TICs der DCMExtrakte wie in Abbildung 5.1-13. Zur visuellen Eliminationsabschätzung erfolgte Normierung auf die Intensität des zulaufenden Abwassers (A) 67
- Abbildung 5.1-15: Mittels positiver Ionisation aufgenommenes APCI Übersichtsspektrum (APCI-FIA/MS(+)) des Methanol/Aceton-Eluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (A) Zulaufprobe (oben) und (B, C) der Permeate der MBR-Anlagen, gewonnen unter Verwendung der Membranen unterschiedlicher Hersteller. (B: Kubota; C: Berghof) 69
- Abbildung 5.1-16: Positiv erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum aus dem RP-C₁₈-Extrakt in Abbildung 5.1-15. Elternion mit m/z 264 lag als Molekülion ([M]⁺) vor. 70
- Abbildung 5.2-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C2 76
- Abbildung 5.2-2: Übersicht über den Betriebszeitraum mit dem Abwasser C2 in der labortechnischen Anlage: eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen 77
- Abbildung 5.2-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad 78
- Abbildung 5.2-4: Verlauf von CSB-Elimination sowie Permeabilität und spezifischem Fluss der eingesetzten Membranmodule über der Betriebszeit 79
- Abbildung 5.2-5: DOC-Konzentrationen im Permeat bei Einsatz unterschiedlicher Membranmodule 80
- Abbildung 5.2-6: Verlauf der gemessen AOX- und EOX-Konzentrationen 81
- Abbildung 5.2-7: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) des

396

Hexanextrakts eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und des (B) unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (C) eine Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des Abwassers in (A) 85

 Abbildung 5.2-8: Analog aufgenommene TICs der Dichlormethan-Extrakte wie in Abbildung 5.2-7. (A) Unbehandeltes Industrieabwassers (oben) und des (B) unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). Die Eliminationabschätzung erfolgte in (C) durch Normierung des behandelten Abwassers in (B) auf die Intensität des Abwassers in (A)

- Abbildung 5.2-9: Positiv ionisiertes APCI Übersichtsspektrum (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und (B) des unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten aerob behandelten Abwassers 91
- Abbildung 5.2-10: Negativ ionisiertes APCI-FIA/MS(-) Spektrum des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte eines (A) unbehandelten Industrieabwassers (oben) und (B) des unter aeroben Bedingungen behandelten Abwassers (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten aerob behandelten Abwassers 92
- Abbildung 5.2-11: Positiv ionisierte Produktionenspektren (FIA/MS/MS(+)) zur Überprüfung und Charakterisierung der Elternionen mit m/z 592 bzw. 588 im (A) C2-Originalabwasser bzw. (B) aerob behandelten Originalabwasser 93
- Abbildung 5.2-12: Positiv ionisierte Produktionenspektren (FIA/MS/MS(+)) zur strukturellen Überprüfung und Charakterisierung der Elternionen mit m/z 574 (A), 592 (B) bzw. 610 (C) im C2-Originalabwasser 96
- Abbildung 5.2-13: Flüssigkeitschromatographische Trennung (LC) im Ionenpaar-Modus in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts des unbehandelten (C 2) Industrieabwassers: (E) Totalionenstromchromatogramm (RIC) und (A-C) Massenspuren (m/z 574, 592 und 610) nebst (D) UV-Spur 250 nm 96
- Abbildung 5.2-14: Überprüfung der Trenneffizienz der im Ionenpaar-Modus in Verbindung mit APCI-LC/MS(+) durchgeführten Trennung des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des unbehandelten (C 2) Industrieabwassers aus Abbildung 5.2-13. Fraktionierte Darstellung der im RIC bzw. den Massenspuren (m/z 574, 592 und 610) erscheinenden Ionen.

- Abbildung 5.2-15:Untersuchung des (A) Originalabwassers und des (B) aerob biologisch behandelten Abwassers im Neutralteil-Verlust (NL 18) zwecks Erkennung der Abwasserinhaltsstoffe mit 1,2-Diol-Grundstrukturen 99
- Abbildung 5.2-16:Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe Labor-MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)101
- Abbildung 5.2-17:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des RP-C₁₈- SPE-Extrakts des Zulaufs aus Abbildung 5.2-16A. (E) RIC , (D) UV- und (A-C) Massenspuren ausgewählter Clusterionen mit m/z 574, 592, 610
- Abbildung 5.2-18:LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+))der Permeatprobe aus Abbildung 5.2-16B. RIC, UV- und Massenspuren wie in Abbildung 5.2-17 103
- Abbildung 5.2-19:Massenspektrum im Scanbereich 28-44 aus LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) der Zulaufprobe aus Abbildung 5.2-16A 104
- Abbildung 5.2-20:Massenspektrum wie in Abbildung 5.2-19, aufgenommen im Scanbereich 23-37 aus LC-Trennung der Permeatprobe aus Abbildung 5.2-16B 105
- Abbildung 5.2-21: Negative APCI-LC/MS(-)) des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Zulaufs aus Abbildung 5.2-16 A. (H) RIC , (G) UV- und Massenspuren ausgewählter Ionen mit (A-C) m/z 615, 633 und 651 bzw. (D-F) m/z 573, 647 und 721 106
- Abbildung 5.2-22:Negative APCI-LC/MS(-)) des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.2-16 B. RIC, UV- und Massenspuren wie in Abbildung 5.2-21 107
- Abbildung 5.2-23:Zur Überprüfung der Trenneffizienz aus Abbildung 5.2-22 H extrahiertes Massenspektrum eines Teils der Permeat-Inhaltsstoffe. LC-Trennung erfolgte unter Verwendung eines starken Ionenpaares. Erkennbar sind neu gebildete Stoffe, die nunmehr den RIC dominieren, die aber Δ m/z 74-äqidistant sind und deshalb Propandiol-Strukturelemente enthalten 108
- Abbildung 5.3-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C3 111
- Abbildung 5.3-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C3) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 112
- Abbildung 5.3-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad 114

- Abbildung 5.3-4:CSB-Elimination und Membranleistung (Permeabilität und spezifischer Fluss) der eingesetzten Module, aufgetragen über der Betriebszeit115
- Abbildung 5.3-5: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) von Hexanextrakten des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (unten) 119
- Abbildung 5.3-6: TICs der GC/MS-Analysen (GC/MS) zweier Dichlormethanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5 (Zulauf (oben) und Ablauf (unten); Intensität des Ablaufs (Permeat) nicht normiert auf Zulauf 119
- Abbildung 5.3-7: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5; zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs 120
- Abbildung 5.3-8: TICs der GC/MS-Analysen zweier Dichlormethanextrakte der Proben wie in Abbildung 5.3-5; zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte Normierung der Intensität des Ablauf-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs 120
- Abbildung 5.3-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Zulauf-Hexanextrakte wie in Abbildung 5.3-5; oberer Extrakt nicht derivatisiert, unterer Extrakt derivatisiert mittels Trimethylsilylchlorid 122
- Abbildung 5.3-10: Vergleich des gemessenen Fragmentspektrums (GFS) des TIC-Signals mit RT 16,53-16,60 mit NIST-Bibliotheksspektrum (BS) und Differenzspektrum (= BS GFS) sowie Hitliste der Identifikationsvorschläge für Substanz des Zulaufextrakts aus Abbildung 5.3-5 (oben) kombiniert mit Strukturformel für erstplatzierte Komponente "meso-Hydrobenzoin" 125
- Abbildung 5.3-11: Vergleich des gemessenen Fragmentspektrums (GFS) des TIC-Signals mit RT 27.78-27,90 mit NIST-Bibliotheksspektrum (BS) und Differenzspektrum (= BS - GFS); Hitliste der Identifikationsvorschläge für Substanz des Permeatextrakts aus Abbildung 5.3-6 (unten) kombiniert mit Strukturformel für erstplatzierte Komponente "Bis(2ethylhexyl)phthalat" 126
- Abbildung 5.3-12:Versuch der Verifikation der Identifikation der erstplatzierten Komponente "meso-Hydrobenzoin" mit Hilfe von MS/MS (MS²) des Fragments m/z 108 (Mitte) bzw. MS/MS/MS des Fragments m/z 79 aus MS² des Fragments m/z 108 (unten) 127
- Abbildung 5.3-13:Versuch der Verifikation der Identifikation der erstplatzierten Komponente " Bis(2-ethylhexyl)phthalat " mit Hilfe von MS/MS (MS²) des Fragments m/z 149 (Mitte) bzw. MS/MS/MS des Fragments m/z 121 aus MS² des Fragments m/z 149 (unten) 128
- Abbildung 5.3-14: Positiv ionisierte atmospheric pressure chemical ionisation Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der

Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 130

- Abbildung 5.3-15:Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)
- Abbildung 5.3-16:Positiv ionisiertes Produktionenspektrum zur Identifikation des Elternions mit m/z 476. Übereinstimmung des Spektrums mit Fragmentierungsschema weist Elternion als Ammoniumadduktion eines Polyethylenglykol-Homologen (PEG) folgender Formel aus: ([HO-(CH₂-CH₂-O)₉-CH₂-CH₂-OH*NH₄]⁺) 134
- Abbildung 5.3-17:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Zulaufprobe: Totalionenstromchromatogramm (RIC) und Massenspuren aus PEG-Homologengemisch (m/z 432) sowie aus Octylphenolethoxylat- (m/z 532), Nonylphenolethoxylat- (m/z 546) und Decylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 560)
- Abbildung 5.3-18:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie in Abbildung 5.3-17: RIC und Massenspuren aus PEG-Homologengemisch (m/z 432) sowie aus Octylphenolethoxylat-(m/z 532), Nonylphenolethoxylat- (m/z 546) und Decylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 560) 137
- Abbildung 5.3-19:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der im Zahn-Wellens-Test behandelten Zulaufprobe aus Abbildung 5.3-14(A). RIC, UV-Spur 230 nm (user) und Massenspuren aus Octylphenolethoxylat- (m/z 356 und 400) und Nonylphenolethoxylat-Homologengemisch (m/z 370 und 414) 139
- Abbildung 5.3-20:Massenspektren ausgewählter Signale nach APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts einer im Zahn-Wellens-Test behandelten Zulaufprobe aus Abbildung 5.3-14(A), welche die Octylphenolethoxylat-Homologen in (A) und Nonylphenolethoxylat-Homologen in (B) enthalten 140
- Abbildung 5.4-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C4 146
- Abbildung 5.4-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C4) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen etc.) 147
- Abbildung 5.4-3: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Elimination 148
- Abbildung 5.4-4: Membrankenndaten der eingesetzten Module und über der Betriebszeit mit C4 Abwasser 149

- Abbildung 5.4-5: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des (A) Zulaufs (oben) und des (B) Ablaufs (Mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (C) eine Normierung des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs. 154
- Abbildung 5.4-6: Positiv ionisiertes APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (A) Zulaufprobe (oben) und des (B) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (C) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten Ablaufextrakts 159
- Abbildung 5.4-7: Negativ ionisiertes APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des in Abbildung 5.4-6 gezeigten Extrakts der (A) Zulaufprobe (oben) und des (B) Permeats der MBR-Anlage (mitte), sowie (C): auf (A) normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des in (B) gezeigten Ablaufextrakts 160
- Abbildung 5.4-8: A-B: Negativ ionisierte API Übersichtsspektren (API-FIA/MS(-)) des in Abbildung 5.4-7 A gezeigten Extrakts der Zulaufprobe zur MBR-Anlage, ionisiert mittels (A) ESI-MS(-) (oben) und (B) APCI-MS(-) (unten) 160
- Abbildung 5.4-9: Positiv erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des NH₄-Addukt-Elternions ("Pseudo-Elternions") mit m/z 468 aus der ∆ m/z 44homologen Reihe der im Zulauf erkennbaren Inhaltsstoffe mit m/z 424, 468, 512, 556....etc.
- Abbildung 5.4-10: Negativ erzeugtes FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des [M-1]⁻ Elternions mit m/z 441 aus der ∆ m/z 44-äquidistanten Reihe der im Zulauf erkennbaren homologen C₁₂-Alkylethersulfat-[M-1]⁻Ionen mit m/z 397, 441, 485, 529
- Abbildung 5.4-11:RP-C₁₈-LC/MS(+) in Verbindung mit positiver Ionisierung und APCI-MS-Detektion des RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 A gezeigt. RIC und Darstellung der Massenspuren der $[NH_4]^+$ -Adduktionen von PEG- (m/z 344, 388, 432; RT= 4,0 min) und den C₁₂-AEO-homologen- (m/z 380, 424, 468; RT= 6,6 min) bzw. den "AEO-analogen"-Ionen (m/z 380, 424, 468; RT= 8,8 min) 165
- Abbildung 5.4-12:RP-C₁₈-LC/MS in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und APCI-MS-Detektion des RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats wie als FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 B gezeigt. RIC und Darstellung der Massenspuren von PEG- (m/z 300, 344, 388) bzw. AEO-Homologen (m/z 380, 424, 468) 167
- Abbildung 5.4-13:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion des RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-8 B bzw. A gezeigt: APCI-LC/MS(-) RIC (E) und Massenspuren von C₁₂-AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8B (A, B: m/z: 397 und 441) bzw.

Massenspuren von C₁₄-AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8 B (C, D: m/z: 425 und 469) 169

- Abbildung 5.4-14:LC/MS in Verbindung mit negativer ESI-Ionisierung (Zulauf) wie in Abbildung 5.4-13: ESI-LC/MS(-) RIC (E) und Massenspuren von C_{12} -AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8A (A, B: m/z: 397 und 441) bzw. Massenspuren von C_{14} -AES-Ionen aus Abbildung 5.4-8A (C, D: m/z: 425 und 469) 170
- Abbildung 5.4-15:Ionenpaar-Trennung des RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe (aus FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.4-6 A) in Verbindung mit RP-C₁₈-LC/MS(-) und gekoppelt mit negativer API-Ionisierung (APCI bzw. ESI). TICs der (C) APCI- und (F) ESI-Ionisierung nebst (A, B) APCI-bzw. (D, E) ESI-Massenspuren der Ionen mit m/z 397 und 425 171
- Abbildung 5.5-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für den Teilstrom aus der Polymerisation des Abwassers C5 175
- Abbildung 5.5-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C5) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 178
- Abbildung 5.5-3: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser C5) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 179
- Abbildung 5.5-4: Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Eliminationsgrad während der labortechnischen Versuchsphase (Abwasser C5) 181
- Abbildung 5.5-5: CSB-Elimination und Membranleistung des eingesetzten Plattenmoduls über der Betriebszeit (Abwasser C5) 182
- Abbildung 5.5-6: Gegenüberstellung der Permeatqualität bzgl. der CSB-Konzentration des eingesetzten MF- sowie des UF-Moduls (Abwasser C5) 183
- Abbildung 5.5-7: TS-Gehalt, CSB-Elimination und Schlammbelastung über der halbtechnischen Versuchsphase (Abwasser C5) 186
- Abbildung 5.5-8: Spezifischer Fluss, Permeabilität und CSB-Elimination während der halbtechnischen Versuchsphase (Abwasser C5) 187
- Abbildung 5.5-9: Totalionenstromchromatogramme (TIC) und Massenspuren m/z 66 und 119 zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (C bzw. A, B) bzw. des zeitkorrespondierenden Ablaufs (F bzw. D, E), sowie des auf den Zulauf normierten Permeat-TICs (G). Signale in den TICs bzw. Massenspuren tragen zwecks Zuordnung die entsprechenden Scan-Nummern, bei denen sie im TIC bzw. der Massenspur erscheinen. 191
- Abbildung 5.5-10:Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (A) der Zulaufprobe und

(B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 194

- Abbildung 5.5-11: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren zur MBR-Anlage wie in Abbildung 5.5-10 195
- Abbildung 5.5-12:Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) der RP-C₁₈-Festphasenextrakte mittels Methanol eluierten (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum Zulaufprobe normiertes des Ablaufextrakts in (B) 196
- Abbildung 5.5-13:Negativ ionisierte APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren zur MBR-Anlage wie in Abbildung 5.5-12 197
- Abbildung 5.5-14:Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) eines (A) Acrylnitril-Standards (oben) bzw. eines (B) Acrylsäure-Methylester-Standards (unten) 199
- Abbildung 5.5-15:Negativ ionisiertes Produktionenspektrum (FIA/MS/MS(-)) zur Identifikation des Elternions mit m/z 324. Übereinstimmung des Spektrums mit Fragmentierungsschema weist Elternion mit m/z 324 als Acetatadduktion homologer Acrylnitril-Kondensate folgender Formel aus: [H[-CH2=CH(CN)-]5 Acetat]- 200
- Abbildung 5.5-16:Negativ ionisiertes Produktionenspektrum zur Identifikation des Elternions mit m/z 483 (AcryInitril-Kondensat mit folgender allg. Formel: [H[-CH₂=CH(CN)-]₈ Acetat]⁻) 200
- Abbildung 5.5-17:Negativ ionisiertes Elternionenspektrum zur Erkennung der Elternionen, welche das Produktion m/z 158 bilden. 201
- Abbildung 5.5-18:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C18- SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-10(B). RIC, UV- und Massenspuren mit m/z 283, 336, 389, 442 und 495, d.h., mit ∆ m/z 53
- Abbildung 5.5-19:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-)) des SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B). RIC, UVund Massenspuren mit m/z 271, 324, 377, 430 und 483, d.h., mit ∆ m/z 53.
- Abbildung 5.5-20:Massenspektrum im Scanbereich 55 bis 80 aus LC-Trennung in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-10(B) 204
- Abbildung 5.5-21:Massenspektrum im Scanbereich 55 bis 100 aus LC-Trennung in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-))der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B) 204

- Abbildung 5.5-22:TIC (unten) nach LC-Trennung mit modifiziertem Eluenten in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-)) des SPE-Extrakts der Permeatprobe aus Abbildung 5.5-12(B). Insertierte Massenspektren zeigen die Ionen, welche sich in den nummerierten Segmenten unter der Kurve im TIC (unten) verbergen und bestätigen erfolgreiche Trennung durch modifizierten Eluenten. 205
- Abbildung 5.6-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser C6 209
- Abbildung 5.6-2: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C6) 210
- Abbildung 5.6-3: mittlere Abwasserverweilzeit, Schlammbelastung und CSB-Eliminationgrad über der Untersuchungsphase (Abwasser C6) 212
- Abbildung 5.6-4: AOX-Konzentzrationen in Zu- und Ablauf der Versuchsanlage (Abwasser C6) 213
- Abbildung 5.6-5: Permeabiltät und spezifischwer Fluss der eingesetzten Membranmodule über der Betriebszeit (Abwasser C6) 214
- Abbildung 5.6-6: TICs der GC/MS-Analysen der Hexanextrakte des Zulaufs und des Permeats 216
- Abbildung 5.6-7: Darstellung der TICs der GC/MS-Analysen der Hexanextrakte aus Abbildung 5.6-6 mit Normierung der Intensität des Permeat-TICs auf Intensität des Zulauf-TICs zwecks halbquantitativer Abschätzung der Elimination der Abwasserinhaltsstoffe während des MBR-Prozesses

- Abbildung 5.6-8: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 222
- Abbildung 5.6-9 Negativ ionisierte APCI-FIA/MS(-) Übersichtsspektren SPE-Extrakte aus Abbildung 5.6-8: (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe. (C) auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 223
- Abbildung 5.6-10:Ausschnitte aus positiv ionisierten FIA-Übersichtsspektren der SPE-Extrakte wie in Abbildung 5.6-6 gezeigt, zur visuellen Erkennung der Elimination bzw. Vermehrung der Inhaltsstoffe mit Polyetherstruktur (C) im Permeat 225
- Abbildung 5.6-11:APCI(+)-LC/MS des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) registrierten Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt 228

- Abbildung 5.6-12:APCI(+)-LC/MS der Zulaufprobe aus Abbildung 5.6-6A bzw. Abbildung 5.6-9B aufgegliedert in (A-E), die PPG-Massenspuren m/z 326, 384, 442, 500 und 558, (F), die PEG-Massenspuren m/z 344, 388, 432 und 476 und (G), die Nonylphenolethoxylat-Massenspuren m/z 414, 458, 502 und 546 sowie den TIC in (H) 229
- Abbildung 5.6-13:Dem TIC in Abbildung 5.6-12H entnommene MS-Spektren, die aufgrund ihrer äquidistanten Ionen mit ∆ m/z 44 unterschiedliche Homologengemische (A) Polyether bzw. (B) nichtionische Tenside vom Alkylphenolethoxylat-Typ mit unterschiedlich langer Polyetherkette erkennen lassen
- Abbildung 5.6-14:Positiv ionisierte LC/MS/MS(+)-Produktionenspektren zur Identifikation der NH₄-Addukt-Elternionen aus homologen Reihen von Ionen der Inhaltsstoffe des Zulaufs mit (A) m/z 442, **500**, 558.... (Δ m/z 58) und (B) m/z 414, 458, 502, 546....**766** (Δ m/z 44)
- Abbildung 5.6-15: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes aus Abbildung 5.6-6B bzw. Abbildung 5.6-9D aufgegliedert wie in Abbildung 5.6-12: (A-E): PPG-Massenspuren m/z 326, 384, 442, 500 und 558. (F): PEG-Massenspuren m/z 344, 388, 432 und 476. (G): die NPEO-Massenspuren m/z 414, 458, 502 und 546. (H): TIC 232
- Abbildung 5.6-16:LC/MS/MS(+)-Produktionenspektren zur Aufklärung der Identität der NH₄-Addukt-Elternionen mit m/z 458 aus der homologen Reihe von Ionen der nicht eliminierbaren Inhaltsstoffe des Permeats mit m/z 414, 458, 502, 546....**766** (Δ m/z 44) (Abbildung 5.6-15G) mit RT (A) 2,5-4,0 min bzw. (B) 7-8 min
- Abbildung 5.6-17:APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes aus Abbildung 5.6-8A bzw. (E)
 Abbildung 5.6-11B aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2
 äquidistanten Leitsubstanzen der ∆ m/z 44 äquidistanten homologen
 Polyether bzw. -derivate : (A) m/z 410, (B) m/z 412, (C) 414, (D) 416.
 (E): TIC
- Abbildung 5.6-18:APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes aus Abbildung 5.6-9A bzw. (E)Abbildung 5.6-11D aufgegliedert nach Δ m/z 2 äquidistantenMassenspuren analog Abbildung 5.6-17237
- Abbildung 5.6-19:APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes wie in Abbildung 5.6-17, aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2 äquidistanten Leitsubstanzen: (A) m/z 426, (B) m/z 428, (C) 430, (D) 432. (E): TIC

- Abbildung 5.6-20: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes wie in Abbildung 5.6-18 239
- Abbildung 5.6-21:APCI(+)-LC/MS des Zulaufextraktes aus Abbildung 5.6-8A bzw. (E)
 Abbildung 5.6-11B aufgegliedert nach Massenspuren von ∆ m/z 2 äquidistanten Leitsubstanzen der ∆ m/z 58 äquidistanten homologen Polypropylenglykolether bzw. -derivate : (A) m/z 440 und (D) 498, (B)

m/z 442 und (E) 500 bzw. (C) m/z 444 und (F) 502. (G), UV-Spur 230 nm und (H), TIC 240

- Abbildung 5.6-22: APCI(+)-LC/MS des Permeatextraktes analog Abbildung 5.6-21 241
- Abbildung 5.6-23: UV-Spur 230 nm (unten) und UV-Spektren nicht MS-aktiver Stoffe mit RT = 3,8-4,0, 6,5-7,0 und 11,0-12,0 min nach LC-Trennung des Zulaufextrakts aus Abbildung 5.6-21G, aufgenommen im Bereich 220-700 nm 242
- Abbildung 5.6-24:APCI-LC/MS(-) der Zulaufprobe (A-D) und des Permeats (E-H) unter RP-C₁₈-Bdingungen. Trennung erfolgte ohne (A,B bzw. E,F) und mit Zugabe (C, D bzw. G, H) des Iononpaar-Reagenz Diethylammoniumacetat (Et₂NH₂Ac). (TICs: B, D, F, H; UV-Spuren 230 nm: A, C, E, G) 244
- Abbildung 5.6-25:Dem in Abbildung 5.6-24F gezeigten TIC-APCI/MS(-) entnommene MS-Spektren (A) eines nicht mittels LC auftrennbaren Stoffgemisches und (B) eines Stoffgemisches homologer Polyglykolether mit negativen, Δ m/z 44-äquidistanten Ionen aus dem Permeatextrakt
- Abbildung 5.6-26:LC/MS/MS(-/+)-Produktionenspektren zur Aufklärung der Identität des (A) [M-1]⁻-Elternion mit m/z 515, bzw. (B) des entsprechenden [M+NH₄]⁺- Elternions mit m/z 578 aus der homologen Reihe von Ionen nicht eliminierbarer Inhaltsstoffe des Permeats. (C) Vergleichsspektrum der PEG-Di-säure (HOOC-PEG-COOH) 246
- Abbildung 5.7-1: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser C7) 251
- Abbildung 5.7-2: Biomassenentwicklung, Glühverlust und Schlammbelastung über der gesamten Versuchsdauer (Abwasser C7) 252
- Abbildung 5.7-3: Permeabilität, Temperatur und spezifischer Fluss während der Versuchsphase (Abwasser C7) 254
- Abbildung 5.7-4: Ergebnisdarstellung des Nitrifikationsleistungstests: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen zu Beginn und nach 4 h 255
- Abbildung 5.7-5: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (mitte). Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (c) eine Normierung des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs 258
- Abbildung 5.7-6: Totalionenstromchromatogramme (TIC) zweier gaschromatographischer/ massenspektrometrischer Analysen (GC/MS) der Hexanextrakte des Zulaufs (oben) und des Ablaufs (Mitte) wie Abbildung 5.7-5. Zur halbquantitativen Abschätzung der Elimination erfolgte in (c) eine Normierung des Ablauf-TICs auf die Intensität des Zulauf-TICs und der normierte Ablauf-TIC wird im unteren Ionenstrom gezeigt 260

- Abbildung 5.7-7: Positiv ionisierte APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(+)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (a) Zulaufprobe (oben) und des (b) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (c) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des in (b) gezeigten Ablaufextrakts 262
- Abbildung 5.7-8: Negativ ionisierte APCI Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des Methanoleluats der RP-C₁₈-SPE Extrakte der (a) Zulaufprobe (oben) und des (b) Permeats der MBR-Anlage (mitte). (Unten): (c) Auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des in (b) gezeigten Ablaufextrakts 263
- Abbildung 5.7-9: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-7 a gezeigt:: Totalionenstromchromatogramm (RIC) und Massenspuren auf AEO-Homologen (m/z 512, 516, 526, 528, 542 und 550)
- Abbildung 5.7-10:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-7 b gezeigt: RIC und Massenspuren auf PEG-Homologengemisch (m/z 520) sowie auf AEC-Homologe (m/z 526, 530, 540, 556 und 564) 269
- Abbildung 5.7-11:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-8 a gezeigt: (h) Totalionenstromchromatogramm (RIC) und (a-g) Massenspuren von Ionen mit besonderer Intensität in Abbildung 5.7-8 a (m/z 349, 357, 401, 407, 499, 569 und 599)
- Abbildung 5.7-12:APCI-LC/MS(-) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Permeatprobe wie im FIA/MS-Spektrum in Abbildung 5.7-8 b gezeigt: (h) Totalionenstromchromatogramm (RIC) und (a-g) Massenspuren wie in Abbildung 5.7-11 272
- Abbildung 5.8-1: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 278
- Abbildung 5.8-2: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (eingesetzte Membranmodule, Tageswassermengen und Betriebsstörungen) 279
- Abbildung 5.8-3: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf von Schlammbelastung, TS-Gehalt und CSB-Elimination) 281
- Abbildung 5.8-4: Betriebsübersicht zur labortechnischen Anlage (Abwasser T1) (Permeabilität, spezifischer Fluss und CSB-Eliminationsrate) 282

- Abbildung 5.8-5: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf der CSB-Konzentration im Permeat, zu CSB-Eliminationsraten und zur mittleren Abwasserverweilzeit) 284
- Abbildung 5.8-6: Betriebsübersicht zur halbtechnischen Anlage (Abwasser T1) (Verlauf von spezifischem Fluss, Permeabilität und CSB-Elimination) 285
- Abbildung 5.8-7: Färbung anhand des spektralen Adsorptionskoeffizienten (SAK) bei Wellenlängen von 436 nm, 525 nm und 620 nm gemessen im Zu- und Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage 288
- Abbildung 5.8-8: gemessene MBAS und BiAS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage (T1-Abwasser) 289
- Abbildung 5.8-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakten des Zulaufs (oben) und des Permeats (unten) - der mit T 1 Abwasser versorgten halbtechnischen MBR-Anlage 293
- Abbildung 5.8-10:TICs der GC/MS-Analysen zweier Dichlormethanextrakte des Probenmaterials aus Abbildung 5.8-9 Zulauf (oben) und Ablauf (unten) 293
- Abbildung 5.8-11:Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) zeigt auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 297
- Abbildung 5.8-12:Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe zur MBR-Anlage. (C) zeigt auf Zulaufprobe normiertes FIA/MS(-)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B)
- Abbildung 5.8-13:Flüssigkeitschromatographische Auftrennung (LC) in Verbindung mit positiver APCI-Ionisierung und MS-Detektion (APCI-LC/MS(+)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) gemessenen Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt 300
- Abbildung 5.8-14: Aus dem TIC in Abbildung 5.8-13 (B) entnommene MS-Spektren, die aufgrund ihrer äquidistanten Ionen mit ∆ m/z 44 unterschiedliche Homologengemische der NH₄-Adduktionen nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit unterschiedlich langer Alkylkette erkennen lassen
- Abbildung 5.8-15:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.8-13 (B): RIC (unten) und Massenspuren homologer nichtionischer Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (9 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (C₁₀ - C₁₆) 304

- Abbildung 5.8-16:APCI-LC/MS(+) des SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.8-13 (B): RIC (unten), darüber UV-Spur 230 nm und Massenspuren Tenside homologer nichtionischer vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Alkylkettenlänge iedoch mit variierender $(C_{13}),$ Polyetherkettenlänge (EO₈ - EO₁₃) 306
- Abbildung 5.8-17:Verifikation der Identifikation im Zulaufextrakt (vgl. Abbildung 5.8-13 (B)) beobachteter nichtionischer Tenside unter Verwendung einer technischen Tensidmischung als Standard, welcher die Homologen der Tensidverbindungen $C_{12}H_{25}O$ -EO_x, $C_{14}H_{29}O$ -EO_x, $C_{16}H_{33}O$ -EO_x und $C_{18}H_{37}O$ -EO_x enthielt. Ausgewählt zur Verifikation wurden Massenspuren der Homologen mit x = 7 EO Einheiten 308
- Abbildung 5.8-18:Übersichtsspektrum der sich unter dem nicht retardierten Signal des APCI-LC/MS(+) Chromatogramms des SPE-Extrakts (Abbildung 5.8-13(B)) verbergenden Stoffe aus der Zulaufprobe (RT = 2-3 min) 309
- Abbildung 5.8-19:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈- SPE-Extrakts des Permeats in Abbildung 5.8-13 (D): RIC (E), UV-Spur 230 nm (D) und Massenspuren (A-C) (m/z 506, 550 und 594.5) moderat retardierter homologer Verbindungen mit Polyetherketten und Δ m/z 44 äquidistanten Ionen 310
- Abbildung 5.8-20:APCI-LC/MS(+) der Permeat-Probe aus Abbildung 5.8-19: RIC (unten) und ∆ m/z 14-Massenspuren (m/z 586.5, 600.5, 614.4 und 628.5) bzw. ∆ m/z 44-Massenspuren (m/z 658.5, 702.5 und 746.5) nicht retardierter homologer Verbindungen mit variierender Anzahl der Alkylkettenglieder bzw. Anzahl der Polyetherkettenglieder mit äquidistanten Ionen 312
- Abbildung 5.8-21:Positiv ionisiertes LC/MS/MS-Produktionenspektrum zur Identifikation des NH₄-Addukt-Elternions mit m/z 462 aus der homologen Reihe von Ionen der Permeatinhaltsstoffe mit m/z 462, 506, 550 und 594.5 313
- Abbildung 5.8-22:FIA/MS/MS-Produktionenspektrum des NH₄-Addukt-Elternions mit m/z 468 aus der Δ m/z 44-homologen Reihe mit m/z 424, 468, 512, 556....etc. einer technischen C₁₂-Alkylethoxylat-Tensidmischung 314
- Abbildung 5.8-23:LC-Auftrennung in Verbindung mit negativer APCI-Ionisierung und MS-Detektion (RP-C₁₈-LC/MS(-)) des mittels Methanol eluierten SPE-Extrakts (vgl. Abbildung 5.8-13) der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D). In (A) und (C) werden die mittels UV-Detektion (230 nm) gemessenen Chromatogramme der Zulauf- bzw. der Permeatprobe gezeigt. UV-Spur bzw. TIC in (E) und (F) zeigen LC-Trennung der Permeatprobe im ion-pairing Modus unter Verwendung des Ionenpaar-Reagenz Ethylammoniumacetat (EtNH₃Ac)
- Abbildung 5.8-24:UV-Spektrum nicht MS-aktiver Stoffe mit RT = 10.5-12.0 min nach LC-Trennung des Zulaufextrakt wie in Abbildung 5.8-23 A gezeigt, aufgenommen im Bereich 220-400 nm 317

- Abbildung 5.8-25:LC/MS(-) Massenspektren aus LC-Trennung des Zulaufextrakts in Abbildung 5.8-23 B. (A) Signale aus Peak mit RT von 4-5,5 min. MS-Spektrum besteht aus homologen, um ∆ m/z 44 variierende [M-1]⁻lonen. (B) LC/MS-Spektrum kaum retardierter Stoffe (RT: 1,5-4,0 min) aus Abbildung 5.8-23 B. Spektrum enthält ∆ m/z 44-äquidistanten lonen zweier Homologengemische (m/z 331, 375, 419 und 463 bzw. 345, 389, 433 und 477
- Abbildung 5.8-26:Negativ ionisierte LC/MS/MS-Produktionenspektren zur Identifikation der [M-1]⁻-Elternionen mit (A) m/z 385 bzw. (B) 429 aus der homologen Reihe der negativ ionisierbaren Stoffe im Zulaufextrakt mit m/z 341, 385, 429 693 (Δ m/z 44)
- Abbildung 5.8-27:Kombinierte Darstellung der TIC- und Massenspuren aus der RP-C₁₈-LC/MS(-) Analyse des SPE-Extrakts der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D) in Abbildung 5.8-23). Darstellung der Massenspuren mit m/z 385, 429 und 473 aus der Zulaufprobe (A,B,C) bzw. aus dem Permeat (E,F,F) zur substanzspezifischen Darstellung der vollständigen Elimination dieser Stoffe während des MBR-Prozesses 322
- Abbildung 5.8-28:Darstellung der TIC- und Massenspuren wie in Abbildung 5.8-27) der Zulaufprobe (B) und des Permeats (D) in Abbildung 5.8-23. Darstellung der Massenspuren einer Auswahl schwer eliminierbarer Stoffe mit Ionen bei m/z 345, 375, und 389 aus der Zulaufprobe (A,B,C) bzw. aus dem Permeat (E,F,F) zur substanzspezifischen Darstellung der geringen Eliminationseffizienz des MBR-Prozesses für diese Stoffe324
- Abbildung 5.9-1: Verlauf der biologischen Abbaubarkeit auf Basis des Zahn-Wellens-Tests (nach EN ISO 9888) für das Abwasser T2 331
- Abbildung 5.9-2: Übersicht über den Betriebszeitraum mit dem Abwasser T2 332
- Abbildung 5.9-3: Verlauf von CSB-Zulaufkonzentrationen, Eliminationsgrad und Schlammbelastung über der Betriebszeit 334
- Abbildung 5.9-4: Permeabilität, spezifischer Fluss und Biomassekonzentration während der gesamten Betriebsphase 335
- Abbildung 5.9-5: Konzentrationen AOX-verursachender Stoffe in Zu- und Ablauf sowie im Belebtschlamm der Versuchsanlage 337
- Abbildung 5.9-6: Färbung des Zu- und Ablaufs der Versuchsanlage sowie Grenzwerte nach Anhang 38 der AbwVwV 338
- Abbildung 5.9-7: Gemessene BiAS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage 339
- Abbildung 5.9-8: Gegenüberstellung der mittels UF bzw. MF erzielten CSB-Konzentrationen 340
- Abbildung 5.9-9: TICs der GC/MS-Analysen zweier Hexanextrakten des Zulaufs (oben) und des zeitproportional entnommenen Permeats (Mitte) bzw. des auf

die Konzentration des Zulaufextrakts normierten Permeats (unten) - der mit T 2 Abwasser versorgten labortechnischen Anlage 343

- Abbildung 5.9-10:A-C: Positiv ionisierte APCI-FIA/MS(+) Übersichtsspektren der mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakte (SPE) (A) der Zulaufprobe und (B) der Ablaufprobe der MBR-Anlage (Permeat). (C) zeigt das auf Zulaufprobe normierte FIA/MS(+)-Übersichtsspektrum des Ablaufextrakts in (B) 347
- Abbildung 5.9-11:Negativ ionisierte APCI-Übersichtsspektren (APCI-FIA/MS(-)) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-Festphasenextrakts (SPE) (oben) der Zulaufprobe und (unten) der Ablaufprobe der MBR-Anlage (Permeat)

- Abbildung 5.9-12:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.9-10 A: (h) RIC und ausgewählte Massenspuren: (a) Tributylphosphat, (b-f) homologe nichtionische Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (7 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (C₈ C₁₂), (g) UV-Spur, aufgenommen mit 230 nm
- Abbildung 5.9-13:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts der Zulaufprobe aus Abbildung 5.9-10 A: (h) RIC und ausgewählte Massenspuren: (a-c) Polyetherverbindungen mit Octylphenolethoxylatanalogen Ionenmassen, jedoch abweichender RT, (d-f) Polyetherverbindungen mit Nonylphenolethoxylat-analogen (NPEO) Ionenmassen, jedoch von NPEO abweichender RT. (g) UV-Spur, aufgenommen mit 230 nm 352
- Abbildung 5.9-14:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.9-10 B: (h) RIC und aufgrund der Zulauf-Inhaltsstoffe ausgewählte Massenspuren: (a) Tributylphosphat, (b) Polyethylenglykol, (c-g) homologe nichtionische Tenside vom Alkylethoxylat-Typ mit identischer Polyetherkette (7 EO), jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (C₈ C₁₂)
- Abbildung 5.9-15:APCI-LC/MS(+) des mittels Methanol eluierten RP-C₁₈-SPE-Extrakts des Permeats aus Abbildung 5.9-10 B: (h) RIC und aufgrund der Zulauf-Inhaltsstoffe ausgewählten Massenspuren evtl. oxidativ entstandener biochemischer Umsetzungsprodukte vom Carboxylat-Typ, di- Carboxylat-Typ bzw. Carbonyl-Typ 355

4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.3-1:	Eingesetzte Membranmodule	11
Tabelle 3.4-1:	Betriebsdatenerfassung der Versuchsanlagen	13
Tabelle 3.4-2:	Kenngrößen zur weitergehenden Charakterisierung Anlagenleistung sowie deren Ermittlung	der 14
Tabelle 3.4-3:	Zusammenstellung der in den Laboruntersuchungen analysie Parameter	erten 15
Tabelle 3.5-1:	Eingesetzte chemische, physikalisch-chemische, biochemische biologische Untersuchungsmethoden [27]	und 17
Tabelle 4.1-1: Ü	bersicht über die behandelten Abwässer	44
Tabelle 4.2-1: B	etriebszeiten der behandelten Abwässer und der eingesetzten Modu	le45
Tabelle 5.1-1: Zu	usammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C1-Abwas (ohne C-Quelle)	sers 47
Tabelle 5.1-2: Zu	usammenstellung der Ergebnisse aus den C1-Permeatbeprobungen	50
Tabelle 5.1-3:	Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C1)55
Tabelle 5.1-4: Z	usammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behand des Abwassers C1	llung 55
Tabelle 5.1-5: M	ittels Headspace-GC/MS-Analyse nachgewiesene leichtflüch organische Lösungsmittel und deren Verhalten im MBR-Proz dargestellt an einer repräsentativen Probe (vgl. Abbildung 3.5-1)	ntige ess, 60
Tabelle 5.1-6: A	usgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der N Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe flüssig/flüssig-Extrakten sowie im RP-C ₁₈ -Festphasenextrakt Zuläufen und Permeat, d.h., unbehandelter und behand Abluftwaschwässer aus der Pharmaproduktion und -konfektionierur	IST- in von elter 1g62
Tabelle 5.1-7	: Gehalte des Analgetikums 2-[(dimethylamino)methyl]- methoxyphenyl)-cyclohexanol (Tramadol) in unterschiedlichen Cha der Abluftwäscherabwässer und Eliminationsraten bei der M Behandlung, bestimmt mittels FIA/MS/MS (Standardaufstock Produktion m/z 58)	1-(3- rgen 1BR- ung, 70
Tabelle 5.2-1: Zu	usammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C2-Abwas	sers 74
Tabelle 5.2-2: Zu	usammenstellung der Ergebnisse aus den C2-Permeatbeprobungen	77
Tabelle 5.2-3: Ei	rgebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser C2	81

Tabelle 5.2-4: ZusammenfassendeBewertungderVersuchsergebnissezurBehandelbarkeit des Abwassers C282

Tabelle 5.2-5: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-
Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe in
Extrakten unbehandelter und behandelter Abwässer aus der
Epoxidharz-Produktion88

Tabelle 5.3-1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C3-Abwassers110

- Tabelle 5.3-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der C3-Permeatuntersuchungen 113
- Tabelle 5.3-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests Abwasser C3 115
- Tabelle 5.3-4: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung
des Abwassers C3117
- Tabelle 5.3-5: Durch Massenspektrometer-Software automatisch generierte Tabelle von
Signalen des in Abbildung 5.3-5 (oben) gezeigten Ionenstroms (TIC)
eines Zulaufextraktes (Vorgabe: Signale dort ausgewiesener Stoffe ≥
20 % des auf 100 % normierten höchsten Signals des TICs)123
- Tabelle 5.3-6: Ergebnisse der Identifikation von Inhaltstoffen nach GC/MS-Analyse des
Zulaufs- und des zugehörigen Permeats wie in Abbildung 5.3-5
gezeigt. Nach EI-Referenzspektren-Suche in der NIST-EI-
Spektrenbibliothek erfolgte Vorschlag der fünf mit dem höchsten RSI-
Faktor identifizierten Inhaltsstoffe mit der Retentionszeit (RT) 16,55 min
im Ionenstromchromatogramm (TIC) des Zulaufextrakts bzw. mit RT
27,80 min im TIC des Permeats124
- Tabelle 5.3-7: Eliminationsergebnisse ausgewählter Einzelstoffe142
- Tabelle 5.4-1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des C4-Abwassers144
- Tabelle 5.4-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der C4-Permeatuntersuchungen 147
- Tabelle 5.4-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests Abwasser C4 150
- Tabelle 5.4-4: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung
des Abwassers C4151
- Tabelle 5.4-5: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe im Zulauf zur MBR-Anlage und nach Membranbehandlung (Permeat) 155
- Tabelle 5.5-1: ZusammenstellungderErgebnissederBeprobungendesPolymerisationsteilstromesdesC5Abwassers,ZulaufzurVersuchsanlage(labortechnische Versuchsphase)174
- Tabelle 5.5-2: ZusammenstellungderErgebnissederBeprobungendesPolymerisationsteilstromesdesC5Abwassers(halbtechnische
Versuchsphase)176
- Tabelle 5.5-3: ZusammenstellungderErgebnissederBeprobungendesmethanolhaltigenAbwasserteilstromesdesC5Abwassers(halbtechnische Versuchsphase)176

Tabelle 5.5-4: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der C5-Permeatuntersucht (labortechnische Versuchsphase)	ungen 180
Tabelle 5.5-5: Zu	sammenstellung der Ergebnisse C5-Permeatuntersucht (halbtechnische Versuchsphase)	ungen 185
Tabelle 5.5-6:	Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C	5)188
Tabelle 5.5-7: Zu	sammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behan des Abwassers C5	dlung 189
Tabelle 5.5-8: A	usgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoff Zulauf zur MBR-Anlage und nach Membranbehandlung (Permeat)	NIST- ie im 192
Tabelle 5.6-1: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der konvention Abwasserparameter aus der Beprobung des C6-Abwassers	nellen 208
Tabelle 5.6-2: Zu	sammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des C6-Perm	eats 211
Tabelle 5.6-3: Erg	gebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests (Abwasser C6)	214
Tabelle 5.6-4:	Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse Behandlung des Abwassers C6	zur 215
Tabelle 5.6-5: M	ittels GC/MS nachgewiesene und durch Suche und Abgleich m NIST-Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltssto	nit der offe 217
Tabelle 5.6-6:	Gehalte und Eliminationsraten ausgewählter persis Abwasserinhaltsstoffen des C6-Chemieabwassers bei der Behan mittels Membranbelebungsverfahren	tenter Idlung 220
Tabelle 5.7-1: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der Beprobung des C7-Abwasser	s249
Tabelle 5.7-2: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der Beprobungen des modifiz C7-Abwassers	ierten 250
Tabelle 5.7-3: Zu	sammenstellung der Ergebnisse aus der Beprobung des C7-Perm	eats 251
Tabelle 5.7-4: Erg	gebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests - Abwasser C6	254
Tabelle 5.7-5:	Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse Behandlung des Abwassers C6	zur 256
Tabelle 5.8-1: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der Abwasseranalysen für Abwasser T1- Labortechnische Anlage	das 276
Tabelle 5.8-2: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der Abwasseranalysen für Abwasser T1- Halbtechnische Anlage	das 276
Tabelle 5.8-3: Zu	sammenstellung der Ergebnisse der konvention Abwasserparameter aus der Beprobung des T1-Permeats aus labortechnischen Behandlungsphase (einstufig aerobe Versuchsp	nellen s der hase)

- Tabelle 5.8-4: Zusammenstellung der Ergebnisse der Permeatuntersuchungen aus der
halbtechnischen Betriebsphase mit T1-Abwasser (einstufig, aerobe
Betriebsphase)282
- Tabelle 5.8-5: Zusammenstellung der Ergebnisse der Permeatuntersuchungen aus der
halbtechnischen Betriebsphase mit T1-Abwasser (zweistufige
Betriebsphase zur N-Elimination)283
- Tabelle 5.8-6: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests Abwasser T1 286
- Tabelle 5.8-7: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung
des Abwassers T1290
- Tabelle 5.8-8: MittelsGC/MSnachgewieseneundidentifizierteflüchtigeAbwasserinhaltsstoffe294
- Tabelle 5.8-9: Tributylphosphatgehalte und -elimination aus Textilabwässern beiBehandlung mittels Membranbelebungsverfahren295
- Tabelle 5.8-10:EliminationsergebnisseausgewählterEinzelstoffewährendderBehandlung in einer labortechnischen MBR-Anlage327
- Tabelle 5.8-11:EliminationsergebnisseausgewählterEinzelstoffewährendderBehandlung in einer halbtechnischen MBR-Anlage328
- Tabelle 5.9-1: Zusammenstellung der Ergebnisse der T2-Abwasserbeprobungen330
- Tabelle 5.9-2: Zusammenstellung der Ergebnisse der T2-Permeatuntersuchungen 333
- Tabelle 5.9-3: Ergebnisse der Daphnien- und Leuchtbakterientests Abwasser T2 340
- Tabelle 5.9-4: Zusammenfassende Bewertung der Versuchsergebnisse zur Behandlung
des Abwassers T2341
- Tabelle 5.9-5: Ausgewählte, mittels GC/MS nachgewiesene und anhand der NIST-
Spektrenbibliothek identifizierte flüchtige Abwasserinhaltsstoffe im
Zulauf zur MBR-Anlage und nach Behandlung (Permeat)344
- Tabelle 5.9-1: Zusammenfassende Bewertung der abwasserspezifischen Eignung des
MBR-Verfahrens nach Reinigungsleistung und Leistung der
Membranstufe360