



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Diplomarbeit

Grundlegende Versuche zum Einsatz von Membranfiltration zur Entfernung von organischen Spurenstoffen im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer
Diplom-Ingenieurin unter der Leitung von

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

E226

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Daniela Reif

1126116

Schanzstraße 19/15

1140 Wien

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Grundlegende Versuche zum Einsatz von Membranfiltration zur Entfernung von organischen Spurenstoffen im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters des Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach anerkannten Grundsätzen für wissenschaftlich Arbeiten selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendwelcher Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe, und dass ich diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 19.09.2017

Daniela Reif

Vorwort

"We haven't got the money, so we'll have to think"

-Ernest Rutherford

Herzlichen Dank an meine Familie, besonders an meine Eltern, die mich nicht nur während meiner Ausbildung mit allen Mitteln unterstützten, sondern mich auch ermutigt haben die Welt zu erkunden und neuen Dingen offen und neugierig gegenüberzustehen. Außerdem möchte ich meinem Lebensgefährten Sylvester für seine unendlich große moralische Unterstützung und die vielen aufbauenden Worte während der letzten vier Jahre danken. Besonderer Dank gilt auch meinen zwei ältesten Freundinnen, Susanne und Anna, die mir immer geholfen haben abzuschalten und das Leben zu genießen.

Außerdem möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Wassergüte für die gute und sehr lehrreiche Zusammenarbeit während der letzten beiden Jahre bedanken. Besonders Herrn Dr. Norbert Kreuzinger für die Betreuung dieser Masterarbeit, sowie Herrn Dr. Ernis Saracevic und Frau Dipl.-Ing. Zdravka Saracevic für die praktische Unterstützung und die viele Geduld, die sie Tag für Tag für uns Studenten aufbringen.

Zuletzt bleibt es noch "Danke" an alle meine Studienkolleginnen und Studienkollegen zu sagen, ohne die, die letzten sechs Jahre vermutlich schwieriger und ganz sicher weniger schön gewesen wären.

Kurzfassung

Die Auswirkungen von organischen Spurenstoffen in aquatischen Systemen, also Substanzen die in Konzentrationen von ng l^{-1} bis $\mu\text{g l}^{-1}$ vorliegen, stehen bereits seit geraumer Zeit im Fokus der Forschung. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Arzneimittel, Industriechemikalien, Kosmetikprodukte und Pestizide. Der Eintrag von organischen Spurenstoffen kann Folgewirkungen auf die Umwelt haben. Vor allem die Ausbildung von Resistenzen durch dauerhafte Antibiotikaexposition von Bakterien gilt als besonders besorgniserregend. Gesetzliche Richtlinien, die den Eintrag von organischen Spurenstoffen in die Umwelt reglementieren, existieren nur in der Schweiz und schreiben eine mittlere Entfernung der organischen Spurenstoffe von 80% vor. In der Europäischen Union gibt es derzeit nur ein Monitoringprogramm zur Ermittlung der Belastungssituation. Organische Spurenstoffe können durch Adsorptionsprozesse (PAK/GAK), AOPs (Advanced oxidation processes) und Membranfiltration entfernt werden. Die entscheidenden Entfernungsmechanismen der Membranfiltration sind der Siebeffekt, die Adsorption und die elektrostatische Abstoßung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Rückhalt von organischen Spurenstoffe (Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Diuron, Bisphenol A, Bezafibrat, Estron, Estriol, 17- α -Ethinylestradiol, Diclofenac, Ibuprofen) für vier Membrantypen (Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose) untersucht. Als Testgerät diente der Membranprüfstand "Memcell Classic" von "osmo- membrane systems" (Deutschland). In sechs Versuchsreihen wurde der Einfluss von Stoffdaten (Molekulargewicht, Hydrophobie/ Hydrophilie, Dipolmoment), des Zulaufmediums (Konzentration, DOC- Gehalt, pH-Wert) und der Betriebsparameter (Druck/ Recovery, Fouling) auf die Entfernungsmechanismen ermittelt. Weitere Tests untersuchten die Entfernung von freier bakterieller DNA durch Membranfiltration.

Umkehrosmosemembranen zeigten die besten Entfernungsleistungen (>90%). Nanofiltration ergab ebenfalls sehr hohe Entfernungsraten von über 90%. Allerdings wurden die Stoffe Bisphenol A und Diuron nur zu 60% entfernt. Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen eignen sich nicht zur Entfernung organischer Spurenstoffe. Aus den gewonnenen Ergebnissen konnten die entscheidenden Entfernungsmechanismen der einzelnen Stoffe identifiziert werden. Bei der Mikrofiltration wurden Stoffe zum Teil durch Adsorption entfernt. Bei der Ultrafiltration erfolgte eine Elimination von dissoziierten Stoffen zusätzlich durch elektrostatische Abstoßung. Die Entfernungsleistungen der dichteren Membranen (Nanofiltration und Umkehrosmose) beruht vor allem auf elektrostatischer Abstoßung und dem Siebeffekt. Freie bakterielle DNA konnte bereits bei Anwendung von Ultrafiltrationsmembranen zu 90% entfernt werden.

Abstract

The impacts of organic micropollutants, substances in very low concentrations between ng l^{-1} and $\mu\text{g l}^{-1}$, in aquatic systems are of growing concern in the scientific community. Organic micropollutants are pharmaceuticals, industrial chemicals, personal care products or pesticides. All these substances can have an impact on the environment. Especially the spreading of antibiotic resistant bacterias and genes is alarming. Legal guidelines, which regulate the release of organic micropollutants in the environment, only exist in Switzerland, requiring an average micropollutant elimination of 80%. In the European Union a monitoring program exists, which investigates the current pollution. In general organic micropollutants can be removed through adsorption (PAK/GAK), AOPs (advanced oxidation processes) and membrane filtration. The ruling mechanisms of the elimination of organic micropollutants through membrane filtration are size exclusion, adsorption and electrostatic repulsion.

In this work the retention of different organic micropollutants (sulfamethoxazol, carbamazepin, diuron, bisphenol a, bezafibrate, estrone, estriol, ethinylestradiol, ibuprofen, diclofenac) for four different types of membranes, namely microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reversed osmosis, were investigated. The testing device "Memcell Classic" is fabricated by the german company "osmo- membrane systems". In six test series the influence of substance specifics (molecular weight, hydrophobicity/hydrophily, dipolmoment), the characteristics of the feed (concentration, DOC, pH-value) and the operating parameters (pressure, recovery, fouling) were examined. Concerning the spread of antibiotic resistances in WWTP, further tests were made to investigate the retention of free bacterial DNA in membrane filtration systems.

Reversed osmosis membranes showed the highest eliminations of more than 90%. Nanofiltration membranes also showed removal rates up to 90% , except for diuron and bisphenol a (only 60% removal). Ultra- and microfiltration are not suitable for elimination of organic micropollutants. The collected datas showed the main mechanisms for the removal of organic micropollutants. Microfiltration retains substances mainly through adsorption, whereas for ultrafiltration also electrostatic repulsion is important. The elimination of organic micropollutants with nanofiltration and reversed osmosis is based on size exclusion and electrostatic repulsion. Free bacterial DNA could be removed for more than 90% with all types of membranes, except microfiltration.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hypothesen & Fragestellungen	3
3	Stand der Technik	4
3.1	Arten von Membranfiltration	4
3.2	Entfernungsmechanismen	6
3.3	Das Rückhaltevermögen beeinflussende Faktoren	7
3.3.1	Eigenschaften der Membran	8
3.3.2	Eigenschaften der zu entfernenden Stoffe	9
3.3.3	Zulaufcharakteristiken	10
3.3.4	Betriebsparameter	12
3.3.5	Fouling	12
3.4	Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien und Genen	13
3.5	Ausgewählte Literaturwerte	14
4	Material und Methoden	17
4.1	Verwendete Membranen	17
4.2	Membranprüfstand und Versuchsdurchführung	18
4.2.1	Membranprüfstand	18
4.2.2	Versuchsdurchführung	18
4.3	Versuchsreihen	20
4.4	Verwendete Substanzen	24
4.4.1	Spurenstoffmix	24
4.4.2	Huminstoffe	27
4.4.3	Ablauf	28
4.4.4	Freie bakterielle DNA	28
4.5	Analytik	29
4.5.1	Spurenstoffanalytik	29
4.5.2	DOC-Wert	29
4.5.3	EEM- Fluoreszenz	29
4.5.4	Abwasserparameter	30
4.5.5	pH-Wert und Leitfähigkeit	30
4.5.6	Freie bakterielle DNA	30
4.6	Angewendete Berechnungen	30

5 Ergebnisse	33
5.1 Fehleranalyse	33
5.2 Übersicht über die verwendeten Versuchsdaten	34
5.3 Übersicht über die Entfernungsleistungen	35
5.4 Abhängigkeit von den Stoffdaten	36
5.4.1 Molekulargewicht	36
5.4.2 $\log K_{OW}$	37
5.4.3 Dipolmoment	37
5.4.4 Löslichkeit	38
5.5 Einfluss der Zulaufcharakteristiken	39
5.5.1 Zulaufmedium	39
5.5.2 Konzentration	42
5.5.3 DOC	44
5.5.4 Einfluss des pH-Werts	47
5.6 Einfluss von Betriebsparametern	49
5.6.1 Druck und Recovery	49
5.6.2 Fouling	49
5.7 Einfluss der Adsorption	50
5.8 Entfernung freier DNA	54
6 Diskussion	56
6.1 Hypothesen & Fragestellungen	56
6.2 Vorherrschende Entfernungsmechanismen	57
6.3 Einfluss der Zulaufkomposition	59
6.4 Einfluss der Betriebsparameter	61
6.5 Entfernung freier DNA	61
6.6 Vergleich mit Literaturdaten	62
7 Zusammenfassung & Ausblick	63
Literatur	66
Appendix	70

Abbildungsverzeichnis

3.1	Bellona et al. (2004): Diagramm zur Abschätzung des Rückhalts von ungeladenen und negativ geladenen Spurenstoffen	15
4.1	Agarose Gelelektrophorese der zerkleinerten DNA	28
4.2	Kalibrierung zur Berechnung der DOC Konzentration	31
5.1	Abhängigkeit der Entfernungsleistung der Membranen vom Molekulargewicht des jeweiligen Stoffes	36
5.2	Abhängigkeit der Entfernungsleistung der Membranen vom Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten	37
5.3	Abhängigkeit der Entfernungsleistung der Membranen vom Dipolmoment	38
5.4	Mittlere Entfernung der Membran JX (MF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)	40
5.5	Mittlere Entfernung der Membran GH (UF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)	40
5.6	Mittlere Entfernung der Membran NF270 (NF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)	41
5.7	Mittlere Entfernung der Membran X-20 (RO1) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)	41
5.8	Entfernungen der Membran GH bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen	42
5.9	Entfernungen der Membran NF270 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen	43
5.10	Entfernungen der Membran X20 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen	43
5.11	Entfernungen der Membran LFC-3 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen	44
5.12	EEM Grafik des Kläranlagenablauf für Versuchsreihe C.2	45
5.13	EEM: JX (MF) - Feed	46
5.14	EEM: JX (MF) - Permeat	46
5.15	EEM: GH (UF) - Feed	46
5.16	EEM:GH (UF) - Permeat	46
5.17	EEM: NF270 (NF) - Feed	46
5.18	EEM: NF270 (NF) - Permeat	46
5.19	EEM: X-20 (RO1) - Feed	46

5.20	EEM: X-20 (RO2) - Permeat	46
5.21	Entfernungen von Spurenstoffen der Membran JX bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert	47
5.22	Entfernungen von Spurenstoffen der Membran GH bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert	48
5.23	Entfernungen von Spurenstoffen der Membran NF270 bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert	48
5.24	Entfernungsleistung der Membran NF270 bei variiertem Druck und Recovery	49
5.25	Foto der verwendeten Membranen JX (links) und NF270 (rechts, Membran die am öftesten getestet wurde) nach Beendigung der Versuche	50
5.26	Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran JX (MF) für drei verschiedene Zulaufmedien	52
5.27	Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran GH (UF) für drei verschiedene Zulaufmedien	52
5.28	Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran GH (UF) für drei verschiedene Zulaufmedien	53
5.29	Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran X-20 (RO1) für zwei verschiedene Zulaufmedien	53
5.30	Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran LFC-3 (RO2)	54
5.31	Entfernung der freien bakteriellen DNA des Versuchs D.1 mit autoklaviertem, destilliertem Wasser	55
5.32	Entfernung der freien bakteriellen DNA des Versuchs D.2 mit Ablauf	55

Tabellenverzeichnis

3.1	Ergebnisse der Versuche von Comerton et al. (2007) zur Adsorption von organischen Spurenstoffen an den Membranen NF270 (NF) und X-20 (RO1), unter der Verwendung von drei verschiedenen Zulaufmedien. Die Endkonzentration (System ist 24 h im Gleichgewicht) sind normiert dargestellt.	7
3.2	Überblick über den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Entfernung durch die drei Hauptmechanismen Siebeffekt, elektrostatische Abstoßung und Adsorption	8
3.3	Ausgewählte Entfernungsleistungen aus Veröffentlichungen von Comerton et al. (2008) und Nghiem et al. (2007)	16
4.1	Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten Membranen	17
4.2	Literaturangaben zum Kontaktwinkel und dem Zetapotential der untersuchten Membranen	18
4.3	Übersicht über die während der Versuchsdurchführung genommenen Proben und deren Volumen	19
4.4	Übersicht über die, in den Versuchsreihen, eingesetzten Zulaufmedien, sowie die getesteten Membranen	20
4.5	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe A1, die den Einfluss von Druck und Recovery auf die Entfernungsleistung untersucht	21
4.6	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe A2, die den Einfluss der Spurenstoffkonzentration untersucht	21
4.7	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe B1, die den Rückhalt von Huminstoffen (DOC) untersucht und Fouling provozieren soll	22
4.8	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe B2, die der der Einfluss der DOC Konzentration (Zugabe von Huminstoffen) auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe untersucht	22
4.9	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe C, die den Rückhalt von organischen Spurenstoffen im Ablauf untersucht	23
4.10	Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe D, die den Rückhalt von freier bakterieller DNA untersucht	23
4.11	Spurenstoffe	24
4.12	Spurenstoffe	25
4.13	Übersicht über die charakteristischen Stoffdaten der eingesetzten organischen Spurenstoffe	27

4.14	Charakteristiken für die in den Versuchsreihen C.1-C.3 und D.2 verwendeten Abläufe einer nahegelegenen Kläranlage (4 Millionen EGW)	28
4.15	Erklärung der in den Formeln verwendeten Symbole	32
5.1	Übersicht über die, zur Abschätzung des Einflusses auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen, verwendeten Messdaten	34
5.2	Übersicht über die, in den Versuchsreihen, eingesetzten Zulaufmedien, sowie die getesteten Membranen	34
5.3	Übersicht über die mittleren Entfernungsleistungen der einzelnen Membranen	35
5.4	DOC Entfernung der jeweiligen Membran	44
5.5	Übersicht über die zur Auswertung verwendeten Versuchdaten	51
6.1	Vergleich der ermittelten Entfernungsmechanismen aus dem von Bellona et al. (2004) ermittelten Diagramm und den Versuchsergebnisse	62
7.1	Übersicht über die, in den Versuchsreihen, untersuchten Faktoren und die dafür eingesetzten Membranen und Zulaufmedien	63
7.2	Übersicht über die identifizierten Entfernungsmechanismen	64

1 Einleitung

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen und ihre Auswirkungen auf Mensch, Tier und Umwelt sind in den letzten Jahren zu einem viel diskutierten Thema geworden. Doch was sind organische Spurenstoffe eigentlich und welche Konsequenzen hat ihr dauerhafter Eintrag in aquatische Systeme? Als organische Spurenstoffe werden Mikroschadstoffe bezeichnet, die in Konzentrationen von ng l^{-1} bis $\mu\text{g l}^{-1}$ auftreten und sowohl anthropogenen, als auch natürlichen Ursprungs sein können. Zu ihnen zählen: Arzneimittel, steroide Hormone und Kosmetikartikel sowie Industriechemikalien und Pestizide (Y. Luo; 2013). Der Haupteintrag erfolgt durch menschliche und tierische Exkrememente, oder durch nicht fachgerechte Entsorgung in die Kanalisation. Besonders hervorzuheben sind hier punktuelle Einträge durch Abwässer von Krankenhäusern, Mastbetrieben, Fischfarmen und der Industrie. Zusätzlich erfolgt ein diffuser Eintrag durch stark landwirtschaftlich genutzte Flächen. Organische Spurenstoffe können eine Vielzahl an Auswirkungen haben. Arzneimittel sind zum Beispiel stabil und gut wasserlöslich. So können sie sich im Boden anreichern und von Nutzpflanzen aufgenommen werden, womit sie in die Nahrungskette des Menschen gelangen. Als nachgewiesen gilt, dass sie das Wachstum von Algen und Pflanzen hemmen. (C. Hartmann; 2016). Bei Weizen wurde etwa eine Keimhemmung infolge von Sulfamethoxazol beobachtet. Als weitere Beispiel können die Abnahme der Fruchtbarkeit, Fortpflanzungsstörungen, Verweiblichung männlicher Tiere durch Ethinylestradiol (dem Wirkstoff von oralen Kontrazeptiva), oder die Schädigung von Insekten genannt werden. In Indien kam es zum Zusammenbruch der Geierpopulation infolge des Verzehrs von Rinderkadavern, die mit Diclofenac, einem Analgetika, behandelt wurden (C. Hartmann; 2016). Besonders hervorzuheben ist zudem die vermehrte Ausbildung von antibiotikaresistenten Mikroorganismen, die bereits jetzt zu langwierigen bis letalen Folgen von Krankheiten wie Sepsen oder grippalen Infekten führen kann (Y. Luo; 2013). Schäden von Kosmetikartikel an der Umwelt wurden zum ersten Mal in Barcelona 2013 gemessen. Dort konnten UV Filtern (UV F) aus Sonnencremen im Grundwasser detektiert werden (A. Juradoa; 2014). Diese können das Hormonsystem verändern und Auswirkungen auf das zentrale Nervensystem zeigen (M. Schlumpf; 2004).

Steroide Hormone wurden von der Europäischen Union auf die sogenannte "Watch List" gesetzt. Dort sind Stoffe vermerkt, für die durch Monitoring die EU-weite Belastungssituation erhoben wird (A. Škodová; 2016). Beispiele dafür sind Estradiol und Ethinylestradiol. Für bestimmte Industriechemikalien und Pestizide bestehen bereits seit 2008 EU-weite Regulierungen. Dabei wurden für 33 Stoffe Umweltqualitätsnormen aufgestellt. 13 Stoffe wurden als *prioritär gefährlich* eingestuft (z.B. Nonylphenol). Dies bedeutet, dass diese Stoffe toxisch oder bioakkumulierend sind und die Einleitung unterbunden werden soll. 20 Stoffe wurden als *prioritär* eingestuft (z.B. Diuron). Der Eintrag dieser Stoffe ins Gewässer muss schrittweise unterbunden werden (Ministerium für ein lebenswertes Österreich; 2008). Kommunale

Kläranlagen sind nicht für die Entfernung von Mikroverunreinigungen ausgelegt, und nur ein Teil der Stoffe kann durch Sorption an Feststoffen (Erste Stufe) sowie durch Biodegradation (Zweite Stufe) eliminiert werden. Die Entfernungsraten von organischen Spurenstoffen liegen zwischen jenen von Carbamazepin ($32,7 \pm 17,9\%$) und Estriol (100%) (Y. Luo; 2013). Seit 01. Januar 2016 ist in der Schweiz eine revidierte Gewässerschutzordnung in Kraft getreten. In dieser sind Kriterien vorgegeben, welche für circa 100 ARAs (Kläranlagen) die Eliminierung von organischen Spurenstoffen vorschreibt (Schweizerische Eidgenossenschaft; 2016). Zur Überprüfung der Grenzwerte wurden 12 Indikatorsubstanzen, darunter Carbamazepin und Diclofenac, ausgewählt und in zwei Gruppen geteilt. Mindestens vier der Substanzen aus der Klasse "sehr gut eliminierbare Stoffe" und zwei Substanzen der Gruppe "gut abbaubare Stoffe" müssen überwacht werden. Dadurch wird ein Reinigungseffekt von 80% für ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen gewährleistet (D. Dominguez; 2016).

Organische Spurenstoffe können durch Adsorption, Oxidation und Filtration entfernt werden. Sogenannte PAK (powdered activated carbon) und GAK (granulated activated carbon) Verfahren werden bereits großtechnisch eingesetzt und zeigen großes Potential für die Entfernung von Spurenstoffen. Auch AOPs (Advanced Oxidation Process), wie die Ozonierung, eignen sich besonders für Abwässer, die wieder als Trinkwasser verwendet werden. Doch nicht alle Stoffe werden dabei verlässlich eliminiert. Bezafibrat weist zum Beispiel nur eine Entfernungsleistung von 14% auf (Y. Luo; 2013). Die verlässlichste, aber auch teuerste Technologie zur Entfernung von organischen Spurenstoffen ist die Membranfiltration (S. Sadr; 2015). Im Wesentlichen gibt es vier verschiedene Membrantypen, die hinsichtlich ihrer Porengröße eingeteilt sind in, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose. Die wesentlichen Entfernungsmechanismen, durch die organische Spurenstoffe zurückgehalten werden sind Siebeffekt, Adsorption und elektrostatische Abstoßung.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden die verschiedenen Membrantypen auf ihre Effizienz bei der Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalen Abwässern getestet. Als Testgerät diente der Membranprüfstand „Memcell Classic“ (osmo membrane systems, Deutschland). Es wurden folgende Substanzen getestet: Sulfamethaxol (Antibiotika), Carbamazepin (Röntgenkontrastmittel), Ibuprofen und Diclofenac (Analgetika), Bezafibrat (Lipidsenker), Diuron (Pestizid), Bisphenol A (Industriechemikalie), Estron und Estriol (natürliche Hormone) und 17- α -Ethinylestradiol (synthetisches Hormon). In sechs verschiedenen Versuchsreihen wurde der Einfluss der Stoffdaten (Molekulargewicht, Hydrophobie/ Hydrophilie, Dipolmoment), des Zulaufmediums (Konzentration, DOC- Gehalt, pH-Wert) und der Betriebsparameter (Druck/ Recovery, Fouling) auf die Entfernungsmechanismen untersucht. Weiters wurden grundlegende Versuche zum Rückhalt von freier bakterieller DNA, im Zusammenhang mit der Verbreitung von ARBs (antibiotic resistant genes), durchgeführt. Um den Rückhalt ermitteln zu können, wurden Feed- und Permeatproben genommen und im Labor für Wassergüte der TU Wien mittels LC-MS-MS analysiert.

2 Hypothesen & Fragestellungen

Im Rahmen dieser Masterarbeit sollen folgende Hypothesen geprüft werden:

Hypothese 1: Membranfiltration eignet sich zur Abscheidung von organischen Spurenstoffen im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung

- Welche Membrantypen zeigen einen durchschnittlichen Rückhalt gegenüber organischen Spurenstoffen von über 80% (Schweizerische Eidgenossenschaft; 2016) und sind somit zur Entfernung dieser geeignet?

Hypothese 2: Der Rückhalt von Membranen gegenüber organischen Spurenstoffen ist von der Porengröße der Membran und der Größe der zu entfernenden Substanzen abhängig

- Haben Stoffeigenschaften (Molekulargewicht, $\log K_{OW}$, Dipolmoment) ebenfalls einen Einfluss auf den Rückhalt von organischen Spurenstoffen?
- Wird die Entfernung von organischen Spurenstoffen auch durch Zulaufcharakteristiken wie pH-Wert und NOM beeinflusst?
- Ist da Rückhaltevermögen der Membran unabhängig von der Konzentration der organischen Spurenstoffe im Zulauf?
- Wie ist der Einfluss von Betriebsparametern, wie Druck und Recovery, einzuschätzen?

Hypothese 3: Organische Spurenstoffe werden durch den Siebeffekt entfernt

- Ist die Entfernung durch elektrostatische Wechselwirkungen und Adsorption zu vernachlässigen?

Hypothese 4: Freie bakterielle DNA kann durch Membranfiltration im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung entfernt werden

- Welche Membrantypen zeigen einen Rückhalt von durchschnittlich 80% gegenüber freier bakterieller DNA und sind somit zur Entfernung dieser geeignet?

3 Stand der Technik

3.1 Arten von Membranfiltration

Seitdem kommunale Kläranlagen als eine der Haupteintragsquellen für organische Spurenstoffe identifiziert wurden, versuchen Wissenschaftler weltweit, weitergehende Abwasserreinigungsprozesse zur Eliminierung zu gestalten. Neben oxidativen und adsorptiven Verfahren (Ozonierung, Einsatz von Aktivkohle), liegen auch Membrantechnologien im Fokus der Forschung (L. Rizzo; 2013). Organische Spurenstoffe können durch Größenausschluss (Siebmechanismus), elektrostatische Abstoßung oder Adsorption zurückgehalten werden. Welcher Mechanismus vorherrschend ist hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des zu entfernenden Stoffes, den Membraneigenschaften und den Wechselwirkungen zwischen Membran und Zulauf ab (M. Taheran; 2016). Für Wasseraufbereitung eignen sich vor allem Membranprozesse, deren treibende Kraft eine Druckdifferenz ist. Beispiele sind Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose, sowie Membranbioreaktoren, die in dieser Arbeit jedoch nicht näher betrachtet werden. Auch eine Kopplung von verschiedenen Verfahren, also eine Kombination mit Ozonierung oder Adsorption an Aktivkohle, wird in Betracht gezogen. Mikrofiltration und Ultrafiltration eignen sich zur Entfernung von Trübungen, zum Rückhalt suspendierter Stoffe und Mikroorganismen (auch Bakterien und Viren). Nanofiltrationsmembranen weisen einen guten Rückhalt für kolloide Stoffe, niedermolekulare organische Verbindungen und Mikroverunreinigungen auf. Durch die Ladung der Membranoberfläche sind sie auch in der Lage einwertige von zweiwertigen Ionen zu trennen. Umkehrosmosemembranen sind die „dichtesten“ Membranen und somit zur Entfernung von organischen Spurenstoffen am besten geeignet. Sie halten die meisten niedermolekularen Verbindungen, sowie monovalente Ionen zurück. Umkehrosmoseprozesse sind bereits bei der Aufbereitung von Salz- und Brackwasser zur Trinkwassergewinnung und der Behandlung von Deponiesickerwässern weit verbreitet (T. Melin; 2007). Eine kurze Beschreibung der verschiedenen Membrantypen folgt hier:

Mikrofiltrationsmembranen haben eine Porengröße von $0,08 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$. Ihr Arbeitsbereich liegt zwischen 0,3 und 3 bar transmembraner Druckdifferenz. Mikrofiltrationsmembranen werden meist aus Polymerwerkstoffen, zum Beispiel Polypropylen, PFTE (Polytetrafluorethylen) oder anorganischen Sinterwerkstoffen (bessere chemische und thermische Resistenz) hergestellt. Da der spezifische Strömungswiderstand von Membranen gering ist, werden sie meist symmetrisch ausgeführt. Auf der Feedseite der Membran bildet sich bei Betrieb ein Filterkuchen, der die Filtrationsleistung verbessert (T. Melin; 2007). Für die Entfernung von Spurenstoffen erweisen sich Mikrofiltrationsmembranen als ungeeignet, da ihre Poren größer sind als die zu entfernenden Stoffe und daher kein Rückhalt aufgrund der

Größe auftreten kann. Trotzdem kann man eine geringfügige Entfernung durch die Adsorption an der Membranoberfläche beobachten (M. Taheran; 2016).

Ultrafiltrationsmembranen weisen eine nur sehr aufwändig bestimmbare Porengrößenverteilung auf. Daher wird typischerweise das Molekulargewicht als charakteristische Größe herangezogen. Andere Effekte, wie Wechselwirkungen zwischen Membran und zurückgehaltener Komponente, spielen eine größere Rolle als bei der Mikrofiltration und beeinflussen die Trennleistung. Typische Trenngrenzen von Ultrafiltrationsmembranen liegen zwischen 1.000 und 10.000 Dalton. Ultrafiltrationsmembranverfahren werden meist mit einer transmembranen Druckdifferenz von 0,5 bis 10 bar betrieben. Als Werkstoffe werden ebenfalls bevorzugt Polymerwerkstoffe verwendet. Die Membranen werden asymmetrisch mittels Phaseninversionsprozess hergestellt. Sie bestehen aus einer grobporösen Stützschiicht und einer feinporösen Trennschiicht (T. Melin; 2007). Für Ultrafiltrationsmembranen gilt dasselbe, wie für Mikrofiltrationsmembranen. Aufgrund der zu großen Poren kommt es bei der Ultrafiltration zu keiner sterischen Hinderung gegen das Durchströmen von organischen Spurenstoffen. Daher sind auch sie nicht für die Abtrennung dieser geeignet (M. Taheran; 2016).

Nanofiltrationsmembranen können Stoffe mit einem Molekulargewicht größer als 200 kg/kmol zurückhalten. Dies entspricht circa 10 Angström oder 1 Nanometer. Durch das Einbringen von negativen Ladungsträgern (-COOH oder -SO₃H Gruppen) in das Membranmaterial sind diese ionenselektiv und können einwertige von mehrwertigen Ionen trennen. Die transmembrane Druckdifferenz bei der mit Nanofiltrationsmembranen gearbeitet wird, liegt bei 3 bis 30 bar. Nanofiltrationsmembranen werden als Kompositmembranen oder aus Keramik hergestellt (T. Melin; 2007). Da Nanofiltrationsmembranen bei niedrigeren Drücken als Umkehrosomemembranen betrieben werden können und einen guten Rückhalt gegenüber Spurenstoffen bieten, stellen sie eine interessante Option für die Entfernung von organischen Spurenstoffen dar (M. Taheran; 2016).

Umkehrosomemembranen werden großtechnisch zur Meerwasserentsalzung und zur Aufbereitung von Deponiesickerwässern verwendet. Sie zählen, wie Nanofiltrationsmembranen, zu den dichten Membranen und eignen sich zur Entfernung aller Stoffe. Die Triebkraft bei der Umkehrosomose ist die transmembrane Druckdifferenz weniger der osmotischen Druckdifferenz. Umkehrosomoseanlagen werden bis zu einer Druckdifferenz von 200 bar betrieben. Als Werkstoffe für die Membran werden ebenfalls Polymerverbindungen (Celluloseacetat, Polyamid) verwendet. Die Membranen werden meist asymmetrisch als Kompositmembranen ausgeführt (T. Melin; 2007). Bisher durchgeführte Studien zur Elimination organischer Spurenstoffe mit Umkehrosomemembranen weisen Entfernungsraten bis zu 99% auf (M. Taheran; 2016).

3.2 Entfernungsmechanismen

Die Entfernung von bestimmten Komponenten durch Membranfiltration wird in der Regel durch drei Mechanismen bestimmt. Der **Siebeffekt** bezeichnet die Entfernung aufgrund von Größenausschluss. Dieser ist besonders für den Rückhalt von ungeladenen, hydrophoben Stoffen mit einem Molekulargewicht, größer als der MWCO (molecular weight cut off) der Membran, entscheidend (M. Taheran; 2016).

Weiters ist für die Entfernung von organischen Spurenstoffen die **Adsorption** relevant. Hierbei handelt es sich um einen Effekt, der nur zu Beginn einer Filtration auftritt. Ist ein Gleichgewicht zwischen der Beladung der Membran und der Konzentration im Zulauf erreicht, kann Adsorption an der Membran sich negativ auf die Entfernungsleistung auswirken. Die adsorbierten Stoffe können sich im Membranmaterial lösen und auf die Permeatseite diffundieren (A. Comerton; 2007). Da viele in der Literatur beschriebene Versuche mit kurzen Filtrationszeiten bzw. -volumina arbeiten, ist anzumerken, dass der Anteil an der Entfernung durch Adsorption im technischen Dauerbetrieb oft überschätzt wird (K. Kimura; 2003). Als treibende Kräfte für die Adsorption gelten hydrophobe- und Wasserstoffbrückenbindungen (A. Comerton; 2007). Kiso et al. stellten einen Zusammenhang zwischen dem Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ und der Entfernung von Pestiziden bei Nano- und Ultrafiltration her (Y. Kiso; 1999). Außerdem haben die Polarität eines Stoffes, sowie die Oberflächeneigenschaften der Membran Einfluss auf die Adsorption. Je rauer die Oberfläche ist, desto größer ist der Bereich in dem Partikel sorbieren können. Es wird angenommen, dass dies ebenfalls auf organische Spurenstoffe zutrifft (A. Comerton; 2007). Comerton et al. haben Versuche zur Adsorption von Spurenstoffen in drei verschiedenen Medien (MiliQ Wasser, Lake Ontario Trinkwasser, MBR Ablauf) durchgeführt. Dabei wurden Membranen in gleich große Stücke geschnitten und in Flaschen mit dem jeweiligen Medium für 24 Stunden geschüttelt. Vor Beginn und nach Beendigung des Versuches wurden die Konzentrationen in den Medien bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst (A. Comerton; 2007).

Der dritte entscheidende Entfernungsmechanismus ist die **elektrostatische Abstoßung** zwischen Membran und Komponente. Häufig besitzt die Oberfläche der Membranen (vor allem Nanofiltration und Umkehrosmose) eine durch Deprotonierung der funktionellen Gruppen hergestellte negative Ladung. Im Falle des Vorhandenseins von positiv geladenen Komponenten ergeben sich Anziehungskräfte zwischen Membran und Stoff. Dadurch kommt es zu einer Konzentrationserhöhung an der Oberfläche, welche zu verstärktem Diffundieren durch die Membran und somit zu schlechteren Entfernungsleistungen führt. Im Umkehrschluss dazu werden negativ geladene Komponenten von der Membranoberfläche abgestoßen. Die Entfernungsleistung wird dadurch erhöht (M. Taheran; 2016).

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Versuche von Comerton et al. (2007) zur Adsorption von organischen Spurenstoffen an den Membranen NF270 (NF) und X-20 (RO1), unter der Verwendung von drei verschiedenen Zulaufmedien. Die Endkonzentration (System ist 24 h im Gleichgewicht) sind normiert dargestellt.

Spurenstoff	c_0 [ng/l]	NF270 c/c_0 [-]			X-20 c/c_0 [-]		
		MiliQ	Lake On-tario	MBR	MiliQ	Lake On-tario	MBR
BPA	1035	0,84±	0,59±	0,87±	0,91±	0,73±	0,86±
		0,05	0,10	0,05	0,02	0,07	0,05
CBZ	680	0,68±	0,35±	0,79±	0,82±	0,82±	0,90±
		0,00	0,03	0,04	0,13	0,03	0,05
E3	470	0,57±	1,03±	0	0,68±	0,82±	1,08±
		0,06	0,05		0,04	0,18	0,31
E1	545	0,31±	0,23±	0,34±	0,75±	0,65±	0,81±
		0,06	0,07	0,06	0,13	0,06	0,06
EE2	550	0,39±	0,30±	0,30±	0,91±	0,65±	0,81±
		0,11	0,11	0,02	0,07	0,05	0,05
SMX	715	1,27±	0,57±	0,77±	1,13±	0,88±	0,88±
		0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,05

Quelle: (A. Comerton; 2007)

3.3 Das Rückhaltevermögen beeinflussende Faktoren

Der Rückhalt, sprich die **Entfernungsleistung**, einer Membran hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. Einerseits spielen die Membrancharakteristiken, wie der MWCO oder Desalting Degree, das Membranmaterial und die Ladung eine Rolle, andererseits ist die Entfernungsleistung von den Eigenschaften der zu entfernenden Komponenten (Molekulargewicht, Größe, Hydrophobie/ Hydrophilie, Polarität und Löslichkeit) abhängig. Zudem beeinflussen die Zulaufkomposition (pH Wert, Konzentration, ionische Verbindungen, DOC) und die Betriebsparameter, wie Druck und Recovery, den Rückhalt den Rückhalt von organischen Spurenstoffen. Aufgrund dieser zahlreichen Faktoren ist eine Vorhersage der Entfernung oft schwierig. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der einzelnen Faktoren kurz zusammengefasst. Zusätzlich dazu soll Tabelle 3.2 einen Überblick über die wichtigsten Faktoren und ihren Einfluss auf die drei entscheidenden Entfernungsmechanismen der Membranfiltration geben.

Tabelle 3.2: Überblick über den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Entfernung durch die drei Hauptmechanismen Siebeffekt, elektrostatische Abstoßung und Adsorption

	Parameter	SEF	ESA	ADS
Membran	MWCO	x		
	Membranmaterial		x	
	Membranladung		x	x
Stoffeigenschaften	Molekulargewicht	x		
	log K _{OW}			x
	Polarität		x	
Zulaufcharakteristiken	pH Wert	x	x	
	NOM	x	x	
	gelöste Ionen	x	x	
	Konzentration			x
Betriebsparameter	Druck	x		
	Fluss	x		
	Fouling	x		
Hauptmechanismen: SEF... Siebeffekt / ESA... elektrostatische Abstoßung / ADS... Adsorption				

3.3.1 Eigenschaften der Membran

Als **MWCO** (=molecular weight cut off) bezeichnet man die „niedrigste Molmasse einer gelösten Substanz, die von einer Membran noch zu 90% zurückgehalten wird“. Obwohl dieser Wert stark von äußeren Bedingungen, wie der Zusammensetzung des zu filtrierenden Abwassers und den Betriebsbedingungen abhängt, eignet er sich um erste Abschätzungen zum Rückhaltevermögen der Membran zu treffen. Aufgrund des „Siebeffekts“, werden größere Partikel besser zurückgehalten, als kleinere Partikel. Außerdem hat die Partikelgröße Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Größere Moleküle diffundieren langsamer als kleinere (C. Bellona; 2004). Rückhalt durch den Siebeffekt dürfte vor allem bei hydrophilen, ungeladenen Molekülen ausschlaggebend sein (M. Taheran; 2016). Da besonders Nanofiltrationsmembranen oft geladene Oberflächen besitzen, lässt sich oft keine Korrelation zwischen dem MWCO und dem tatsächlichen Rückhalt von Spurenstoffen feststellen (C. Bellona; 2004).

Der **Desalting Degree** einer Membran gibt an, wie viele Prozent einer 2000 mg/l Natriumchlorid oder Magnesiumsulfatlösung von einer Membran zurückgehalten werden. Verschiedene Studien weisen einen positiven Zusammenhang zwischen Desalting Degree und dem Rückhalt von Pestiziden, Polysacchariden und Alkoholen auf. Da sich MWCO und Desalting Degree einer Membran unterscheiden ist es oft nützlich bei der Auswahl beide Parameter zu beachten (C. Bellona; 2004).

Neben Faktoren, die den Rückhalt von Spurenstoffen einer Membran aufgrund von Größenausschluss beschreiben, ist auch das **Membranmaterial** von Bedeutung. Plakas et al. hat die maßgeblichen Faktoren bei der Entfernung von Pestiziden untersucht und fasst zusammen, dass Kompositpolyamidmembranen einen besseren Rückhalt gegenüber organischen Spurenstoffen, vor allem Pestiziden aufweisen, als Membranen aus Celluloseacetat. Er begründet dies mit der höheren Polarität der Celluloseacetatmembranen, die zu verminderten Rückhalt von polaren Pestiziden und organischen Spurenstoffen führt (K. Plakas; 2012). Kimura et al. testete den Rückhalt von PPCPs (pharmaceutical and personal care products) mit verschiedenen Umkehrosomemembranen und fasste zusammen, dass die Polyamidmembranen bessere Entfernungsleistungen zeigten. Der Rückhalt bei der Celluloseacetatmembran zeigte eine starke Abhängigkeit von der Polarität der zu filtrierenden Stoffe (K. Kimura; 2004).

Die **Membranladung** hat einen großen Einfluss auf die elektrostatische Abstoßung (und damit Entfernung) von gelösten geladenen Stoffen. Ein Großteil der erhältlichen Ultra- und Nanofiltrationsmembranen ist negativ geladen, um eine Adsorption von negativ geladenen Stoffen zu verhindern und ein Fouling der Membran zu vermeiden. Die negative Ladung wird durch das Einbringen von Sulfon- oder Karbonsäuren erzeugt. Die Membranladung wird durch das Zetapotential angegeben. Laut Bellona et al. ist die Entfernung von gelösten Stoffen mit Nanofiltrations- oder Umkehrosomemembranen abhängig von der Zusammensetzung (vor allem pH Wert) des Zulaufs. Auch Ionen, wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} senken das Zetapotential der Membran (C. Bellona; 2004). Auch Plakas et al. fasst zusammen, dass negativ geladene gelöste Komponenten von negativ geladenen Membranen besser entfernt werden, als neutrale oder positiv geladene Stoffe (K. Plakas; 2012). Laut Taheran et al. ist die elektrostatische Abstoßung der Hauptmechanismus für negativ geladene Komponenten bei Verwendung von Membranen mit negativer Oberflächenladung. Bei positiv geladenen Stoffen besteht dagegen eine Anziehung zwischen Stoff und Oberfläche. Dies erhöht sich die Konzentration der organischen Spurenstoffe an der Membranoberfläche und führt zu geringeren Entfernungsraten. Ungeladene Moleküle mit hohen Dipolmomenten können ebenfalls von der Membran abgestoßen werden und sich so in Richtung der Poren ausrichten. Dieser Effekt kann laut Taheran et al. zu erhöhten Permeatflüssen führen. Auch wird darauf hingewiesen, dass Ionen die Ladung der Membran heruntersetzen können (M. Taheran; 2016).

3.3.2 Eigenschaften der zu entfernenden Stoffe

Nicht nur die Eigenschaften der Membran, sondern auch der zu entfernenden Komponenten haben einen Einfluss auf die Entfernungsleistung. Als wichtigste Eigenschaft werden das **Molekulargewicht** bzw. die **Größe** der Stoffe angesehen. Generell wird der Siebmechanismus als der wichtigste Entfernungsmechanismus angesehen. In vielen Studien wurden bereits

Korrelationen zwischen Molekulargewicht und Größenangaben, wie dem Stokesdurchmesser, und der Entfernung von Pestiziden erstellt, wobei sich das Molekulargewicht als bester Parameter herausgestellt hat (K. Plakas; 2012). Laut Bellona et al. ist das Molekulargewicht der wichtigste Parameter für die Vorhersagen der Entfernung von ungeladenen und unpolaren Komponenten, während es sich für die Entfernung von anderen Stoffen nur mäßig eignet. Wichtig ist es auf jeden Fall darauf hinzuweisen, dass das Molekulargewicht nichts über die Geometrie eines Stoffes aussagt. In verschiedenen Veröffentlichungen wurden bereits Alternativvorschläge zu Molekulargewicht und Stokes Durchmesser vorgelegt, wobei die meisten nur für spezielle Stoffgruppen eine Korrelation aufweisen (C. Bellona; 2004).

Hydrophilie und **Hydrophobie** werden als Hauptgrund für die Adsorption von Stoffen an der Membranoberfläche gesehen. Eine Möglichkeit diese Eigenschaft zu quantifizieren stellt der **log K_{OW}** Wert dar. Dieser Oktanol- Wasser Koeffizient ist definiert als: *"der Zehnerlogarithmus des Verteilungskoeffizienten und charakterisiert die hydrophilen bzw. lipophoben Eigenschaften einer Verbindung"* (T. Engel; 2007). Auch Taheran et al. nimmt Bezug auf Studien zur Adsorption von hydrophobischen Substanzen an der Membran und berichtet, dass bei Nanofiltrationsmembranen der Einfluss der Hydrophobie besonders bei einer größeren Porenverteilung zur Geltung kommt, da hier eine größere Adsorptionsfläche zur Verfügung steht (M. Taheran; 2016). Allerdings weisen verschiedene Veröffentlichungen darauf hin, dass Adsorption ein anfänglicher Effekt ist, der sich in einem Gleichgewichtszustand einfindet und in Folge eine Sorption und Desorption im gleichen Ausmaß entwickelt. Bei Hormonen wurde auch beobachtet, dass anschließend an die Adsorption an der Membran eine Lösung in das Membranmaterial und Diffusion durch diese erfolgen kann (C. Bellona; 2004). Bei hydrophilen Substanzen, die sich in Wasser lösen, kommt es zu einer möglichen Vergrößerung des Durchmessers und damit zu einem höheren Grad der Entfernung durch den Siebeffekt (M. Taheran; 2016).

Die **Polarität** stellt einen weiteren wichtigen Faktor für die Entfernungsmechanismen dar. Bei Nanofiltrations- und Umkehrosomemembranen wurden negative Einflüsse von hoher Polarität beschrieben. Begründet wurde dies wie folgt: Polare Moleküle richten sich durch elektrostatische Kräfte so aus, dass jenes Ende mit der der Membran gegensätzlichen Ladung in Richtung dieser zeigt. Dadurch wird das Molekül in Richtung der Poren gezogen und kann diese leichter passieren. Dieser Polaritätseffekt gilt für positiv und negativ geladen Membranen (K. Plakas; 2012).

3.3.3 Zulaufcharakteristiken

Auch die Zulaufkomposition hat einen Einfluss auf die Entefrnung von organischen Spurenstoffen. So kann, wie zuvor bereits beschrieben, das Vorkommen von ionischen Verbindungen die Ladung der Membranoberfläche verändern.

Auch der **pH-Wert** des Zulaufs hat beeinflusst die Struktur und Ladung der Membranoberfläche. Bei erhöhtem pH-Wert steigt aufgrund der Dissoziation der funktionellen Gruppen auch das Zetapotential der Membran an. Dies kann zu einer Erweiterung oder zum Schrumpfen der Poren führen (M. Taheran; 2016). Ganiyu et al. fasst zusammen, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen Membran und vollständig dissoziierten, sauren organischen Spurenstoffen durch eine Erhöhung des pH-Werts positiv beeinflusst werden kann. Dagegen zeigen basische, geladene Spurenstoffe bessere Entfernungsraten bei einem niedrigen pH-Wert ($\text{pH} < 7$) (S. Ganiyu; 2015). Allerdings muss angemerkt werden, dass der pH Wert eines Kläranlagenablaufs schwer zu beeinflussen ist und meist in einem Intervall zwischen pH 6 - pH 8 liegt.

Neben dem pH-Wert hat auch das Vorhandensein von **NOM** (natural organic matter) Einfluss auf die Entfernung von Spurenstoffen. Grundsätzlich versteht man unter diesem Sammelbegriff Fulvinsäuren ($\text{MW} < 2000 \text{ Da}$), Huminsäuren ($\text{MW} < 2000\text{-}5000 \text{ Da}$), sowie Huminstoffe. In der Regel liegen 80-90% dieser Substanzen in gelöster Form vor (M. Bodzek; 2015). Da dieses organische Material größer als die Poren der Membran ist, kommt es zu einer Anlagerung auf der Membranoberfläche. Dies kann zu einer Veränderung der Membranladung und im weiteren Verlauf zur Bildung einer zusätzlichen Deckschicht führen. Je nachdem, ob die Entfernung eher abhängig von elektrostatischen Wechselwirkungen oder dem Siebeffekt ist, wird die Entfernungsleistung verringert oder erhöht (S. Ganiyu; 2015).

Wie bereits erwähnt, können auch im Zulauf **gelöste Ionen** Einfluss auf die Performance von Membranen haben. Wie groß dieser Einfluss ist, hängt vom Typ der Membran ab. Besonders bei Nanofiltrationsmembranen wurden bessere Entfernungsraten in Zuläufen mit gelösten Ionen beobachtet, als in vollentsalztem oder MilliQ Wasser. Erklärt wurde dies durch eine Erhöhung der elektrostatischen Kräfte in der Membran, die zu einer Verringerung der Porengröße und einer besseren Entfernungsleistung führen kann (K. Plakas; 2012). Problematisch wird die Anwesenheit von zweiwertigen anorganischen Ionen (im Besonderen Ca^{2+}) gesehen. Diese lagern sich an der Membranoberfläche an und stören die elektrostatischen Kräfte zwischen Membran und gelöstem Spurenstoff (S. Ganiyu; 2015).

In der Literatur wurde wenig über den Einfluss der **Konzentration** von Spurenstoffen im Zulauf auf die Entfernungsleistung berichtet. Nur Plakas et al. weist auf leichte Unterschiede des Rückhalts von Pestiziden bei Variation (7-13%) der Zulaufkonzentration hin. Er führte dies auf die verminderte Adsorption an der Membran bei geringerer Zulaufkonzentration zurück (K. Plakas; 2012).

3.3.4 Betriebsparameter

Über den Einfluss der Betriebsparameter **Druck** und **Fluss** wird von Chen et al. berichtet. Versuche zum Rückhalt von Pestiziden bei Nanofiltrationsmembranen zeigten, dass bei einer Erhöhung des Feedstroms und eine dadurch erwirkte verringerte Recovery, ein erhöhter Rückhalt auftritt (S. Chen; 2004). Madsen versuchte den Einfluss eines erhöhten Drucks über das Lösungs-Diffusionsmodell abzuschätzen und folgerte ebenfalls, dass eine Erhöhung des Drucks zu einer erhöhten Entferungsleistung führt (H. T. Madsen; 2014). Plakas et al. berichten über eine Pilotstudie, die diesen Zusammenhang untersuchte, wobei bei Variation des Drucks, und damit des Feedstroms, keine Beeinflussung des Rückhalts von Pestiziden festgestellt werden konnte (K. Plakas; 2012).

3.3.5 Fouling

Fouling ist eines der häufigsten Betriebsprobleme beim Einsatz von Membranen im Bereich der Abwassernachbehandlung. Beeinflusst wird es vor allem durch die Qualität des Zulaufs, durch die Eigenschaften und Beschaffenheit der Membran und die Betriebsparameter (X. Wei; 2010). Fouling kann in vier verschiedenen Ausprägungen auftreten: partielle Porenverblockung, komplette Porenverblockung, interne Porenverblockung und Bildung eines Filterkuchens. Je nach Art des Foulings unterscheidet sich der Effekt auf die Entferungsleistung von Spurenstoffen. Sind die foulingprovozierenden Stoffe größer als die Poren kommt es entweder zur kompletten oder partiellen Verblockung der Poren, bei der kein oder ein verringerter Permeatfluss auftreten kann und die aktive Membranoberfläche signifikant verkleinert wird. Wenn die Verblockung so ausgeprägt ist, dass sie eine durchgehende Schicht über die Membranoberfläche bildet, können weitere Stoffe an dieser adsorbieren und es kommt zur Ausbildung eines Filterkuchens. Dieser stellt einen weiteren Widerstand bei der Filtration dar. Sind die foulingprovozierenden Stoffe kleiner als die Porengröße kommt es zur Anlagerung in den Poren und zu einer Verkleinerung des effektiven Porendurchmessers (H. T. Madsen; 2014). Generell handelt es sich bei Stoffen die zu Fouling führen um Kolloide, gelöste Feststoffe und natürliche organische Materie wie Huminsäuren und Fulvinsäuren. Allerdings muss angemerkt werden, dass erst wenige Studien sich mit dieser Problematik und der Identifikation der einzelnen Stoffe beschäftigt haben. Trotz verschiedener präventiver Methoden ist Fouling bei Membranfiltration von Abwasser oder Ablauf nicht zu verhindern. Kommt es zum Fouling, ist dies in einem verringerten Permeatfluss ersichtlich. Die Membran muss dann chemisch gereinigt werden. Bei der Auswahl des Reinigungsmittels muss sowohl auf die Eigenschaften der faulenden Stoffe sowie der Membran geachtet werden, da ungeeignete Mittel zu einer Verschlechterung der Membranperformance führen (T. Melin; 2007). Wei et al. haben das Fouling von Nanofiltrationsmembranen bei Filtration von pharmazeutischen

Abwässern nach 3 und 180 Betriebsstunden untersucht und konnten dabei zwei Stufen von Fouling identifizieren. Während es in der ersten Stufe vor allem zur Abscheidung von Sulfat und Carbonat durch Calcium kommt, werden während der zweiten Stufe auch komplexe organische Verbindungen (Karbonsäuren, Amide, Haloalkane) an der Membran angelagert. Die Veränderung der Membranladung durch die Anlagerung von anorganischem und organischem Material kann zu einer Verminderung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Membran und Spurenstoffen führen und somit die Entfernungsleistung der Membran verschlechtern (X. Wei; 2010). Xu et al. untersuchten die Auswirkungen von Fouling auf die Eigenschaften der Membran und die Entfernungsleistung. Dabei trat bei allen Membranen eine Anlagerung von negativ geladenen organischem Material (Polysaccharide, kolloide Silikate, organische Sulfonsäuren) an der Membranoberfläche auf und führte zu einem Ansteigen der negativen Ladung. Die Entfernungsleistung wurde folgendermaßen beeinflusst: einerseits kam es zu einer Verbesserung der Entfernung von geladenen, gelösten Ionen aufgrund der Verschiebung des Donnan Gleichgewichts (*"Potentialunterschied vor und nach Membran, der sich durch die unterschiedlichen Konzentrationen ergibt"* (A. Heintz; 2017)), andererseits führt der Fouling-Prozess zu einer Ausdehnung der Membran und daher zu einem vergrößerten MWCO, der vor allem die Entfernung von ungeladenen Komponenten verschlechtert. Ein Absinken der Entfernungsleistung konnte vor allem für hydrophobe, ungeladene Stoffe beobachtet werden. Generell schätzen Xu et al. den Einfluss von Fouling auf Nanofiltrationsmembranen und CTA (Cellulose Triacetat) Membranen höher ein als auf vergleichsweise dünne Polyamid-Kompositmembranen (P. Xu; 2006). Mo et al. führten Versuche zum Rückhalt von gelösten und festen endokrinen Substanzen durch und fassten zusammen, dass sich der Rückhalt mit steigender Konzentration von Ca^{2+} Ionen im Zulauf verschlechterte. Allerdings ist anzumerken, dass die flüssige Phase kaum betroffen war und die Veränderung des Rückhalts der festen Phase mit dem Molekulargewicht der getesteten Stoffe korrelierte. Mo et al. erklären die verminderte Entfernungsleistung wie folgt: Durch das Fouling der Membranoberfläche wird die Rückdiffusion der endokrinen Substanzen beeinträchtigt und es kommt zu einer Anreicherung der Substanzen an der Membran. Der Konzentrationsunterschied führt in Folge zu einer vermehrten Diffusion der Stoffe in das Permeat und zu einer verschlechterten Entfernungsleistung. In der Literatur wird dieses Phänomen als Konzentrationspolarisation bezeichnet (Y. Mo; 2015).

3.4 Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien und Genen

Der Fokus der aktuellen Forschungen liegt vor allem auf der Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien und Genen. Da Antibiotika in Kläranlagen nicht vollständig abgebaut werden, kommt es zum vermehrten Eintrag in aquatische Systeme (V.K. Sharma; 2015). Circa

65% des Antibiotikas wird in der Humanmedizin zur Behandlung von bakteriellen Infektionen eingesetzt. 35% werden in Landwirtschaft und Aquakulturen verbraucht. Durch menschliche und tierische Ausscheidungen gelangen sie in den Wasserkreislauf (K. Kümmerer; 2009). Kommunale Kläranlagen wurden als einer der Haupteintragsquellen für antibiotikaresistente Bakterien und Gene identifiziert (I. Michael; 2012). Die dauerhafte Antibiotikaexposition der Bakterien und ihre kurze Regenerationszeit führt zur Anpassung der Lebewesen an ihre Umwelt und so zur Ausbildung von Antibiotikaresistenzen. Die Verbreitung von Resistenzen erfolgt dann durch vertikalen und horizontalen Gentransfer. Bei letzterem kommt es zur Aufnahme von freier DNA und genetischen Elementen wie Plasmid und Bakteriophagen. Bis jetzt wurde die Entfernung oder Inaktivierung von freier DNA und mobilen genetischen Elementen vor allem in Desinfektions- und Oxidationsprozessen untersucht (V.K. Sharma; 2015). Bouki et al. fasst verschiedene Studien zusammen, die angeben, dass die Bedingungen in Kläranlagen die Ausbildung von antibiotikaresistenten Bakterien und die Verbreitung durch horizontalen Gentransfer fördern (C. Bouki; 2013). Zur Entfernung von antibiotikaresistenten Bakterien und Genen mit Membrantechnik konnte nur eine Veröffentlichung von Breazeal et al. gefunden werden. In dieser wurde der Einfluss von kolloiden Stoffen auf die Entfernung von Plasmiden mit Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen getestet. Ab einer Porengröße von 1 kDa konnte im Permeat kein Plasmid mehr gemessen werden. Außerdem berichten sie, dass die Anwesenheit von kolloiden Stoffen die Entfernung von antibiotikaresistenten Genen fördert, und auch das Membranmaterial einen großen Einfluss auf die Entfernungsleistung hat (M. Riquelme Breazeal; 2012).

3.5 Ausgewählte Literaturwerte

Nach Aufzählung der verschiedenen Faktoren wird ersichtlich, dass eine Vorhersage der Entfernungsleistung schwierig ist, da sie von vielen verschiedenen Faktoren abhängt, wobei die dahinter stehenden Mechanismen bis jetzt nur unzureichend erforscht sind. Bellona et al. (2004) ist es gelungen ein Diagramm zur Abschätzung des Rückhalts von ungeladenen und negativ geladenen Komponenten zu erstellen. Dies ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass ein Stoff, auch wenn das Molekulargewicht eines Stoffes kleiner ist als der MWCO der Membran, durch den Siebeffekt zurückgehalten werden kann, da das Molekulargewicht keine Informationen über die Dimensionen eines Moleküls enthält. Außerdem können kleinere Moleküle durch elektrostatische Abstoßung zurückgehalten werden. Maßgeblichen Einfluss hat hierbei der pKa Wert der Substanz. Liegt er unter dem pH-Wert des Zulaufs wird die Substanz entfernt. Bei Stoffen deren pKa Wert über dem pH-Wert liegt und die zusätzlich kleiner als die Porengröße der Membran sind kann Rückhalt nur aufgrund von Adsorption stattfinden.

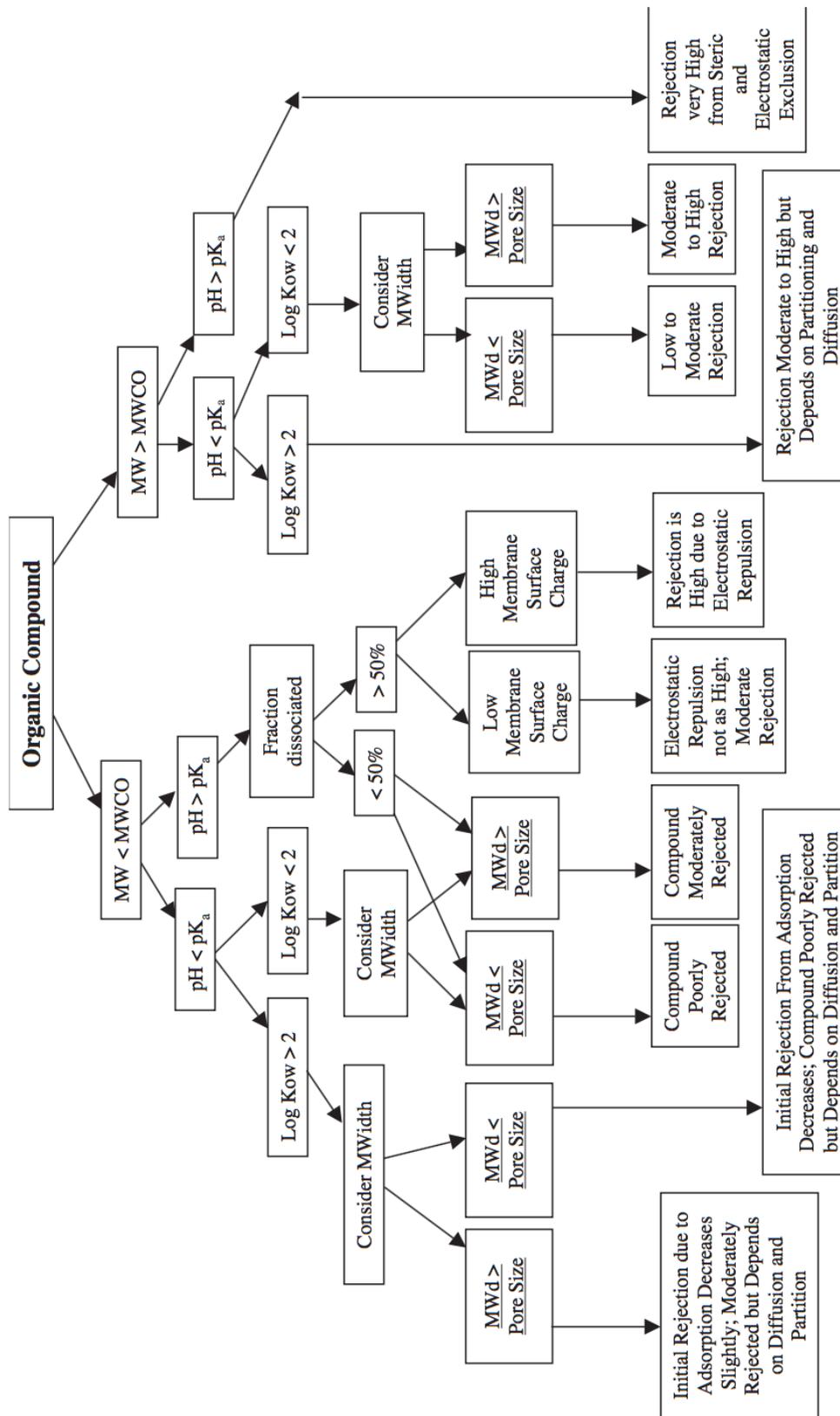


Abbildung 3.1: Bellona et al. (2004): Diagramm zur Abschätzung des Rückhalts von ungeladenen und negativ geladenen Spurenstoffen

Um die in den Versuchen ermittelten Entfernungsraten vergleichen zu können, sind in Tabelle 3.3 Entfernungsraten aus der Literatur, für die in dieser Arbeit getesteten Membranen, aufgelistet. Lake Ontario Water ist vergleichbar mit dem in dieser Arbeit verwendeten Leitungswasser. Dennoch muss darauf hingewiesen werden, dass sich Versuchsaufbau und Durchführung unterscheiden und in den Publikationen von Comerton et al. und Nghiem et al. nachgelesen werden können.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Entfernungsleistungen aus Veröffentlichungen von Comerton et al. (2008) und Nghiem et al. (2007)

Membran	Substanz	c_0 [ng/l]	Entfernung [%]	Zulaufmedium	Quelle
NF270	Bisphenol A	2070	$6,3 \pm 0,6$	Lake Ontario Water	[a]
	Carbamazepin	1130	$6,6 \pm 2,9$	Lake Ontario Water	[a]
	Carbamazepin	750.000	83,8	Huminstoffe / Elektrolyt	[b]
	Estriol (E3)	940	$11,9 \pm 0,3$	Lake Ontario Water	[a]
	Estron (E1)	1090	$8,2 \pm 0,8$	Lake Ontario Water	[a]
	Ethinylestradiol (EE2)	1100	$16,8 \pm 3,8$	Lake Ontario Water	[a]
	Sulfamethoxazol	1190	$13,5 \pm 4,4$	Lake Ontario Water	[a]
	Ibuprofen	750.000	98,5	Huminstoffe / Elektrolyt	[b]
X20	Bisphenol A	2070	$95,3 \pm 4,6$	Lake Ontario Water	[a]
	Carbamazepin	1130	$91,0 \pm 8,4$	Lake Ontario Water	[a]
	Estriol (E3)	940	$90,9 \pm 8,0$	Lake Ontario Water	[a]
	Estron (E1)	1090	$97,8 \pm 2,4$	Lake Ontario Water	[a]
	Ethinylestradiol (EE2)	1100	$98,2 \pm 2,2$	Lake Ontario Water	[a]
	Sulfamethoxazol	1190	$94,1 \pm 5,5$	Lake Ontario Water	[a]
Quellen: [a]: (A. Comerton; 2008) [b]: (L. Nghiem; 2007)					

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Membranen

Im Rahmen der Masterarbeit wurden fünf verschiedene Membranen (darunter jeweils eine Mikrofiltrations-, Ultrafiltrations- und Nanofiltrationsmembran, sowie zwei unterschiedliche Umkehrosmosemembranen) getestet. Die untersuchten Membranen waren als Flachmembranen mit einer Fläche von circa 80 cm² ausgeführt. Alle Membranen eignen sich laut Herstellerangaben für den Einsatz in der Abwasseraufbereitung. Die Modellbezeichnungen, der Hersteller sowie Material und maximaler Betriebsdruck sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten Membranen

Name	Typ	Hersteller	Material	max. Betriebsdruck [bar]	Porengröße/ MWCO
JX	MF	GE Power&Water	PVDF	7,0	0,3·10 ⁻⁶ m
GH	UF	GE Power&Water	Polyamid	27,6	2500 Da
NF270	NF	Dow Tech	Polyamid	41,0	< 400 Da ^[a]
X-20	RO1	TriSep	Urea-Polyamid	41,0	< 200 Da ^[a]
LFC-3	RO2	Nitto	Polyamid	41,1	

Quellen: ^[a]: (A. Comerton; 2008)

Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung von Membranen sind der Kontaktwinkel und das Zeta Potential. Der Kontaktwinkel stellt ein Maß für die Hydrophobie einer Membranoberfläche dar. Je größer er ist, desto hydrophober verhält sich das Material (M. Tres; 2010). Das Zeta Potential ist ein Maß für die Oberflächenladung und die generelle Ladung einer Membran (R. Bowen; 1998). Die in der Literatur verfügbaren Daten sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Literaturangaben zum Kontaktwinkel und dem Zetapotential der untersuchten Membranen

Name	Typ	Kontaktwinkel [°]	Zeta Potential [mV]
GH ^[a]	UF	61	-108
NF270 ^[b]	NF	29,8± 0,3	-87
X-20 ^[b]	RO1	55± 1,8	-87
LFC-3 ^[c]	RO2	65,5± 7	-1,6

Quellen: ^[a]: (M. Tres; 2010) ^[b]: (A. Comerton; 2008)
^[c]: (E. Drazovic; 2011)

4.2 Membranprüfstand und Versuchsdurchführung

4.2.1 Membranprüfstand

Die Versuche wurden mit dem Membranprüfstand "Memcell Classic" der Firma ösmo, membrane systems" (Deutschland) durchgeführt. Der Betriebsdruck liegt zwischen 1 und 64 bar. Die aktive Membranfläche beträgt 80 cm². Ein RI-Fließbild der Anlage ist im Appendix ersichtlich.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Vorbereitungen

Die Vorbereitung des zu testenden Zulaufs erfolgt in einem 2 l Messzylinder. Dafür wird das gewünschte Medium (Leitungswasser, Ablauf Kläranlage) mit dem Spurenstoffmix und/oder der Huminstofflösung gespikt und gut vermischt. Der Membranprüfstand wird laut Betriebsanleitung aufgebaut und die zu testende Membran eingelegt. Der Zulauf wird in den Vorlagebehälter geleert und eine Probe (F_0) genommen, um die Anfangskonzentration der Spurenstoffe im Zulauf festzustellen. Das pH- und Leitfähigkeitsmessgerät das direkt im Zulaufbehälter platziert ist, liefert die jeweiligen Werte und die Temperatur des Mediums.

Membranbetrieb

Bevor der Membranprüfstand angefahren wird, ist sicherzustellen, dass alle Ventile geöffnet sind. Nach vollständiger Entlüftung der Anlage kann der gewünschte Betriebsdruck und Retentatstrom mit den beiden Regelventilen eingestellt werden. Die Zeitmessung wird gestartet und ein 100 ml Messzylinder zum Auffangen des Permeats bereitgestellt. Nachdem 100 ml Permeat (Probe: P_1) aufgefangen wurden, wird der Messzylinder gewechselt und die Zeit notiert. Anschließend wird eine Probe des Zulaufs (Probe: F_1) zur Analyse der organischen

Spurenstoffe genommen. Weiters werden pH-Wert und Leitfähigkeit notiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die gewünschte Gesamtmenge ($n \times 100$ ml) an Permeat erreicht ist. Nun werden beide Ventile geöffnet und die Zeitmessung gestoppt. Eine weitere Probe wird aus dem Zulaufbehälter entnommen (Probe F_n), um die Enkonzentration der organischen Spurenstoffe feststellen zu können. Abermals werden Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit notiert. Nach Abschaltung der Anlage wird der Vorlagebehälter entleert.

Analyse und Auswertung

Aus den Permeatproben wird ein Teil zur Analyse der organischen Spurenstoffe und des SAK Werts genommen. Zusätzlich werden pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen und notiert. Die Entfernung der organischen Spurenstoffe ergibt sich aus dem Mittelwert der n Entfernungen zwischen der jeweiligen Feedprobe F_i und der Permeatprobe P_{i+1} .

Tabelle 4.3: Übersicht über die während der Versuchsdurchführung genommenen Proben und deren Volumen

Permeatvolumen [ml]	Feedproben		Permeatproben	
	Probe	Volumen [ml]	Probe	Volumen [ml]
0	F_0	1,5	-	-
100	F_1	1,5	P_1	100
200	F_2	1,5	P_2	100
...
$n \times 100$	F_n	1,5	P_n	100

4.3 Versuchsreihen

Im folgenden Abschnitt sind die durchgeführten Versuchsreihen genauer beschrieben. Tabelle 4.4 zeigt einen Überblick.

Tabelle 4.4: Übersicht über die, in den Versuchsreihen, eingesetzten Zulaufmedien, sowie die getesteten Membranen

Versuchsreihe	Membranen					Zulaufmedium		gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2	LW	ABL	SS	HS	DNA
A1	x	x	x	x	x	x		x		
A2		x	x	x	x	x		x		
B1	x	x	x			x			x	
B2	x	x	x			x		x	x	
C	x	x	x	x			x	x		
D1	x	x	x	x		x				x
D2	x	x	x	x			x			x

Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3
 Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser / ABL... Ablauf Kläranlage
 SS... Spurenstoffe / HS... Huminstoffe / DNA... freie bakterielle DNA

In **Versuchsreihe A1** wurde der Einfluss von Betriebsparametern wie Druck und Recovery untersucht. Pro Membran wurden drei Versuche durchgeführt. Als Zulauf diente gespiktes Leitungswasser mit einer Konzentration von rund 1000 mg/l pro Spurenstoff. Zuerst wurden die Membranen mit 40 bar und einem Retentatstrom von 3,9 l/min getestet. Im zweiten Versuch wurde der Druck auf 34 bar gesenkt. Im dritten Versuch betrug der Druck ebenfalls 34 bar, allerdings wurde der Bypass geöffnet und so ein Retentatstrom von 2 l/min eingestellt. Es wurden pro Versuch 500 ml Permeat gesammelt. Die Ultrafiltrationsmembran GH und die Mikrofiltrationsmembran JX wurden nur bei 24 bar bzw. 6 bar getestet. Bei der Mikrofiltration wurde das gesamte Volumen (500 ml) in einem Kolben gesammelt.

Versuchsreihe A2 soll den Einfluss der Zulaufkonzentration auf die Rückhalteleistung der Membran testen. Mit jeder Membran wurden vier Versuche mit vier verschiedenen Zulaufkonzentrationen durchgeführt. Als Zulauf diente gespiktes Leitungswasser mit Konzentrationen von rund 1000 mg/l, 500 mg/l, 250 mg/l, 100 mg/l pro Spurenstoff. Die Versuche mit den Umkehrosmosemembranen LFC-3 und X-20 sowie der Nanofiltrationsmembran NF270 wurden mit einem feedseitigen Druck von 40 bar durchgeführt. Die Versuche mit der Ultrafiltrationsmembran GH wurden bei 24 bar durchgeführt. Das gesammelte Permeat betrug 400 ml pro Versuch.

Tabelle 4.5: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe A1, die den Einfluss von Druck und Recovery auf die Entfernungseistung untersucht

Membran	Versuchsreihe	Druck [bar]	Recovery [bar]	Medium	gespikt mit		
					SS	HS	DNA
JX	A1.1	6	0,1500	LW	1000		
GH	A1.1	24	0,0019	LW	1000		
NF270	A1.1	40	0,0087	LW	1000		
	A1.2	34	0,0078	LW	1000		
	A1.3	34	0,0134	LW	1000		
X-20	A1.1	40	0,0045	LW	1000		
	A1.2	34	0,0037	LW	1000		
	A1.3	34	0,0068	LW	1000		
LFC-3	A1.1	40	0,0023	LW	1000		
	A1.2	34	0,0022	LW	1000		
	A1.3	34	0,0044	LW	1000		
Verwendete Membrantypen: JX = MF / NF270 = NF / X-20 = RO / LFC-3 = RO							
Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser							
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]							

Tabelle 4.6: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe A2, die den Einfluss der Spurenstoffkonzentration untersucht

Versuch	Membran					Medium	gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2		SS	HS	DNA
A2.1		x	x	x	x	LW	1000		
A2.2		x	x	x	x	LW	500		
A2.3		x	x	x	x	LW	250		
A2.4		x	x	x	x	LW	100		
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3									
Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser									
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]									

In **Versuchsreihe B1** wurde der Rückhalt von Huminstoffen getestet. Als Zulauf diente mit Huminstoffen gespiktes Leitungswasser mit Konzentrationen von 10 mg/l, 5 mg/l, 2,5 mg/l und 1 mg/l. Die Mikrofiltrationsmembran JX wurde mit 6 bar, die Ultrafiltrationsmembran mit 24 bar und die Nanofiltrationsmembran mit 40 bar betrieben. Das pro Versuch gesammelte Permeat betrug jeweils 300 ml.

Tabelle 4.7: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe B1, die den Rückhalt von Huminstoffen (DOC) untersucht und Fouling provozieren soll

Versuch	Membran					Medium	gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2		SS	HS	DNA
B1.1	x	x	x			LW		10	
B1.2	x	x	x			LW		1	
B1.3	x	x	x			LW		2,5	
B1.4	x	x	x			LW		5	
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3									
Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser									
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]									

Versuchsreihe B2 diente zur Klärung des Einflusses der Konzentration der Huminstoffe auf das Rückhaltevermögen von Spurenstoffen. Pro Membran wurden vier Versuche durchgeführt. In den ersten beiden Versuchen wurde der Zulauf jeweils mit einer Konzentration von 1000 mg/l pro Spurenstoff und 10 mg/l beziehungsweise 1 mg/l Huminstoffe versetzt. Die Versuche drei und vier wurden mit einer Spurenstoffkonzentration von 250 mg/l und den vorher genannten Huminstoffkonzentrationen durchgeführt. Die Drücke betragen bei der Membran JX 6 bar, bei der Membran GH 24 bar und bei der Membran NF270 40 bar. Pro Versuch wurden 300 ml Permeat gesammelt.

Tabelle 4.8: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe B2, die der Einfluss der DOC Konzentration (Zugabe von Huminstoffen) auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe untersucht

Versuch	Membran					Medium	gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2		SS	HS	DNA
B2.1	x	x	x			LW	1000	1	
B2.2	x	x	x			LW	1000	10	
B2.3	x	x	x			LW	250	1	
B2.4	x	x	x			LW	250	10	
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3									
Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser									
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]									

Die **Versuchsreihe C** untersuchte die Entfernung organischer Spurenstoffen (circa 1000 $\mu\text{g/l}$) aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage. Der Versuch wurde mit drei verschiedenen Abläufen durchgeführt. Die Drücke betragen: 6 bar bei Mikrofiltrationsmembran JX, 24 bar bei Ultrafiltrationsmembran GH, 40 bar bei Nanofiltrationsmembran NF270 und Umkehrosomosemembran X-20. Pro versuch wurden 300 ml Permeat gesammelt.

Tabelle 4.9: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe C, die den Rückhalt von organischen Spurenstoffen im Ablauf untersucht

Versuch	Membran					Medium	gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2		SS	HS	DNA
C.1	x	x	x	x		ABL	1000		
C.2	x	x	x	x		ABL	1000		
C.3	x	x	x	x		ABL	1000		
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3									
Zulaufcharakteristiken: ABL... Ablauf Kläranlage									
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]									

In **Versuchsreihe D.1** wurde autoklaviertes Wasser mit freier DNA gespikt. Ziel des Versuches war es, festzustellen, ob freie DNA mit Membranen entfernt werden kann und welche Membranen sich dafür eignen. Der Versuch wurde mit der Mikrofiltrationsmembran JX bei 6 bar, der Ultrafiltrationsmembran GH bei 24 bar, der Nanofiltrationsmembran NF270 bei 40 bar und der Umkehrosmosemembran X-20 bei 40 bar durchgeführt. Der Zulauf betrug bei dieser Versuchreihe nur 600 ml. Pro Versuch wurden 300 ml Permeat gesammelt. **Versuchsreihe D.2** erfolgte gleich wie Versuchsreihe D1, mit dem Unterschied, dass anstelle von autoklaviertem Wasser, Kläranlagenablauf gespikt wurde. Ziel dieses Versuches war herauszufinden, ob die Parameter der Abwassermatrix einen Einfluss auf die Entfernung von freier DNA haben.

Tabelle 4.10: Betriebseinstellungen und verwendete Zulaufcharakteristiken in Versuchsreihe D, die den Rückhalt von freier bakterieller DNA untersucht

Versuch	Membran					Medium	gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2		SS	HS	DNA
D.1	x	x	x	x		DW			200-1000
D.2	x	x	x	x		ABL			200-1000
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3									
Zulaufcharakteristiken: DW... deionisiertes autoklaviertes Wasser / ABL...Ablauf Kläranlage									
SS... Spurenstoffe [$\mu\text{g/l}$] / HS... Huminstoffe [mg/l] / DNA... freie bakterielle DNA [bp]									

4.4 Verwendete Substanzen

4.4.1 Spurenstoffmix

Die Auswahl der **Spurenstoffe** zur Herstellung einer Stammlösung (Spurenstoffmix) erfolgte vor allem nach Verfügbarkeit. Es wurde darauf geachtet, Stoffe aus verschiedenen Stoffgruppen (Arzneimittelwirkstoffe, Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel und Hormone) zu verwenden. Die ausgewählten Stoffe wurden gewogen und in 100 ml Ethanol gelöst. Die Zielkonzentration betrug 1000 mg/l. Die verwendeten Substanzen sind in Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 aufgelistet.

Tabelle 4.11: Spurenstoffe

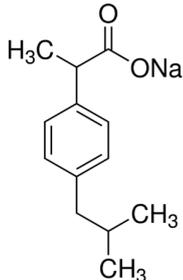
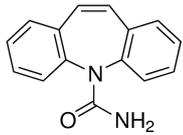
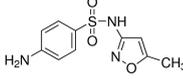
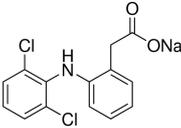
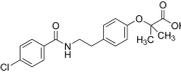
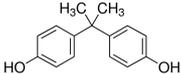
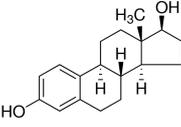
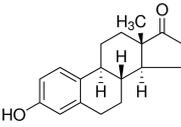
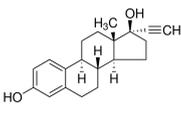
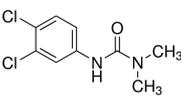
Name	Abk.	Hersteller	CAS	Struktur
Ibuprofen	IBP	Sigma-Aldrich	31121-93-4	
Carbamazepin	CBZ	Sigma-Aldrich	298-46-4	
Sulfamethoxazol	SMX	Sigma-Aldrich	723-46-6	

Tabelle 4.12: Spurenstoffe

Name	Abk.	Hersteller	CAS	Struktur
Diclofenac	DCF	Sigma-Aldrich	15307-79-5	
Bezafibrat	BZF	Sigma-Aldrich	255-567-9	
Bisphenol A	BPA	Sigma-Aldrich	80-05-7	
Estriol	E3	Sigma-Aldrich	50-28-2	
Estron	E1	Sigma-Aldrich	53-16-7	
17- α -Ethinylestradiol	EE2	Sigma-Aldrich	7-63-6	
Diuron	DIU	Sigma-Aldrich	330-54-1	

In der Stoffgruppe der Arzneimittelwirkstoffe wurden die Substanzen Diclofenac, Ibuprofen, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Bezafibrat getestet.

Diclofenac und **Ibuprofen** zählen zu der Stoffkategorie der Analgetika. Laut Angaben des IMS Health (2015) (aus: C. Hartmann (2016)) werden in Österreich jährlich 33.438 kg Ibuprofen und 5.597 kg Diclofenac verbraucht. Der pro Kopf Verbrauch von Analgetika ist zwischen 1997 und 2014 um 39% angestiegen, wobei der Wert von Ibuprofen um 394% zunahm (C. Hartmann; 2016). Ibuprofen, ein Derivat der Propionsäure, hat eine entzündungshemmende, schmerzstillende und fiebersenkende Wirkung und ist in vielen nicht rezeptpflichtigen Arzneimitteln enthalten. 1-8% des Wirkstoffes werden unverändert ausgeschieden, der Großteil wird im Magen-Darmtrakt resorbiert und in der Leber zu verschiedenen Metaboliten umgebaut. Diclofenac wird bei Gelenksentzündungen, zur Gichtbehandlung, sowie zur Behandlung von Schmerzen und Schwellungen nach Verletzungen oder Operationen eingesetzt. Rund 1% der verabreichten Dosis verlässt unverändert den Körper, der Rest wird in der Leber zu phenolischen Metaboliten umgewandelt und über Harn oder Kot ausgeschieden (M. Clara; 2003).

Sulfamethoxazol zählt zur Stoffgruppe der Antibiotika und ist ein Sulfonamid das sich bakteriostatisch, also hemmend auf das Bakterienwachstum, auswirkt. Rund 20% des Wirkstoffes wird unverändert ausgeschieden (M. Clara; 2003). Laut IMS Health (2015) beträgt der jährliche Verbrauch in Österreich 247 kg (C. Hartmann; 2016).

Carbamazepin ist ein Wirkstoff, der zur Behandlung von Epilepsie eingesetzt wird. Er wird zum Großteil im Körper metabolisiert, nur 2-3% werden unverändert ausgeschieden (M. Clara; 2003). Der jährliche Verbrauch beträgt in Österreich, laut einer Erhebung von IMS Health, 3.983 kg pro Jahr (C. Hartmann; 2016).

Bezafibrat gehört zur Klasse der Lipidsenker und wird zur Reduktion des Cholesterinspiegels (erhöhte Blutfettwerte) eingesetzt. Die Ausscheidung erfolgt Großteils über den Harn. 50% des Wirkstoffes werden dabei vom Körper nicht umgewandelt und unverändert ausgeschieden (M. Clara; 2003). Der jährliche Verbrauch des Wirkstoffes in Österreich beträgt 2.110 kg. Allerdings ist anzumerken, dass der Verbrauch zwischen 1997 und 2014 um circa die Hälfte gesunken ist (C. Hartmann; 2016).

Aus der Stoffgruppe der Hormone wurden die beiden natürlichen Hormone **Estron** und **Estriol** sowie das Hormonpräparat **17- α -Ethinylestradiol** getestet. Diese natürlichen Hormone werden durch Biosynthese im menschlichen und tierischen Körper gebildet und durch Ausscheidungen in die Umwelt eingebracht. 17- α -Ethinylestradiol ist der Hauptwirkstoff von oral verabreichten Empfängnisverhütungsmitteln (M. Clara; 2003).

Aus der Stoffgruppe der Industriechemikalien wurde **Bisphenol A**, als einer der meist produziertesten Stoffe, für die Versuchsreihen ausgewählt. Hauptsächlich wird es für die Synthese

von Polycarbonaten und Epoxidharzen verwendet. Bisphenol A zählt zu den endokrinen Disruptoren (Stoffe die den Hormonhaushalt des Körpers negativ beeinflussen können) (M. Clara; 2003).

Diuron, als Vertreter der Herbizide, ist ein Phenylharnstoff-Derivat, das als persistent, gesundheitsschädlich und ökotoxisch eingestuft wird. Als Herbizid reichert es sich im oberen Teil der Pflanze an und hemmt die Photosynthese. Besonders schädlich ist es daher für Algen und Wasserpflanzen. In Österreich ist die Verwendung von Diuron nicht zugelassen (G. Windhofer; 2006).

Die für die Versuche relevanten Stoffdaten sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Übersicht über die charakteristischen Stoffdaten der eingesetzten organischen Spurenstoffe

Substanz	Molekulargewicht [g/mol]	Dipolmoment [Db]	log K _{OW}	pKA	Löslichkeit [mg/l]
SMX	253,28 [a]	7,34 [b]	0,89 [b]	5,74 [b]	610 [c]
CBZ	236,27 [a]	3,66 [b]	2,45 [b]	7,00 [a]	18 [c]
DIU	233,09 [a]		2,68 [a]		42 [a]
BPA	228,29 [a]	2,13 [b]	3,32 [b]	10,34 [b]	120 [d]
BZF	361,82 [a]	1,57 [a]	4,25 [a]	3,44 [a]	< 1 [a]
E1	270,37 [a]	3,45 [b]	3,13 [b]	10,30 [b]	30 [c]
E3	288,39 [a]	3,22 [d]	2,45 [c]	10,40 [c]	< 1 [a]
EE2	296,15 [a]	2,64 [d]	3,67 [d]	3,38 [e]	< 1 [a]
DCF	296,15 [a]	0,96 [a]	0,70 [c]	4,51 [c]	2,42 [c]
IBP	206,29 [a]	4,95 [b]	3,97 [b]	4,30 [b]	21 [c]

Quellen: [a]: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [b]: (V. Yangali-Quintanilla; 2009)
[c]: (S. Snyder; 2007) [d]: (A. Comerton; 2007) [e]: (K. Kimura; 2004)

4.4.2 Huminstoffe

Die Zugabe der Huminstoffe und die dadurch mögliche Einstellung von bestimmten DOC Werten erfolgte ebenfalls durch Spiken mit einer definierten Stammlösung mit einer Konzentration von 4 g/l. Diese wurde durch Auflösen von Huminsäure (Sigma-Aldrich / CAS: 1415-93-6) in deionisiertem Wasser hergestellt. Um die Löslichkeit des Pulvers zu erhöhen, wurde der pH-Wert mit Natronlauge auf 9 angehoben.

4.4.3 Ablauf

Der verwendete Ablauf stammt von einer lokalen Kläranlage mit einer Kapazität von 4 Millionen Einwohnergleichwerten, und wurde an drei verschiedenen Tagen im Abstand von je einer Woche für die Versuchsreihe C verwendet. Die charakteristischen Nährstoffe des Ablaufs sind in Tabelle 4.14 aufgelistet.

Tabelle 4.14: Charakteristiken für die in den Versuchsreihen C.1-C.3 und D.2 verwendeten Abläufe einer nahegelegenen Kläranlage (4 Millionen EGW)

Versuchsreihe	CSB [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	NO _x -N [mg/l]	NO ₂ -N [mg/l]	DOC [mg/l]
C.1 / D.2	27	0,3	1,6	4,38	0,27	10,4
C.2	22	0,27	1,86	0,68		7,5
C.3	24	0,19	1,6	6,71	0,49	10,3

4.4.4 Freie bakterielle DNA

Für die Erzeugung der freien bakteriellen DNA dienten auf Nährplatten kultivierte E-Coli Bakterien. Nach einer Wachstumsphase von zwei Tagen wurden die Kolonien in ein Flüssigmedium (CAS:70122 Sigma-Adrich) überführt und weitere zwei Tage bei 38°C geschüttelt. Die DNA wurde durch Kochen und anschließender Zwei-Phasen Extraktion (CTAB-Methode) extrahiert. Die Konzentration und Qualität der DNA wurden spektrometrisch erfasst und durch Zugabe eines BamHI Enzyms zerkleinert. Durch Elektrophorese auf einem Agarosegel wurde die Größenverteilung der DNA bestimmt. Durch die Zugabe des Enzyms BamHI wurde die DNA in Fragmente mit einer Größe zwischen 200 und 1000 Basenpaare verdaut (siehe Abbildung 4.1). Dies entspricht einer Größe von mehr als 68 nm (C. Maffeo; 2014).



Abbildung 4.1: Agarose Gelelektrophorese der zerkleinerten DNA

4.5 Analytik

4.5.1 Spurenstoffanalytik

Die Analyse der Proben (ausgenommen pH Wert und Leitfähigkeit) erfolgte vom Personal des Labors für Wassergüte an der TU Wien. Die Spurenstoffkonzentration wurde mittels LC-MS-MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/ Massenspektrometrie) gemessen. Die verwendeten Geräte sind Primaide 1210 AutoSampler“ (Hitachi, Japan) und „3200 Q TRAP LC-MS-MS-System“ (AB Sciex, Kanada).

4.5.2 DOC-Wert

Die Messung des DOC- Werts erfolgte nach DIN EN 1484 über thermisch katalytische Verbrennung und anschließender Infrarotmessung des Rauchgases. Da Ethanol (Spiken von Spurenstoffen die in Ethanol gelöst sind) das Messergebnis verfälscht, wurde bei den Versuchsreihen B2 und C die DOC-Konzentration über des SAK₂₅₄ bestimmt. Dafür wurde zuvor eine Kalibriergerade erstellt, die den Zusammenhang zwischen definierten Konzentrationen der Huminsäurelösung von Sigma Aldrich (CAS: 1415-93-6) und dem SAK₂₄₅ aufzeigt.

Die Messung des SAK 245 erfolgte mit dem Gerät "Lambda 35 UV/VIS Spectrometer“ der Firma PerkinElmer.

4.5.3 EEM- Fluoreszenz

Zusätzlich wurden bei den Versuchsreihen B1, B2 und C eine 3D- Fluoreszenzemessung zur Erstellung einer EEM Grafik (extinction/emmision matrix) durchgeführt. Dafür wurde das Gerät Aqualog des Herstellers Horiba Scientific verwendet.

Eine EEM Grafik wird durch eine Anregung (excitation) der Probe zwischen 240-600 nm und einer zeitgleichen Aufzeichnung des Emmisionsspektrums (emmision) für jede einzelne Wellenlänge erstellt. Dadurch ergibt sich eine dreidimensionale Grafik, die das Emmisionsspektrum zeigt. Aus ihr können qualitative und quantitative Informationen der Abwasserkomponenten gewonnen werden. Die entstandenen Bilder wurden mit dem Rayleigh Filter und dem inneren Filter korrigiert.

4.5.4 Abwasserparameter

Die Bestimmung der Abwasserparameter (CSB (DIN 38409-43 und DIN ISO 15705), ortho-Phosphat (DIN EN ISO 6878), Ammonium (DIN EN ISO 11732), Nitrat (DIN EN ISO 13395), Nitrit (DIN EN ISO 13395)) wurde ebenfalls von den Labormitarbeitern gemäß den geltenden Normen durchgeführt.

4.5.5 pH-Wert und Leitfähigkeit

pH Wert und Leitfähigkeit wurden während des Versuchs mit einer Handmesssonde der Firma Hach Lange gemessen.

4.5.6 Freie bakterielle DNA

Die Konzentration der freien DNA im autoklavierten Wasser bzw. Ablauf der Kläranlage wurden gemäß des Protokolls des Herstellers mittels Fluoreszenz mit dem Quant-iT dsDNA Kit der Firma Thermo Fischer Scientific gemessen.

4.6 Angewendete Berechnungen

Für die Auswertung wurden folgende Zusammenhänge verwendet:

- **Entfernung:** Die Entfernung beschreibt *"welcher Prozentsatz eines gelösten Stoffes von der Membran zurückgehalten werden kann werden kann"*(H. T. Madsen; 2014)

Die Berechnung der Entfernung eines Versuchs erfolgt, wie bereits in Unterunterabschnitt 4.2.2 beschrieben als Mittelwert der n Entfernungen bei n Proben.

$$\text{Entfernung} \quad [\%] \quad = \quad \frac{(c_{F,i} - c_{P,i+1})}{c_{F,i}} * 100 \quad (4.1)$$

- **Recovery:** beschreibt *"den Prozentsatz des Feedstroms der in Permeat umgewandelt wird"*(H. T. Madsen; 2014)

$$\text{Recovery} \quad = \quad \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} \quad (4.2)$$

- **Standardabweichung:** bei der Standardabweichung wurde davon ausgegangen, dass die übergebenen Argumente einer Grundgesamtheit entsprechen

$$SD \quad = \quad \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n}} \quad (4.3)$$

- **Massenbilanz:** Die Massenbilanz dient zur Ermittlung jener Menge an organischen Spurenstoffen, die während des Filtrationsprozesses im System adsorbieren

$$m_{Verlust} = c_{F,0} * V_{F,0} - \sum_0^n (c_{F,i} * V_{F,P}) - \sum_1^{n+1} (c_{P,i} * V_{P,P}) - c_{F,n} * V_{Rest} \quad (4.4)$$

$$V_{Rest} = V_0 - n * V_{F,P} - n * V_{P,P} \quad (4.5)$$

- **DOC:** Der DOC Wert wurde über den SAK 245 berechnet. Dafür wurde die in Abbildung 4.2 dargestellte Kalibrierung erstellt. Aus dieser ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c_{DOC} \text{ [mg/l]} = 0,128 * SAK_{245} \text{ [1/m]} + 0,3286 \quad (4.6)$$

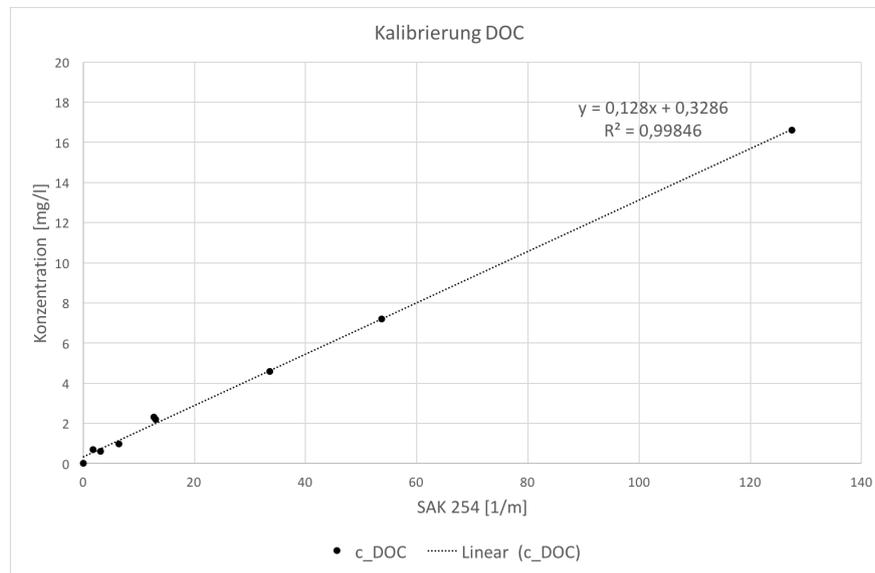


Abbildung 4.2: Kalibrierung zur Berechnung der DOC Konzentration

- **Abweichung Versuchsreihe A1:** Die berechneten Entfernungen in Versuch A1.1 wurden als Bezugswert ($Entfernung_{soll}$) genommen. Von den Entfernungen ($Entfernung_{ist}$) die bei einem unterschiedlichem Druck bzw. bei unterschiedlicher Recovery gemessen wurden wurde die prozentuelle Abweichung mittels folgender Formel ausgerechnet:

$$Abweichung \text{ [%]} = \frac{(Entfernung_{soll} - Entfernung_{ist})}{Entfernung_{soll}} * 100 \quad (4.7)$$

Tabelle 4.15: Erklärung der in den Formeln verwendeten Symbole

Symbol	Bezeichnung
$c_{F,i}$	Konzentration des Spurenstoffs in der Feedprobe i
$c_{P,i+1}$	Konzentration des Spurenstoffs in der Permeatprobe i+1
\dot{V}_F	Volumenstrom Permeat
\dot{V}_P	Volumenstrom Feed
x	Wert
\bar{x}	Stichprobenmittelwert
n	Stichprobenumfang
m <i>Verlust</i>	Masse die während des Prozesses adsorbiert
$c_{F,0}$	Konzentration Feedprobe 0 (Probe vor Beginn des Versuches)
$V_{F,0}$	Volumen Feed 0 (Volumen vor Beginn des Versuches)
$c_{F,i}$	Konzentration der Feedprobe i
$V_{F,P}$	Volumen der Feedprobe i
$c_{P,i}$	Konzentration der Permeatprobeprobe i
$V_{P,P}$	Volumen der Permeatprobe i
$c_{F,n}$	Konzentration Feedprobe n (Probe zu Beendigung des Versuches)
$V_{F,Rest}$	Volumen Feed n (Volumen zu Beendigung des Versuches)
n	Anzahl der Proben
c_{DOC}	Konzentration DOC

5 Ergebnisse

5.1 Fehleranalyse

- Betriebszeit

Aufgrund der kurzen Versuchsdauer konnte sich kein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Membran und Zulauf einstellen. Daher ist der Anteil der Adsorption an der Entfernung als zu hoch einzuschätzen.

- Zulaufkonzentration

Zu beachten ist, dass die für die Versuche verwendeten Zulaufkonzentrationen in einem sehr hohen Bereich liegen. Spurenstoffkonzentrationen die im kommunalen Abwasser vorkommen liegen im Bereich ng l^{-1} . Die höchsten Konzentrationen die in dieser Arbeit verwendet wurden liegen im Bereich von $1000 \mu\text{g l}^{-1}$.

- Ethanol des Spurenstoffmixes

Da die Spurenstoffe zum Teil in Wasser nur schwer löslich sind, wurden sie in Ethanol aufgelöst. Da Ethanol kein Bestandteil von kommunalen Abwasser ist, bleibt ungeklärt, welchen Einfluss es auf das Verhalten der Membranen hat.

- Analytische Bestimmung

Die Analytischen Bestimmungen wurden nach den geltenden Normen durchgeführt. Die jeweiligen Messungenauigkeit sind in Abschnitt 4 angeführt.

5.2 Übersicht über die verwendeten Versuchsdaten

Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 sollen einen Überblick über die zur Auswertung verwendeten Versuchsreihen und die eingesetzten Substanzen geben. Alle, dem Diagramm zugrundeliegenden Daten sind im Anhang ersichtlich.

Tabelle 5.1: Übersicht über die, zur Abschätzung des Einflusses auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen, verwendeten Messdaten

Beeinflussender Faktor		Versuchsreihe						Membran				
		A1	A2	B1	B2	C	D	MF	UF	NF	RO1	RO2
SE	Molekulargewicht	x	x					x	x	x	x	x
	log K _{OW}	x	x	x				x	x	x	x	x
	Dipolmoment	x	x	x				x	x	x	x	x
ZC	Zulaufmedium	x	x	x				x	x	x	x	x
	Konzentration		x						x	x	x	x
	DOC			x	x	x		x	x	x	x	
	pH-Wert	x	x		x	x	x	x	x	x		
BP	Druck/Recovery	x								x	x	x
	Fouling	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
ADS		x			x	x		x	x	x	x	x
FD							x	x	x	x	x	
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3												
Beeinflussende Faktoren: SE... Stoffeigenschaften / ZC... Zulaufcharakteristiken												
BP... Betriebsparameter / ADS... Adsorption / FD... Freie DNA												

Tabelle 5.2: Übersicht über die, in den Versuchsreihen, eingesetzten Zulaufmedien, sowie die getesteten Membranen

Versuchsreihe	Membranen					Zulaufmedium		gespikt mit		
	MF	UF	NF	RO1	RO2	LW	ABL	SS	HS	DNA
A1	x		x	x	x	x		x		
A2		x	x	x	x	x		x		
B1	x	x	x			x			x	
B2	x	x	x			x		x	x	
C	x	x	x	x			x	x		
D1	x	x	x	x		x				x
D2	x	x	x	x			x			x
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3										
Zulaufcharakteristiken: LW... Leitungswasser / ABL... Ablauf Kläranlage										
SS... Spurenstoffe / HS... Huminstoffe / DNA... freie bakterielle DNA										

5.3 Übersicht über die Entfernungsleistungen

Um eine Abschätzung treffen zu können, ob eine Membran zur Entfernung von organischen Spurenstoffen geeignet ist (mittlere Entfernung > 80%), wurden die mittlere Entfernung über alle durchgeführten Versuche festgestellt und in Tabelle 5.3 aufgelistet. Die mittleren Entfernungen der Mikro- und Ultrafiltrationsmembran liegen teilweise erheblich unter dem geforderten Wert. Die Nanofiltrationsmembran NF270 überfüllt die Vorgabe für alle Stoffe, außer Diuron (DIU) und Bisphenol A (BPA). Die mittleren Entfernungen der Umkehrosmembranen X-20 und LFC-3 sind immer größer als 80%.

Tabelle 5.3: Übersicht über die mittleren Entfernungsleistungen der einzelnen Membranen

Membran		SMX	CBZ	DIU	BPA	BZF	E1	E3	EE2	DCF	IBP
MF	n	8	8	8	8	8	8	8	5	8	8
	ME	17,16	24,62	23,61	37,17	22,77	68,34	37,66	50,82	26,65	23,91
	SD	17,73	12,93	40,08	13,47	8,85	7,40	19,23	21,89	7,62	9,27
UF	n	12	12	11	12	12	12	12	1	12	12
	ME	72,40	17,34	17,40	13,24	75,04	28,02	23,15	64,31	62,94	71,57
	SD	6,24	10,40	15,16	17,86	4,50	26,73	20,04	0	5,03	3,37
NF	n	14	14	14	14	14	14	14	5	14	14
	ME	94,34	90,35	62,62	64,32	96,45	83,89	81,20	98,44	96,40	95,52
	SD	3,51	2,33	13,44	13,53	5,10	9,89	9,44	1,17	2,27	2,95
RO1	n	10	10	10	10	10	10	10	3	10	10
	ME	96,80	95,99	95,21	93,65	97,21	94,29	94,74	99,86	96,85	97,42
	SD	2,51	2,76	2,72	5,11	2,59	3,67	4,96	0,25	3,07	1,91
RO2	n	6	6	6	6	6	6	6	3	6	6
	ME	98,59	98,72	98,77	97,56	98,85	99,04	83,28	100	97,38	98,96
	SD	0,81	0,37	0,31	1,83	0,34	0,48	21,05	0	2,05	0,46
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3											
n... Anzahl der Versuche [-] / ME... mittlere Entfernung [%]											
SD... Standardabweichung [%]											

5.4 Abhängigkeit von den Stoffdaten

5.4.1 Molekulargewicht

Das Molekulargewicht ist die entscheidende Stoffgröße beim Rückhalt von Stoffen aufgrund des Siebeffekts. In Abbildung 5.1 sind die mittleren Entfernungen der Versuchsreihe A1 (Membran JX=MF) und A2 (GH=UF / NF270=NF / X-20=RO1 / LFC-3=RO2) dem Molekulargewicht des jeweiligen Spurenstoffs gegenübergestellt. Die Werte der Umkehrosmosemembranen X-20 und LFC-3 sind bis auf eine Ausnahme (Entfernung von E3 der LFC-3) immer über 90%, daher sind keine Rückschlüsse über den Einfluss des Molekulargewichts möglich. Der Rückhalt der Nanofiltrationsmembran NF270 steigt leicht mit dem Molekulargewicht des zu entfernenden Stoffes an. Vergleichsweise kleine Moleküle wie Bisphenol A (BPA) und Diuron (DIU) werden schlechter entfernt als Ethinylestradiol (EE2) und Diclofenac (DCF). Allerdings wird Ibuprofen (IBP), als Stoff mit dem geringsten Molekulargewicht, mitunter am Besten zurückgehalten. Bei der Ultrafiltrationsmembran GH zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Auch bei Versuchen mit dieser Membran werden Ibuprofen (MW= 206 g/mol) und Bezafibrat (MW= 362 g/mol) zu gleichen Maßen zurückgehalten. Bei der Mikrofiltrationsmembran JX zeigt sich ebenfalls eine leichte Tendenz Moleküle mit einem höheren Molekulargewicht besser zurückhalten zu können, als jene mit einem niedrigerem.

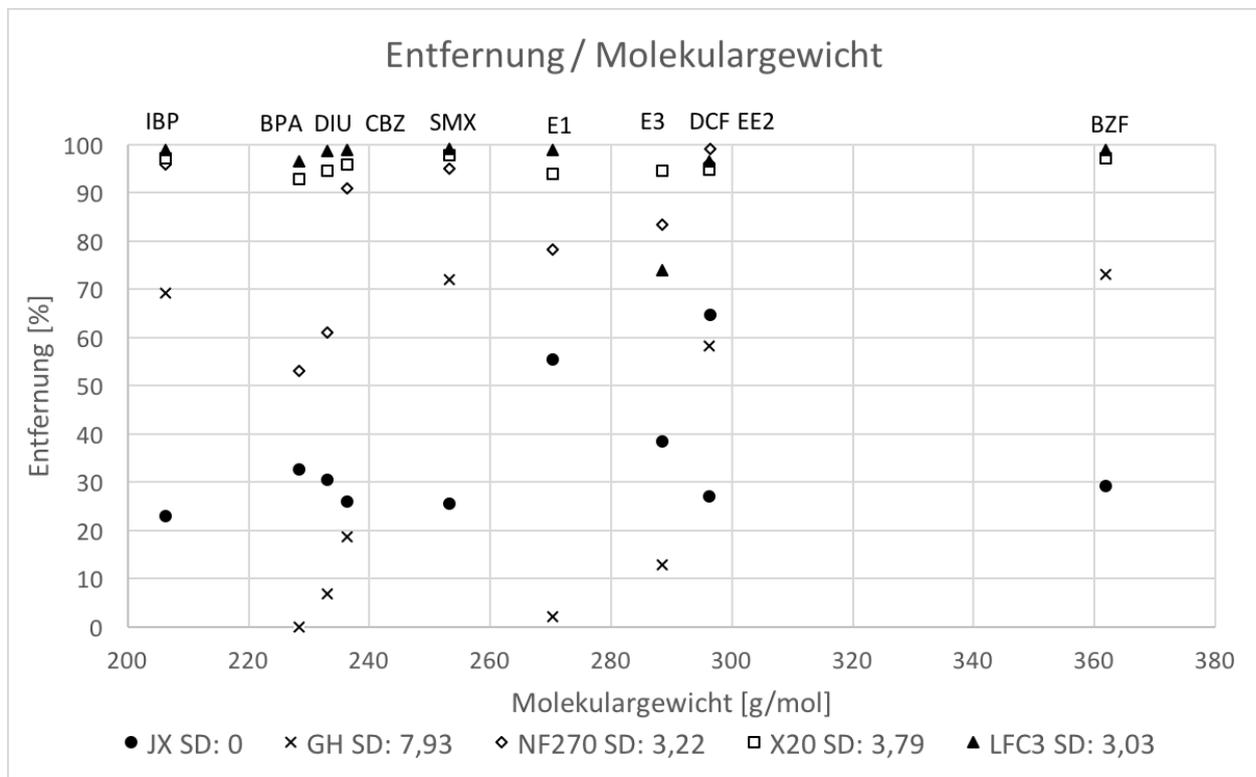


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Entfernungsleistung der Membranen vom Molekulargewicht des jeweiligen Stoffes

5.4.2 log K_{OW}

In Abbildung 5.2 werden die mittleren Entfernungen der Versuchsreihe Versuchsreihe A1 (Membran JX=MF) und A2 (GH=UF / NF270=NF / X-20=RO1 / LFC-3=RO2) in Abhängigkeit vom Oktanol- Wasser Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Komponente aufgetragen. Bei den Umkehrosmosemembranen liegt die Entfernung immer über 90 %, daher können keine Aussagen über eine tendenzielle Verbesserung oder Verschlechterung in Abhängigkeit vom log K_{OW} beobachtet werden. Bei den anderen drei Membranen JX (MF), GH (UF) und NF270 (NF) zeigt sich keine offensichtliche Beeinflussung der Entfernungsleistung durch den log K_{OW}.

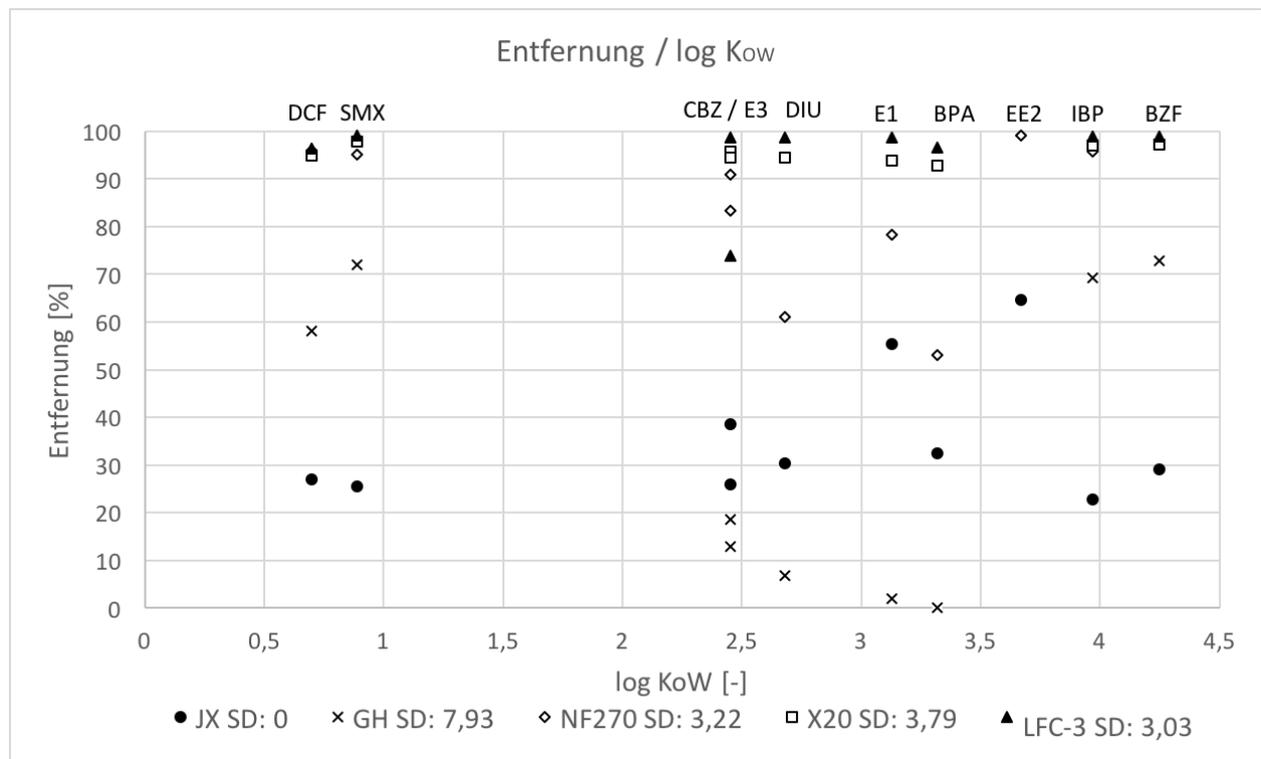


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Entfernungsleistung der Membranen vom Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten

5.4.3 Dipolmoment

Der Zusammenhang zwischen Entfernungsleistung und Dipolmoment ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Daten stammen ebenfalls aus Versuchsreihe A1 (Membran JX=MF) und A2 (GH=UF / NF270=NF / X-20=RO1 / LFC-3=RO2). Die Mikrofiltrationsmembran JX zeigt leichte Tendenzen, polare Stoffe schlechter zu entfernen als unpolare. Bei der Ultrafiltrationsmembran GH lassen sich keine Trends erkennen. Der Rückhalt von Diclofenac (DM= 0,96) liegt genauso wie jener von Sulfamethoxazol (DM= 7,34) bei über 90%. Dasselbe gilt für die Nanofiltrationsmembran NF270. Auch hier sind keine ausgeprägten Trends

ersichtlich.

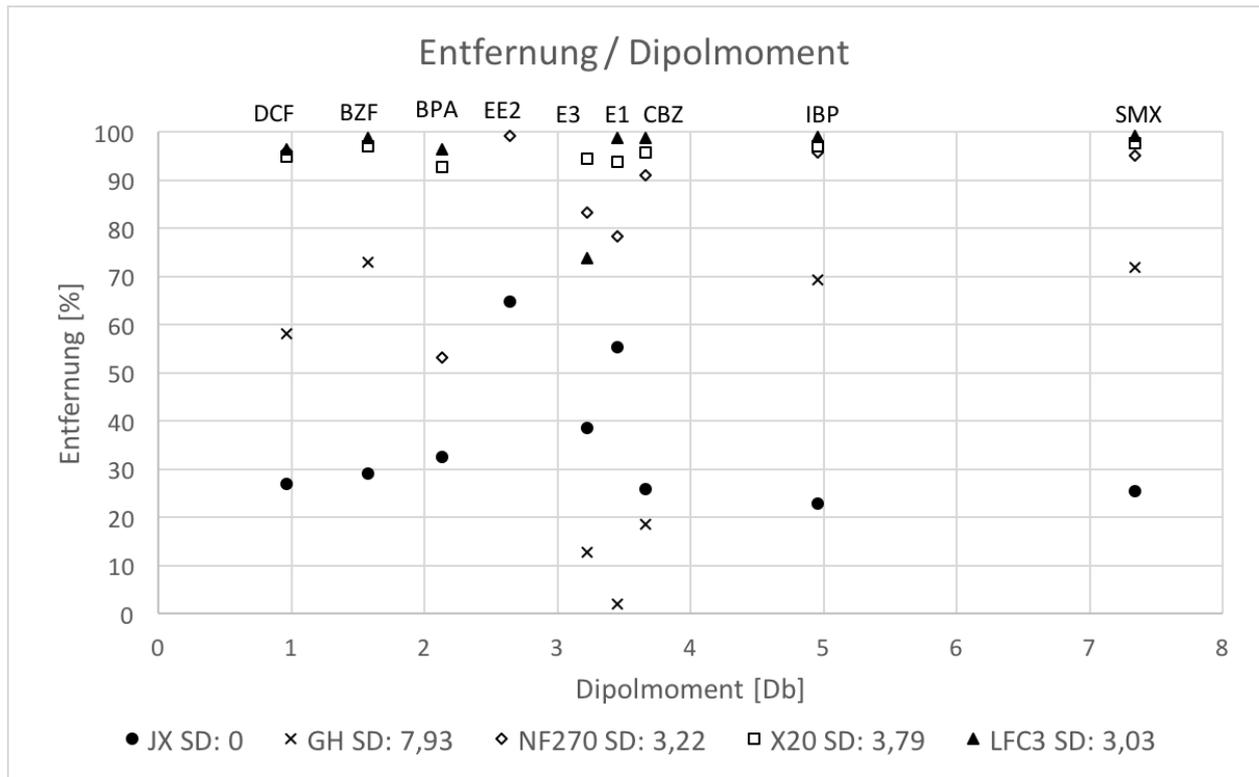


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Entferungsleistung der Membranen vom Dipolmoment

5.4.4 Löslichkeit

Die Löslichkeit spielt für einen Großteil der Stoffe keine Rolle, da sie weit über den verwendeten Zulaufkonzentrationen liegt. Nur für Bezafibrat (BZF), Estradiol (E3) und Ethinylestradiol (EE2) konnten keine genauen Literaturwerte gefunden werden. Meist wird die Löslichkeit dieser Stoffe mit < 1 mg/l angegeben. Teilweise übersteigen die Zulaufkonzentrationen von Bezafibrat diesen Wert.

5.5 Einfluss der Zulaufcharakteristiken

5.5.1 Zulaufmedium

Es wurden die **mittleren Entfernungen bei verschiedenen Zulaufmedien** untersucht und in Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.7 dargestellt. Die Entfernungen sind als Mittelwert von Versuchsreihe A1 (n=1), B2 (n=4) und C (n=3) für die Membran JX (MF) bzw. A2 (n=4), B2 (n=4) und C (n=3) für die Membranen GH (UF), NF270 (NF) und X-20 (RO1) angegeben. Der Einfluss der Konzentration wurde bei dieser Betrachtung nicht beachtet. Er wird im folgendem Abschnitt genauer beschrieben. Die Membran LFC-3 wurde bei dieser Auswertung nicht betrachtet, da nur Versuche mit gespiktem Leitungswasser durchgeführt wurden und somit kein Vergleich möglich ist.

Die Ergebnisse der Mikrofiltrationsmembran JX sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Bis auf Estron (E1) liegen die Entfernungsgraten unter 50%. Betrachtet man die einzelnen Stoffe, zeigen sich unterschiedliche Tendenzen. So wurden Sulfamethoxazol (SMX), Diuron (DIU), Bezafibrat (BZF) und Ethinylestradiol (EE2) am Besten bei Versuchen mit gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A2) entfernt. Dagegen zeigt sich bei Estron (E1) eine Verbesserung des Rückhalt bei Filtration von Zulauf mit einem bestimmten DOC Gehalt.

Bei der Ultrafiltrationsmembran GH (siehe Abbildung 5.5) lassen sich folgende Tendenzen beobachten: Sulfamethoxazol (SMX), Diuron (DIU) und vor allem Estron (E1) zeigen die besten Entfernungsleistungen bei gespiktem Kläranlagenablauf. Bisphenol A (BPA), Bezafibrat (BZF) und Estradiol (E3) erreichen den größten Rückhalt bei gespiktem und mit Huminsäuren versetztem Leitungswasser. Besonders schlechte Entfernungsleistungen zeigt die Filtration von gespiktem Leitungswasser bei Bisphenol A (BPA) und Estron (E1).

Die Nanofiltrationsmembran NF270 deren Ergebnisse in Abbildung 5.6 dargestellt sind, zeigt für Diuron (DIU) die besten Entfernungen bei gespiktem Kläranlagenablauf. Bisphenol A (BPA) und Estron (E1) dagegen zeigen die besten Ergebnisse bei mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser. Bei bisher nicht erwähnten Stoffen ist die Entfernung weitgehend unabhängig von der Art des Zulaufmediums.

Bei der Umkehrosomosemembran X-20 (siehe Abbildung 5.7) wurden nur Filtrationen von gespiktem Leitungswasser und Kläranlagenablauf durchgeführt. Der Unterscheid der Entfernungsleistung ist sehr gering. Trotzdem zeigt sich, dass die Entfernung von Spurenstoffen aus gespiktem Leitungswasser (bis auf Diclofenac) geringfügig besser funktioniert als aus gespiktem Kläranlagenablauf.

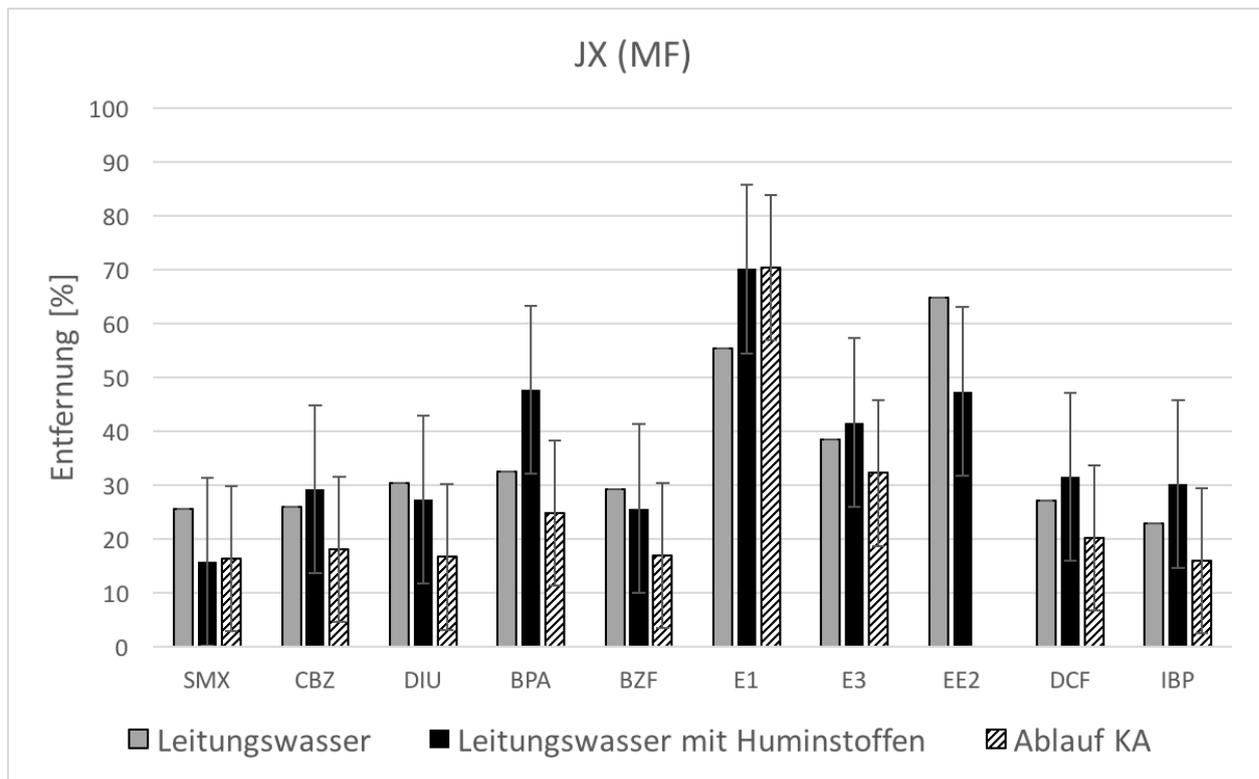


Abbildung 5.4: Mittlere Entfernung der Membran JX (MF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)

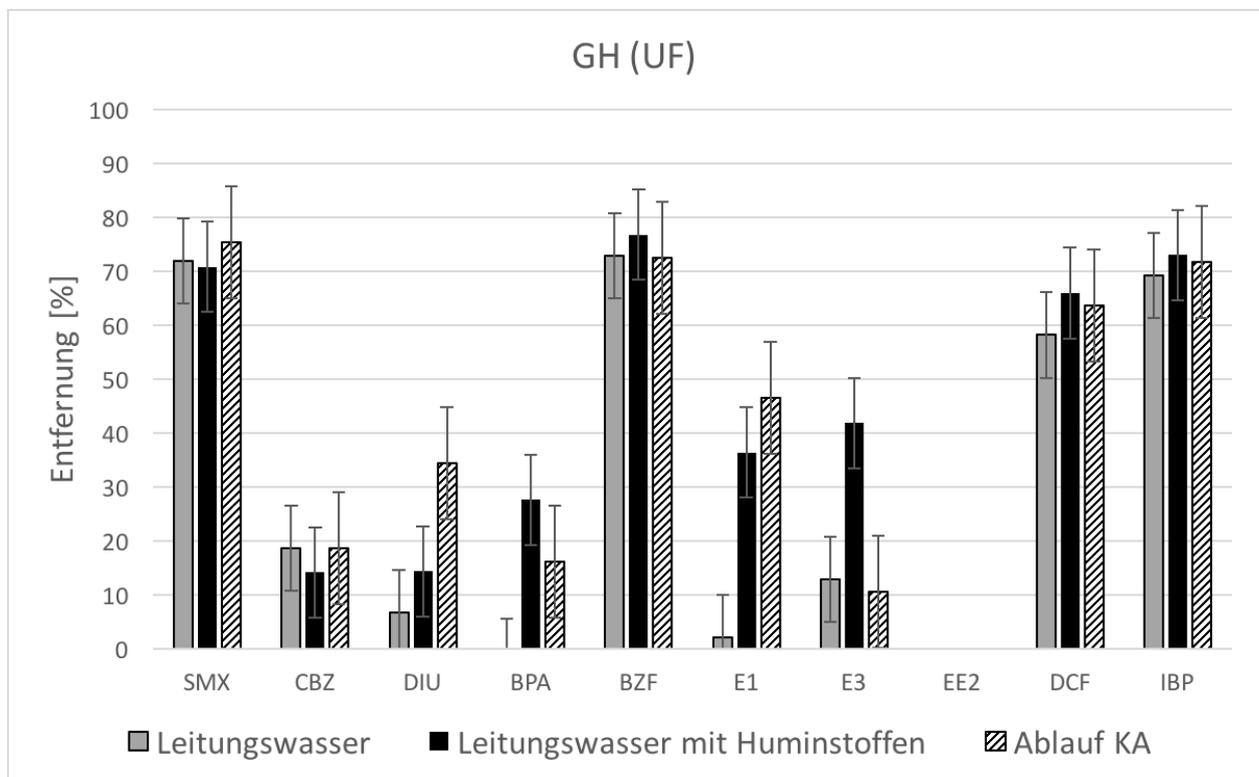


Abbildung 5.5: Mittlere Entfernung der Membran GH (UF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)

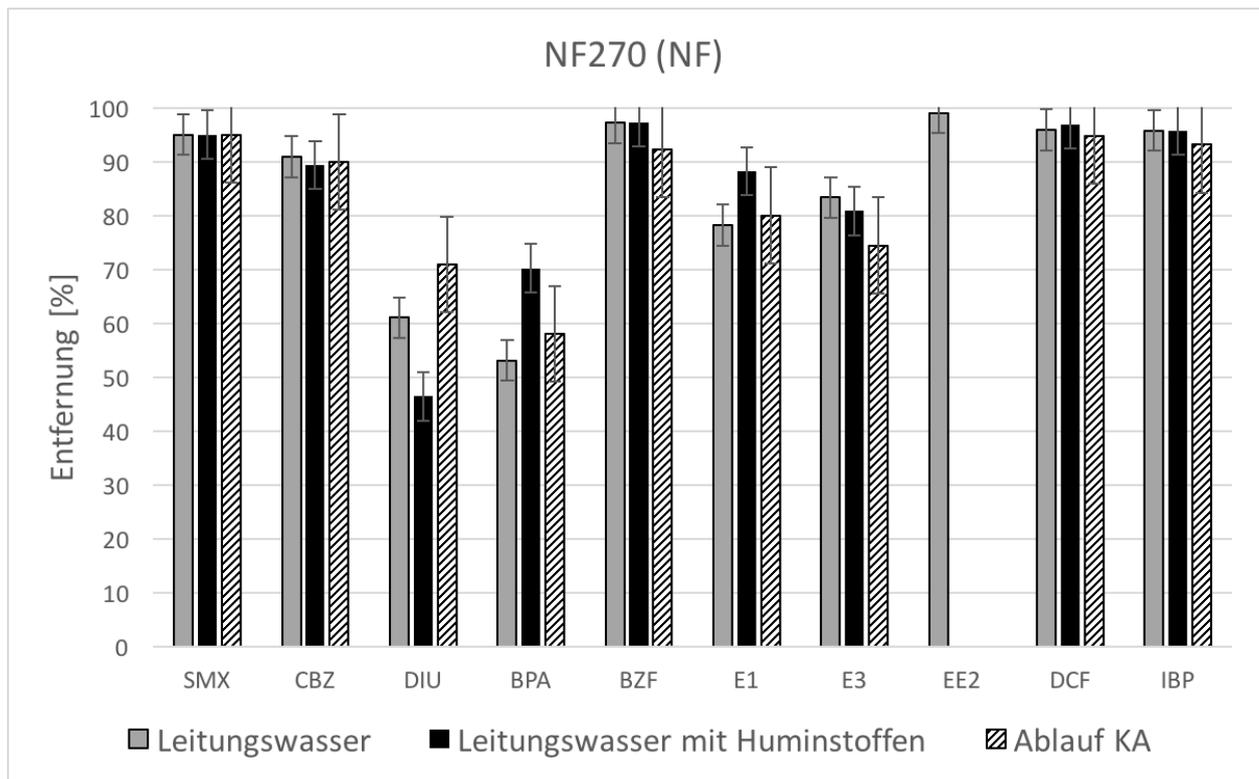


Abbildung 5.6: Mittlere Entfernung der Membran NF270 (NF) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A1), gespiktem und mit Huminstoffen versetztem Leitungswasser (Versuchsreihe B2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)

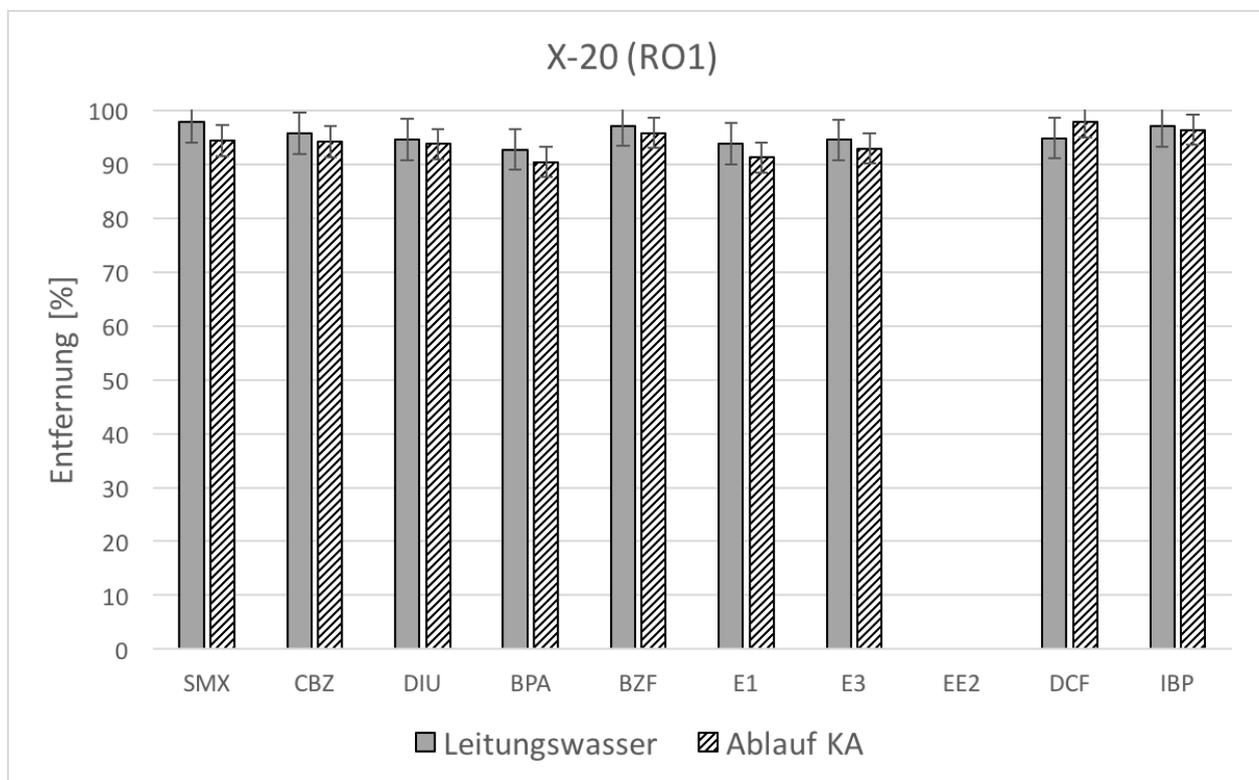


Abbildung 5.7: Mittlere Entfernung der Membran X-20 (RO1) bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A2) und gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C)

5.5.2 Konzentration

Der Einfluss der Konzentration auf die Entfernungsleistung wurde in Versuchsreihe A2 für die Membranen GH, NF270, X-20 und LFC-3 getestet. Die Ergebnisse für die Ultrafiltrationsmembran GH sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Eine Abnahme der Entfernung mit sinkender Feedkonzentration liegt für die Stoffe Bisphenol A (BPA) und Estron (E1) vor. Bei beiden kam es bei Versuch GH-A2.4 zu einer Rücklösung, das heißt, dass die Konzentration im Permeat höher war als im Feed. Eine leichte Abnahme bei Versuch GH-A2.4 zeigen auch die Stoffe Diclofenac (DCF) und Ibuprofen (IBP).

Bei der Nanofiltrationsmembran NF270 (siehe Abbildung 5.9) zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch hier konnte beobachtet werden, dass der Rückhalt der Membran gegenüber Bisphenol A (BPA) und Estron (E1) mit sinkender Feedkonzentration ebenfalls sinkt.

Bei der Membran X-20 konnte keine signifikante Abnahme beobachtet werden. Die Entfernungsleistung lag immer bei über 95% (siehe Abbildung 5.10).

Dafür zeigte die Umkehrosomosemembran LFC-3 eine starke Abnahme (über 40%) der Entfernung bei sinkender Feedkonzentration für den Stoff Estriol (E3), sowie eine leichte Abnahme (Entfernung über 95%) für Diclofenac (DCF). Die jeweiligen Konzentrationen und Entfernungen sind in Abbildung 5.11 veranschaulicht.

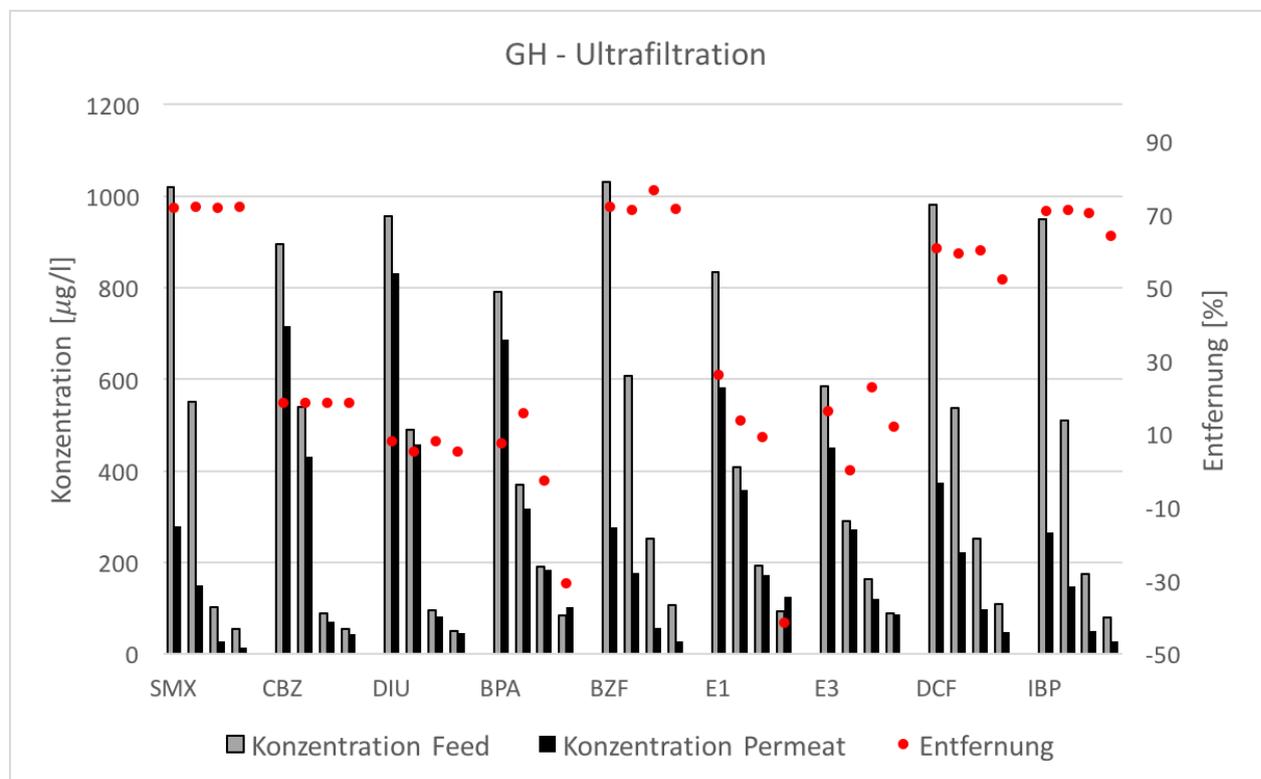


Abbildung 5.8: Entfernungen der Membran GH bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen

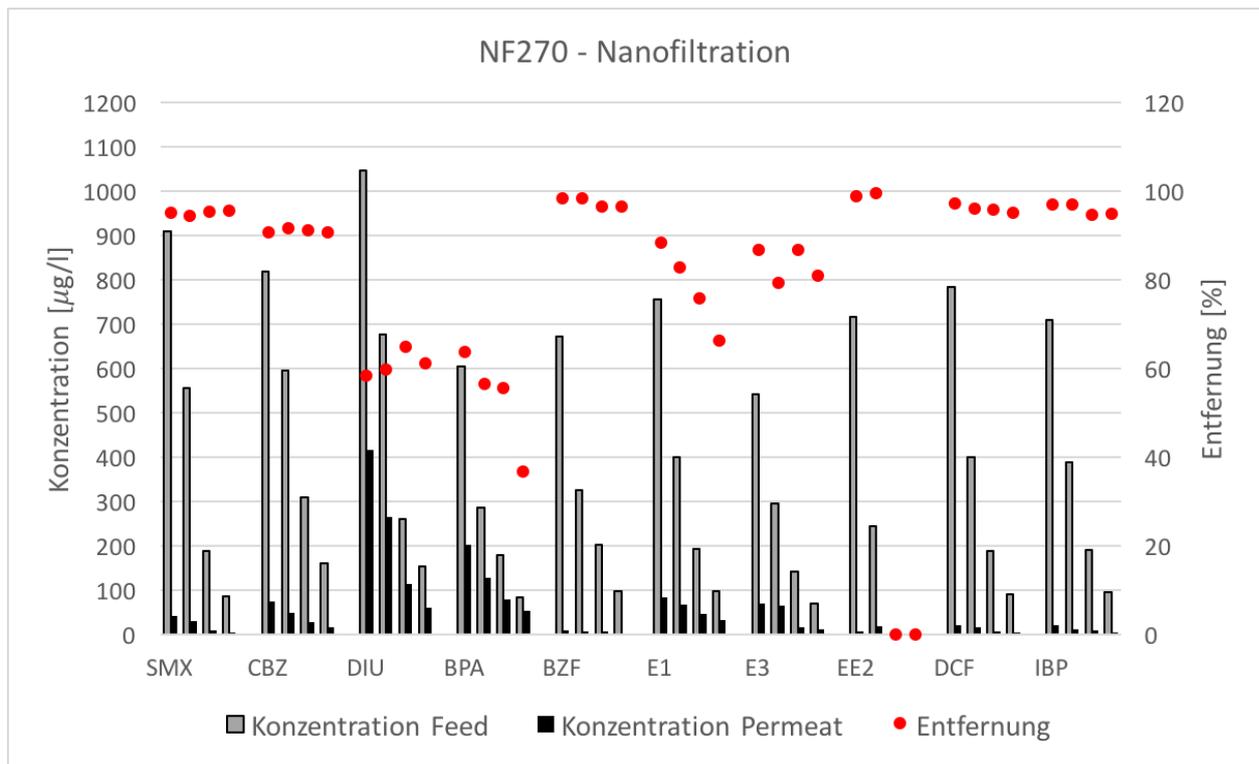


Abbildung 5.9: Entfernungen der Membran NF270 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen

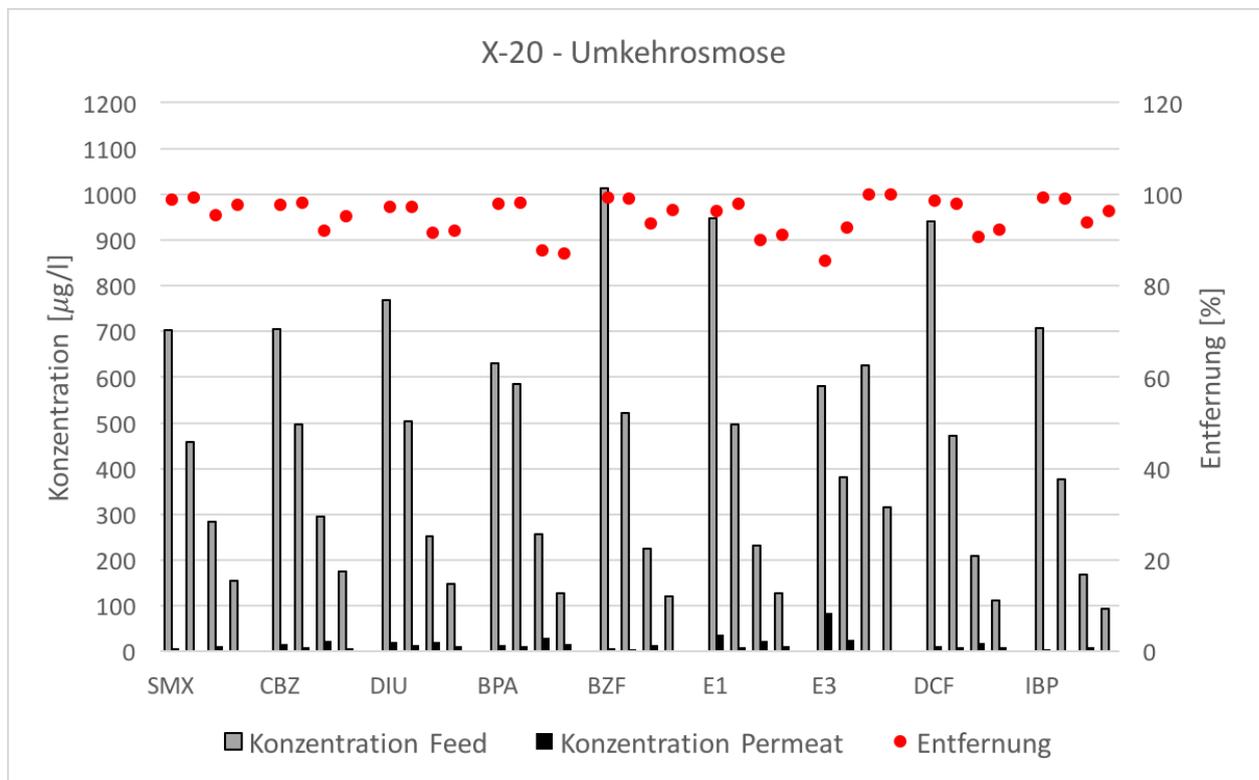


Abbildung 5.10: Entfernungen der Membran X20 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen

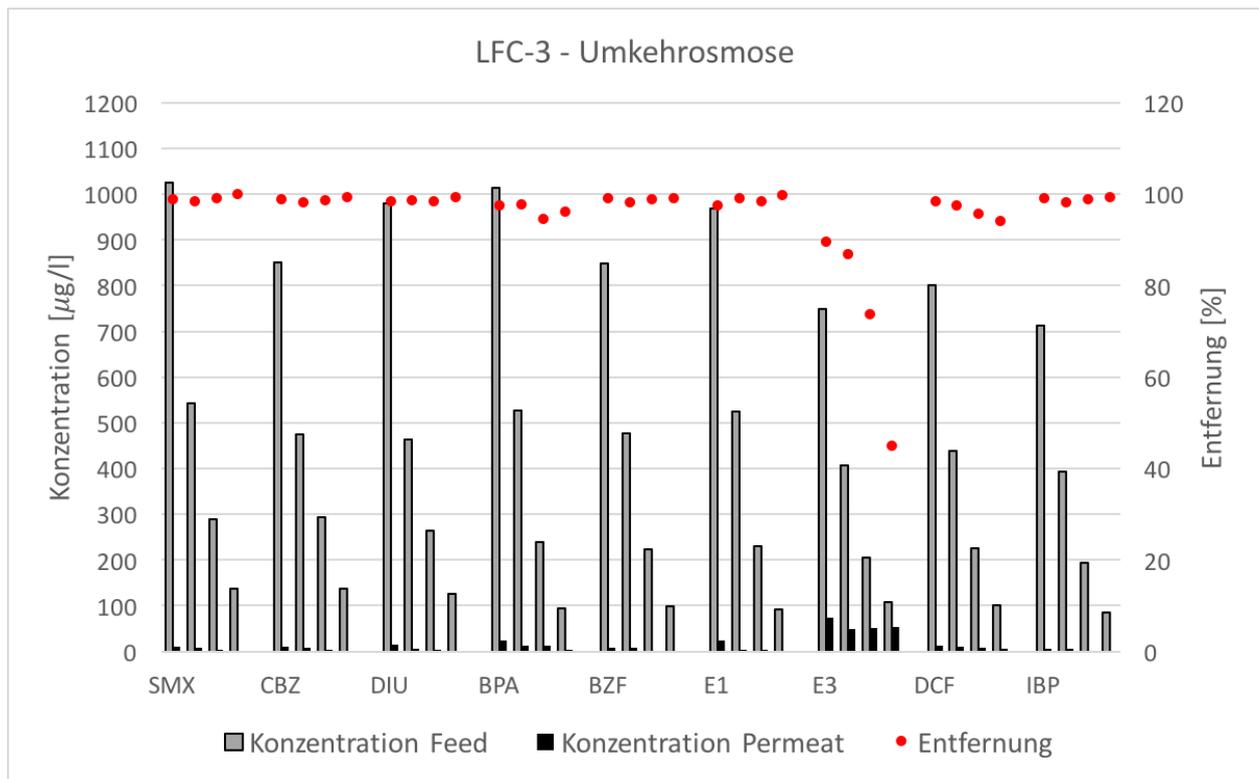


Abbildung 5.11: Entfernungen der Membran LFC-3 bei vier unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen

5.5.3 DOC

Die Entfernung des DOC (dissolved organic matter) wurde während der Versuchsreihen B1, B2 und C gemessen. Da bei Zugabe von Ethanol (Spurenstoffmix) keine analytische Bestimmung mehr möglich ist, wurden die DOC_{eq} Konzentrationen in den Proben (Versuchsreihe B2 und C) über den SAK_{254} berechnet. Die Entfernungen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4: DOC Entfernung der jeweiligen Membran

Membran	Entfernung [%]		
	Versuchsreihe B1	Versuchsreihe B2	Versuchsreihe C
JX (MF)	57,90± 12,86	62,37± 0,00	23,92± 13,43
GH (UF)	71,52± 14,87	79,70± 14,70	63,32± 2,74
NF270 (NF)	77,88± 12,17	91,27± 3,66	56,21± 48,68
X-20 (RO1)			87,52± 1,62

± gibt die Standardabweichung an

Da die DOC Bestimmung über den SAK₂₄₅ an Genauigkeit verliert, ergeben sich sehr hohe Standardabweichungen. Aus diesem Grund wurden zusätzliche EEM Messungen (Ethanol stört dieses Messprinzip nicht) durchgeführt. Eine Auswahl an repräsentativen Grafiken ist auf den folgenden Seiten dargestellt. Es muss allerdings betont werden, dass die aus den EEM Messungen gewonnenen Daten für keine Auswertung verwendet wurden und nur zur grafischen Illustration dienen.

Die Huminstoffe der verwendeten Sigma Aldrich Lösung bestehen zum Großteil aus Fulvinsäuren (EX/EM: 260/460 und 310/440) und Huminsäuren (EX/EM: 265/525 und 360/520) (M.M.D. Sierra; 2005). Die Grafiken zeigen den Unterschied in der Entfernung von Huminstoffen und Spurenstoffen. Während bei der Mikrofiltrationsmembran JX noch der Großteil der Stoffe vorhanden sind, wird bei den Permeatproben der dichteren Membranen fast kein Signal mehr aufgezeichnet. Für die Spurenstoffmischung wurde keine Kalibriergerade erstellt. Allerdings liegen Daten von vorhergehenden Versuchen vor, bei der der Peak einer Spurenstoffmischung (Ibuprofen, Diclofenac, Acesulfam K, Sulfamethoxazol, Amidotrizoesäure, Carbamazepin, Bezafibrat, Metoprolol) bei 252/440 identifiziert wurde. Die Peaks der Hormone liegen bei: 261/306 Estron (E1), 264/306 Estriol (E3) und 267/309 17- α -Ethinylestradiol (EE2) (K. Ballach; 2015).

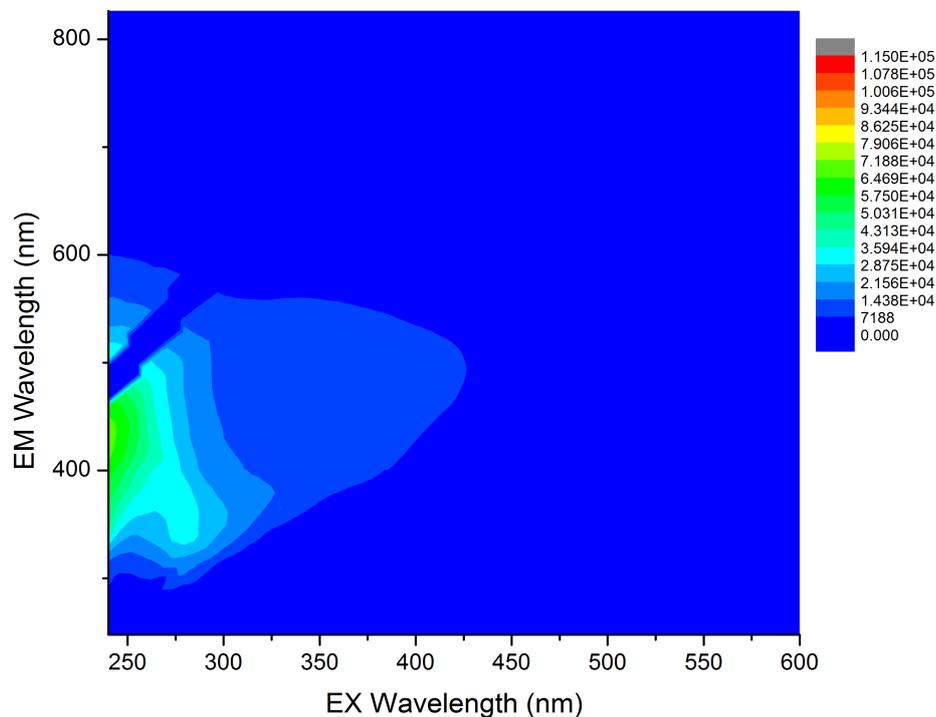


Abbildung 5.12: EEM Grafik des Kläranlagenablauf für Versuchsreihe C.2

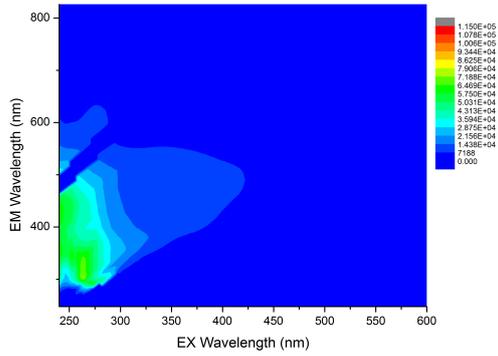


Abbildung 5.13: EEM: JX (MF) - Feed

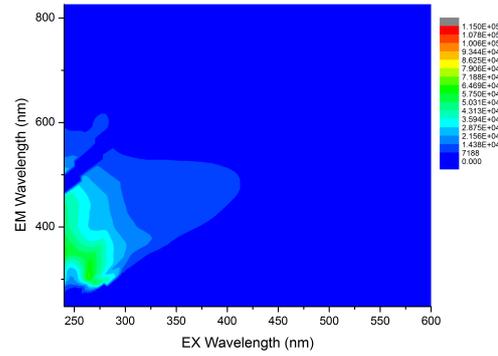


Abbildung 5.14: EEM: JX (MF) - Permeat

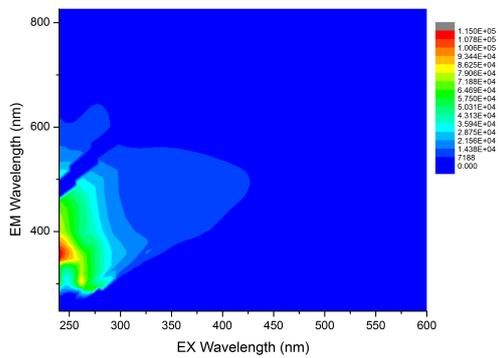


Abbildung 5.15: EEM: GH (UF) - Feed

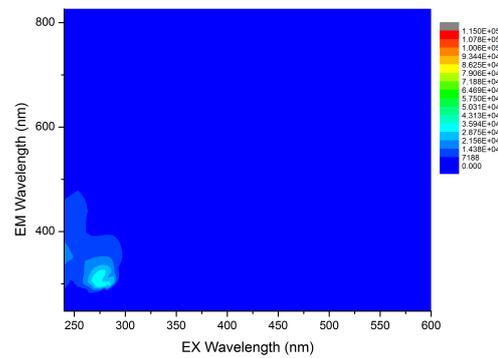


Abbildung 5.16: EEM:GH (UF) - Permeat

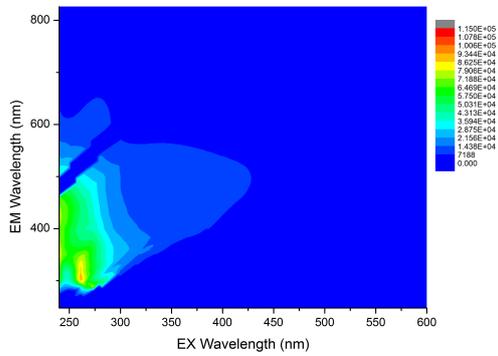


Abbildung 5.17: EEM: NF270 (NF) - Feed

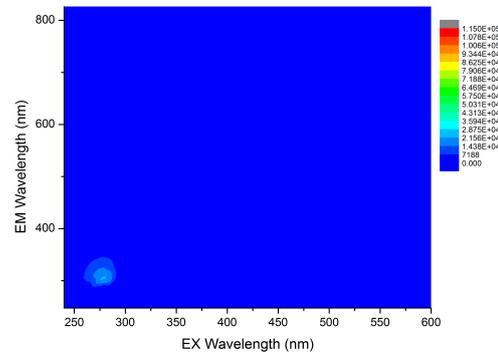


Abbildung 5.18: EEM: NF270 (NF) - Permeat

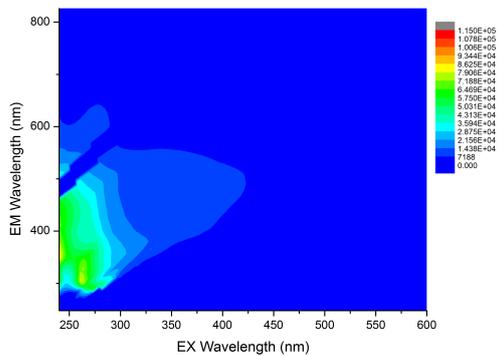


Abbildung 5.19: EEM: X-20 (RO1) - Feed

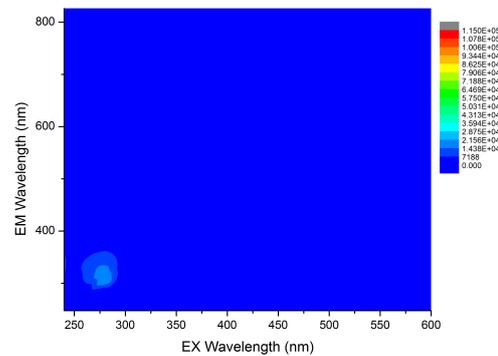


Abbildung 5.20: EEM: X-20 (RO2) - Permeat

5.5.4 Einfluss des pH-Werts

Ein weiterer Faktor der den Rückhalt von Membranen gegenüber Spurenstoffen beeinflussen kann, ist der pH Wert. In Abbildung 5.21, bis Abbildung 5.23 sind die Entfernungen der jeweiligen Stoffe, bei verschiedenen Zulaufmedien, in Abhängigkeit von ihrem pKa Wert dargestellt. Dafür wurden Daten aus den Versuchsreihen A1, A2, B2 und C verwendet. Da der pH-Wert nur geringfügig verändert wurde, ist keine Abhängigkeit ersichtlich. Allerdings muss angemerkt werden, dass deutlich niedrigere oder höhere pH-Werte für Anwendungen in der weitergehenden Abwasserreinigung unrealistisch sind. Die niedrigsten pH Werte wurden bei Filtration von gespiktem Ablauf gemessen. Bei der Mikrofiltrationsmembran JX zeigen sich tendenziell höhere Entfernungsleistungen bei Stoffen mit einem pKa Wert, der größer als der pH Wert ist. Dagegen werden organische Spurenstoffe, mit einem pKa Wert von größer bzw. gleich 7, bei der Ultrafiltrationsmembran schlechter entfernt als Substanzen, die in dissoziierter Form vorliegen. Bei der Nanofiltrationsmembran NF270 ist ebenfalls ersichtlich, dass die Entfernung von Stoffen mit einem höheren pKa Wert tendenziell schlechter funktioniert als bei Stoffen mit einem pKa Wert unter 7.

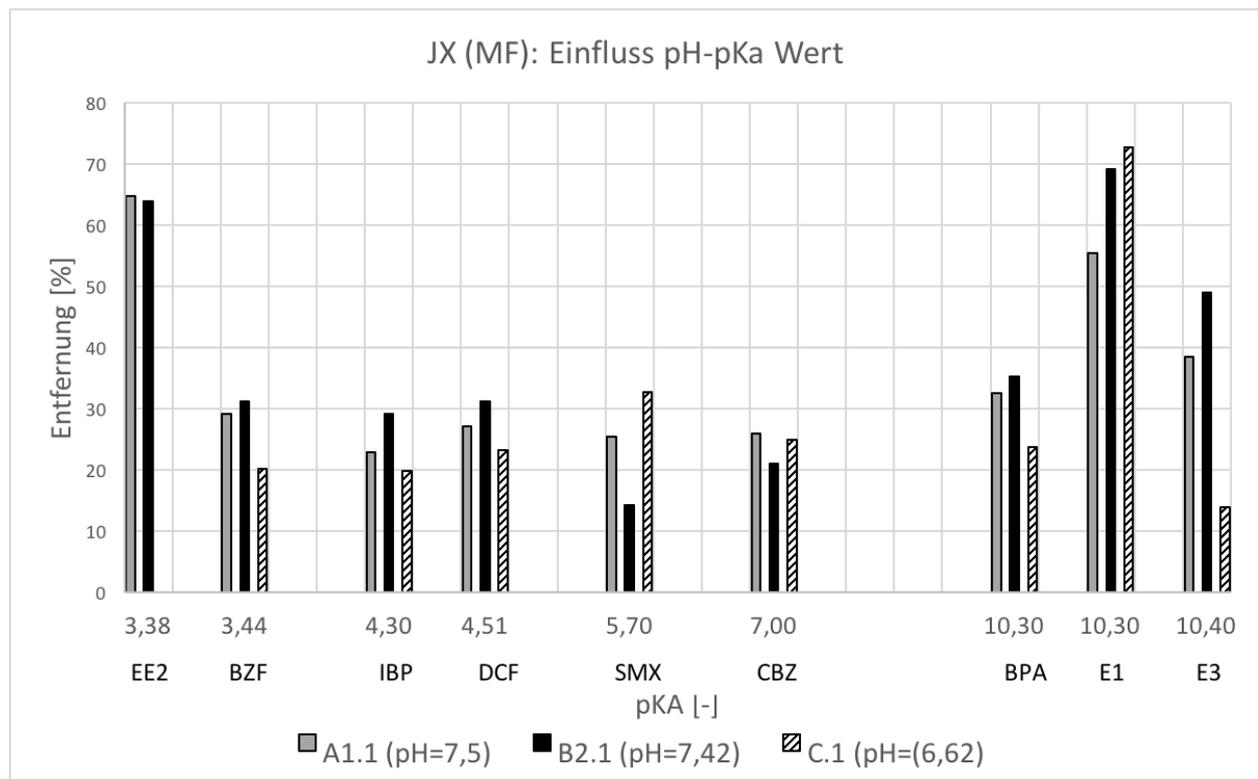


Abbildung 5.21: Entfernungen von Spurenstoffen der Membran JX bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert

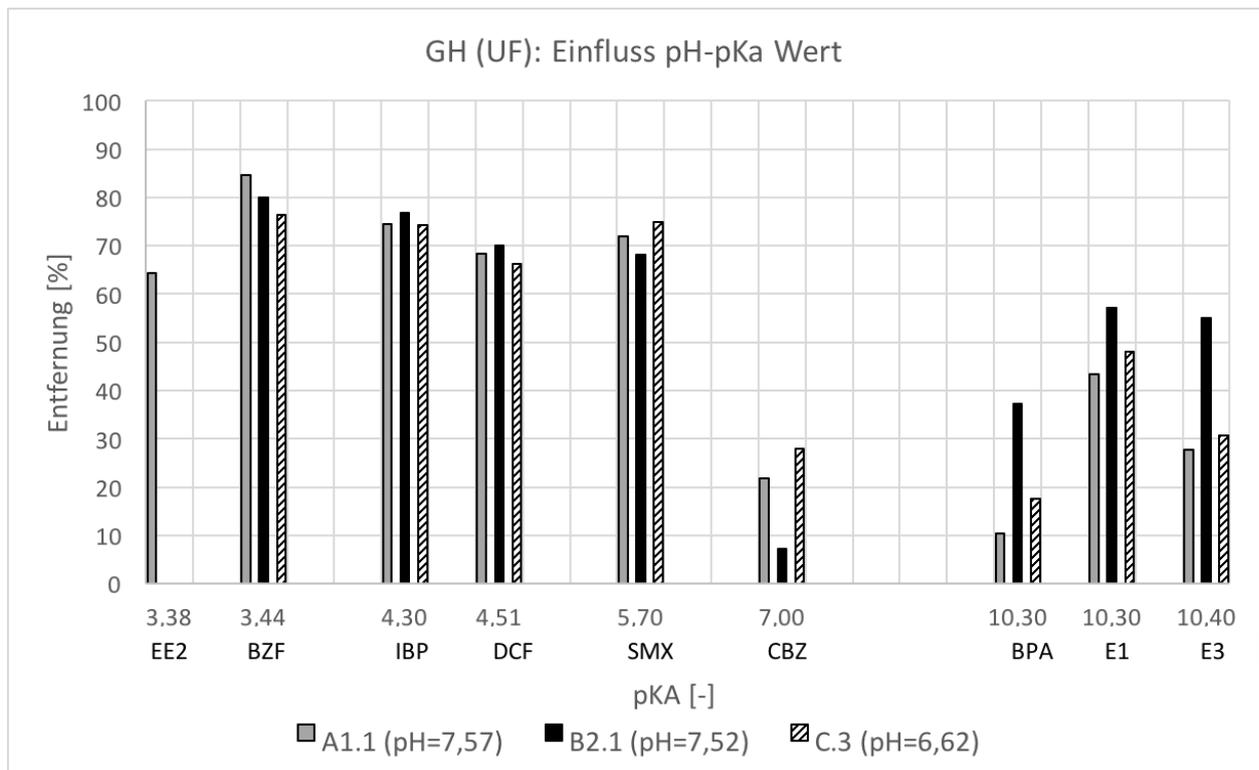


Abbildung 5.22: Entfernungen von Spurenstoffen der Membran GH bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert

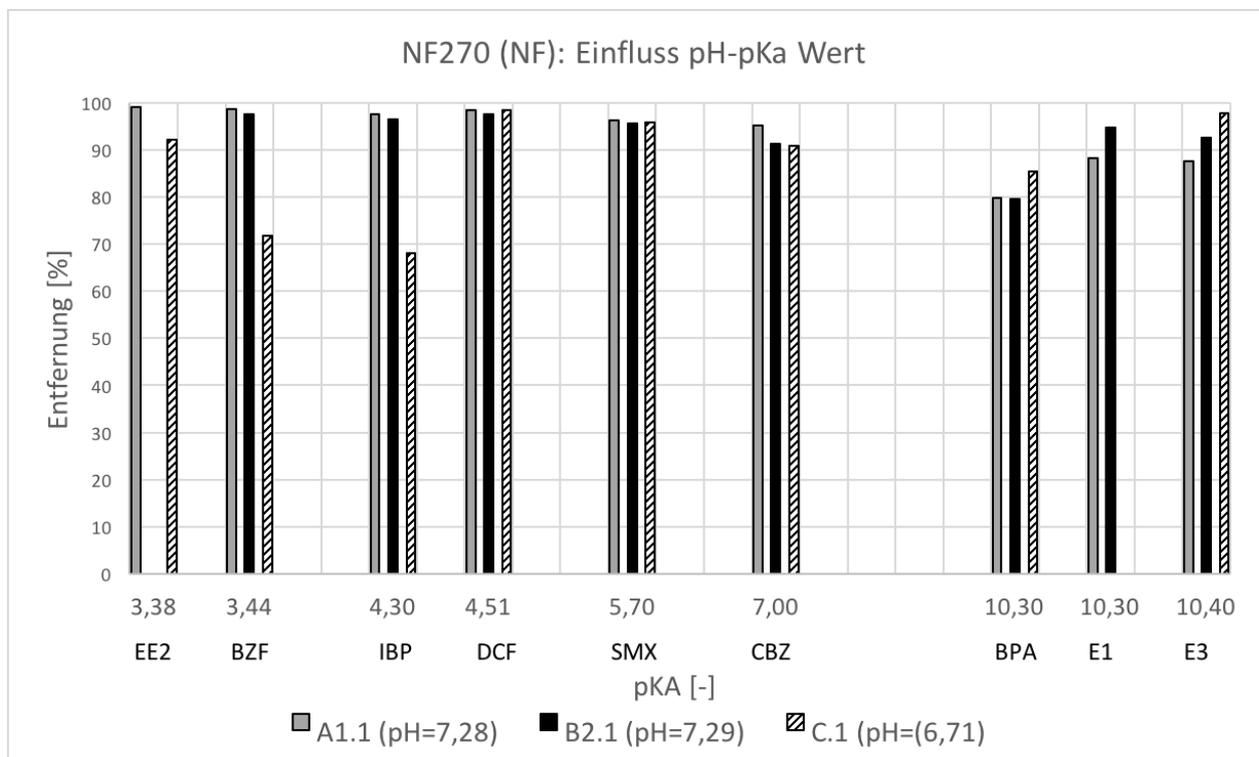


Abbildung 5.23: Entfernungen von Spurenstoffen der Membran NF270 bei drei verschiedenen Zulaufmedien in Abhängigkeit vom pKa Wert

5.6 Einfluss von Betriebsparametern

5.6.1 Druck und Recovery

Der Einfluss von Druck und Recovery wurde für die Membranen NF270, X-20 und LFC-3 in drei Versuchen getestet, wobei 2 verschiedene Drücke und zwei verschiedene Retentatströme eingestellt wurden. Die genauen Betriebseinstellungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Bei der Membran NF270 betrug der Unterschied in der Entfernungsleistung immer unter 10%. Die höchste Abweichung wurde für Diuron (DIU), bei 34 bar und gleichen Retentatstrom wie beim Bezugsversuch, gemessen. Sie beträgt 8,11%. Die Ergebnisse der Versuchreihe sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Bei den Umkehrosomemembranen X-20 und LFC-3 lag der Unterschied in der Entfernung bei maximal einem Prozent.

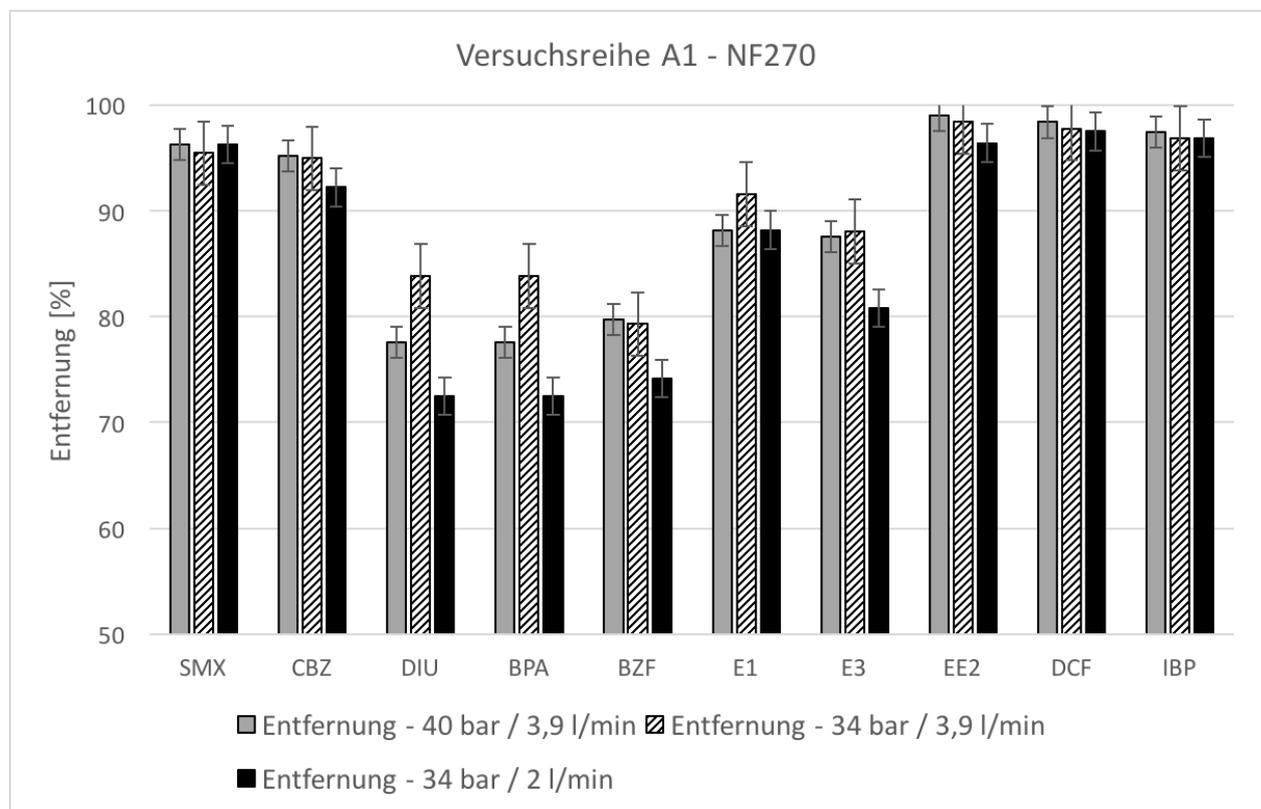


Abbildung 5.24: Entfernungsleistung der Membran NF270 bei variiertem Druck und Recovery

5.6.2 Fouling

Fouling zeigt sich in einer Verringerung des Permeatstroms bei konstantem Betriebsdruck. Dafür wurde das in allen Versuchen gesammelte Permeatvolumen der jeweiligen Membran über die Betriebszeit aufgetragen und in ?? (Appendix) dargestellt. Der Verlauf der Messpunkte ist bei allen Membranen, außer der Mikrofiltrationsmembran JX, linear. Bei der

Membran JX kann der Verlauf Volumen Permeat über die Zeit am besten durch eine logarithmische Funktion angenähert werden. Auch bei rein optischer Betrachtung (siehe Abbildung 5.25) kann davon ausgegangen werden, dass sich bei der Mikrofiltrationsmembran JX ein Filterkuchen gebildet hat. Gut ersichtlich ist auch, dass es einen großen Unterschied in Bezug auf Filtrationszeit gibt. Da kein Fouling aufgetreten ist, kann der Einfluss auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen nicht bewertet werden.

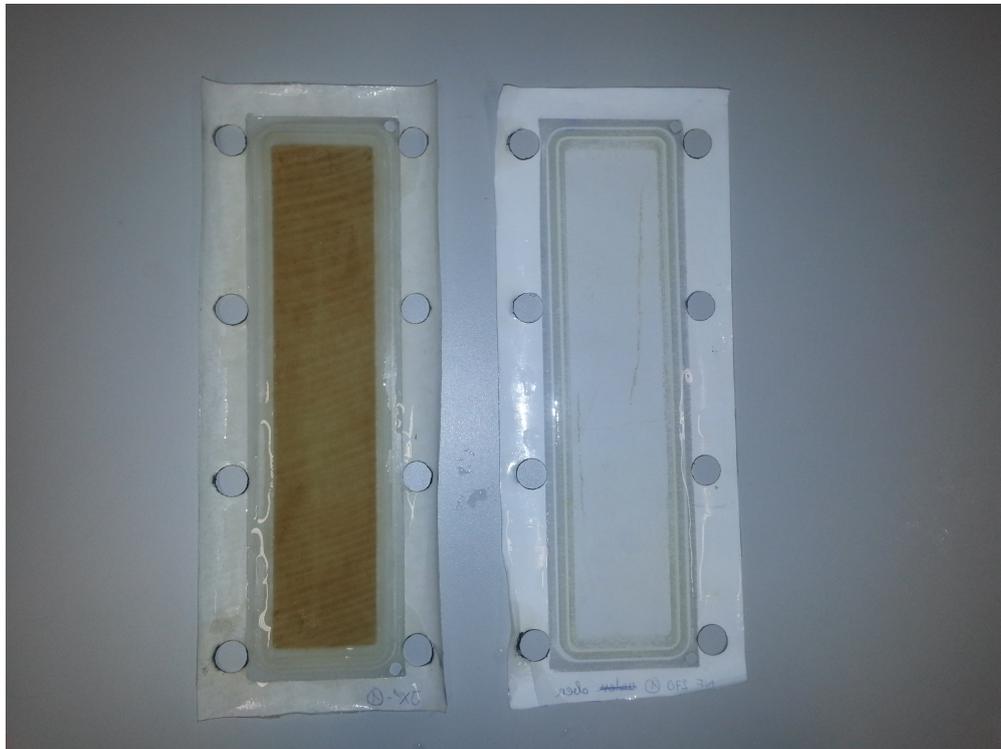


Abbildung 5.25: Foto der verwendeten Membranen JX (links) und NF270 (rechts, Membran die am öftesten getestet wurde) nach Beendigung der Versuche

5.7 Einfluss der Adsorption

Eine Übersicht für die zur Auswertung verwendeten Daten ist in Tabelle 5.5 ersichtlich. Der Anteil der Adsorption wurde aus der Massenbilanz (siehe Gleichung 4.4 und Gleichung 4.5) errechnet. Die Substanz Diuron (DIU) wurde zur grafischen Darstellung ausgewählt, da sie sich wie die anderen Stoffe (Sulfamethoxazol (SMX), Carbamazepin (CBZ), Bezafibrat (BZF), Diclofenac (DCF) und Ibuprofen (IBP)) verhält. Zusätzlich wurden Bisphenol A (BPA), Estron (E1) und Estriol (E3), deren Verlauf nicht dem von Diuron gleicht, dargestellt. Die Auswertung der Versuchsreihen basiert auf dem Mittelwert der Daten aus den einzelnen Versuchen.

Tabelle 5.5: Übersicht über die zur Auswertung verwendeten Versuchdaten

Membran	Versuchsreihe					
	A1.1	A1.2	A1.3	B2.1	C.1	C.3
MF	x			x	x	x
UF	x			x	x	x
NF	x	x	x	x	x	x
RO1	x	x	x		x	x
RO2	x	x	x			

Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3

Die Ergebnisse der Mikrofiltrationsmembran JX sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Der Großteil der Entfernung organischer Spurenstoffe erfolgt durch Adsorption, daher zeigt sich auch eine Korrelation zwischen dem Anteil der adsorbierten Stoffe und der gesamten Entfernung (Adsorption + Retentat). Bei Estriol (E3) kam es bei Versuch B2.1 zu einer Rücklösung des zuvor an der Membran adsorbierten Materials, daher ist die Entfernung deutlich geringer als bei Versuchsreihe A und C.

Abbildung 5.27 zeigt die Ergebnisse der Ultrafiltrationsmembran GH. Bei dieser Membran ist der Anteil der Adsorption an der Entfernung noch höher als bei der Mikrofiltrationsmembran JX.

Die Ergebnisse der Nanofiltrationsmembran NF270 sind in Abbildung 5.28 grafisch aufbereitet. Der Anteil, der durch Adsorption entfernten Stoffe, liegt im selben Bereich wie bei der Ultrafiltrationsmembran GH. Da die Entfernungsleistung deutlich höher ist, fällt der durch Adsorption entfernte Anteil geringer aus. Es ist ersichtlich, dass die Entfernungsleistung bei den Versuchsreihen B und C deutlich niedriger ist, als bei Versuchsreihe A.

Bei den Umkehrosomosemembranen X20 (siehe Abbildung 5.29) liegt der Anteil der durch Adsorption entfernten Stoffe im selben Bereich wie bei den Membranen GH (UF) und NF270 (NF). Außerdem wird ersichtlich, dass die Adsorption bei gespiktem Ablauf (Versuchsreihe C) höher ist als bei gespiktem Leitungswasser (Versuchsreihe A).

Die Ergebnisse der Umkehrosomosemembran LFC-3 sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Bei dieser Membran ist der Anteil der durch Adsorption entfernten Spurenstoffe geringfügig höher als bei den anderen Membranen und liegt für alle Stoffe bei circa 40%.

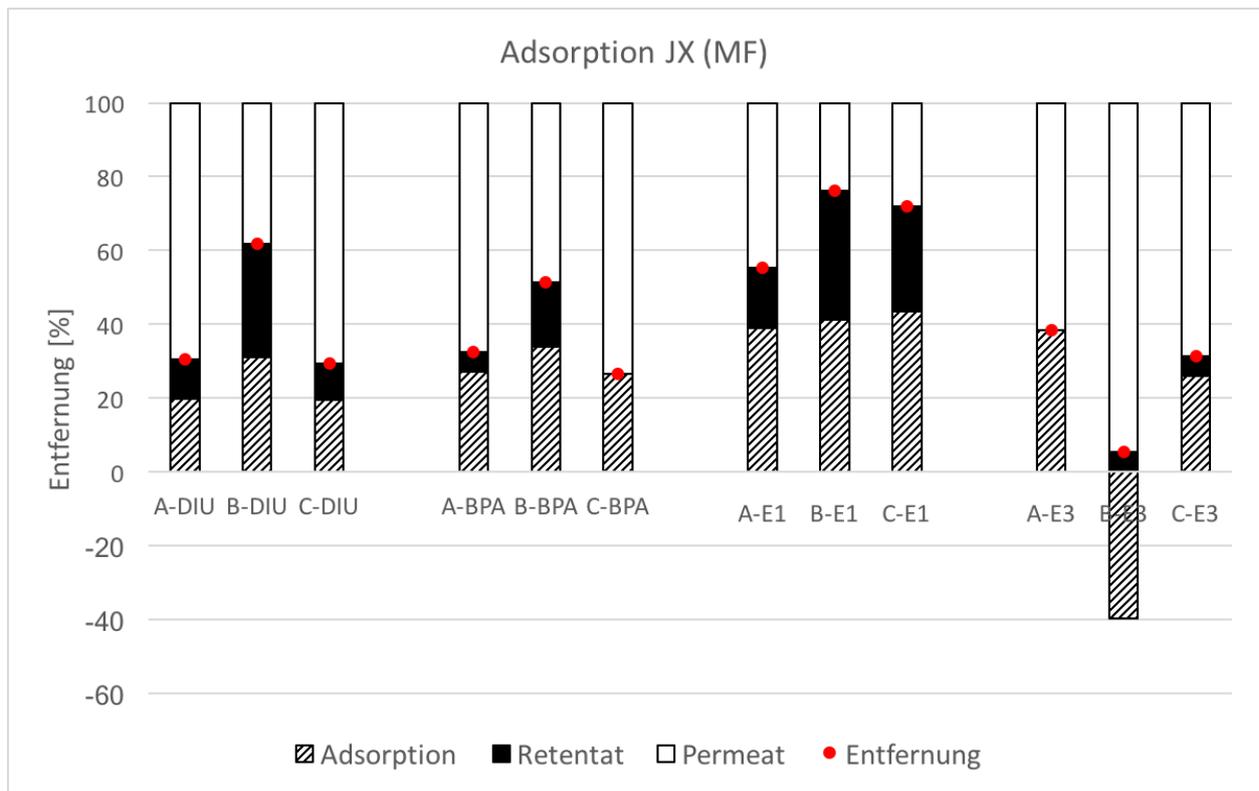


Abbildung 5.26: Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran JX (MF) für drei verschiedene Zulaufmedien

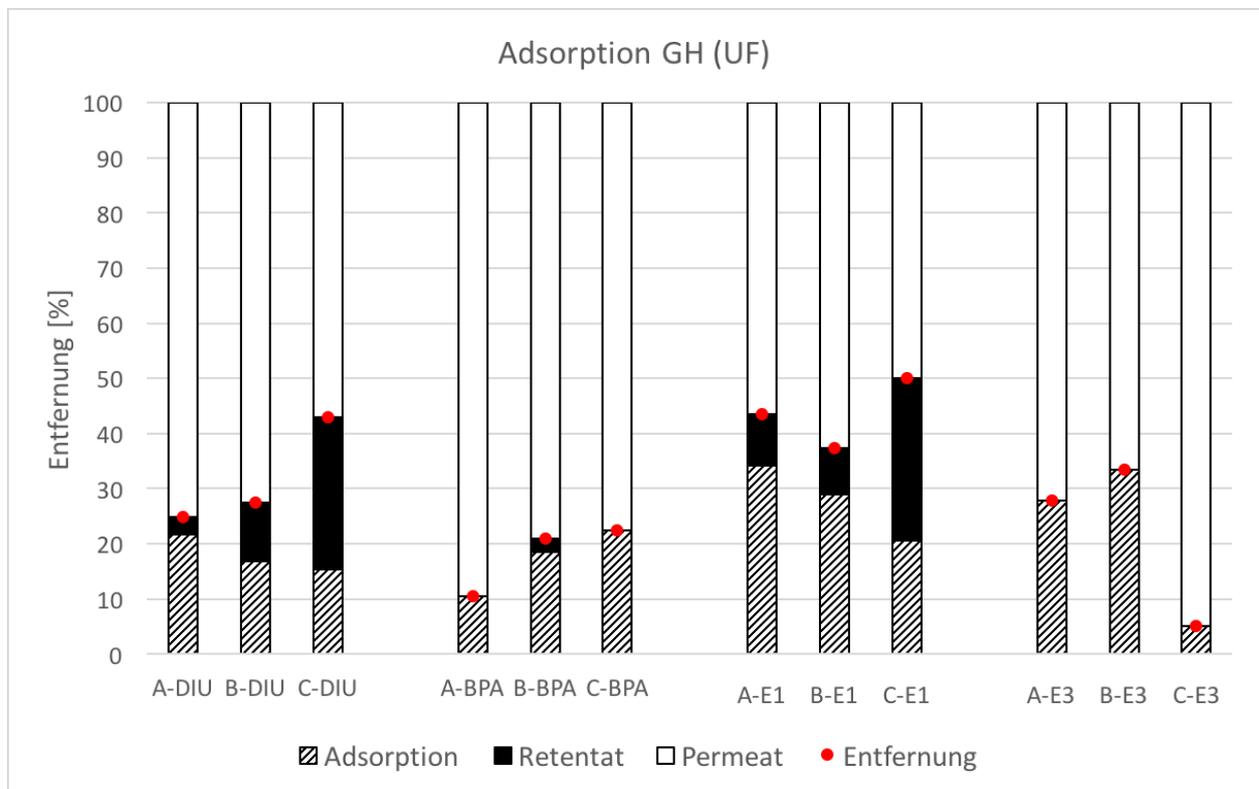


Abbildung 5.27: Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran GH (UF) für drei verschiedene Zulaufmedien

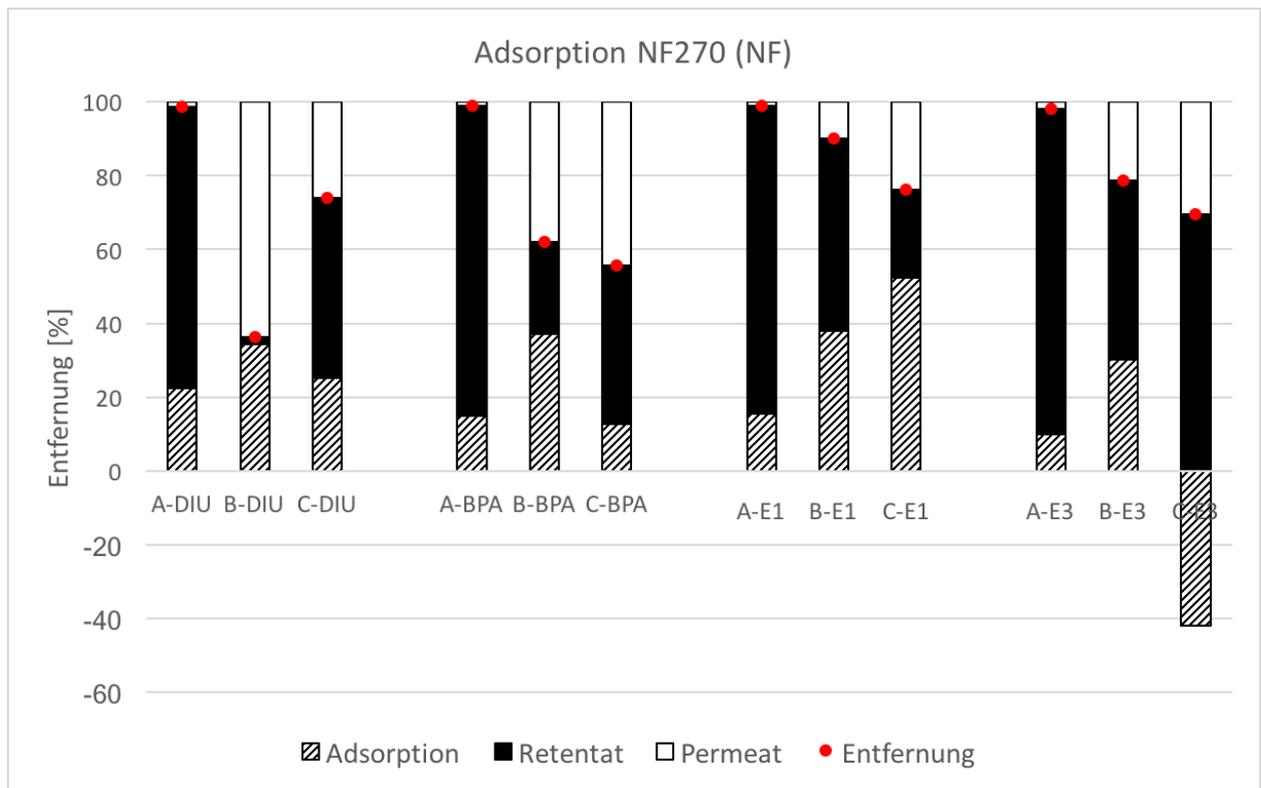


Abbildung 5.28: Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran GH (UF) für drei verschiedene Zulaufmedien

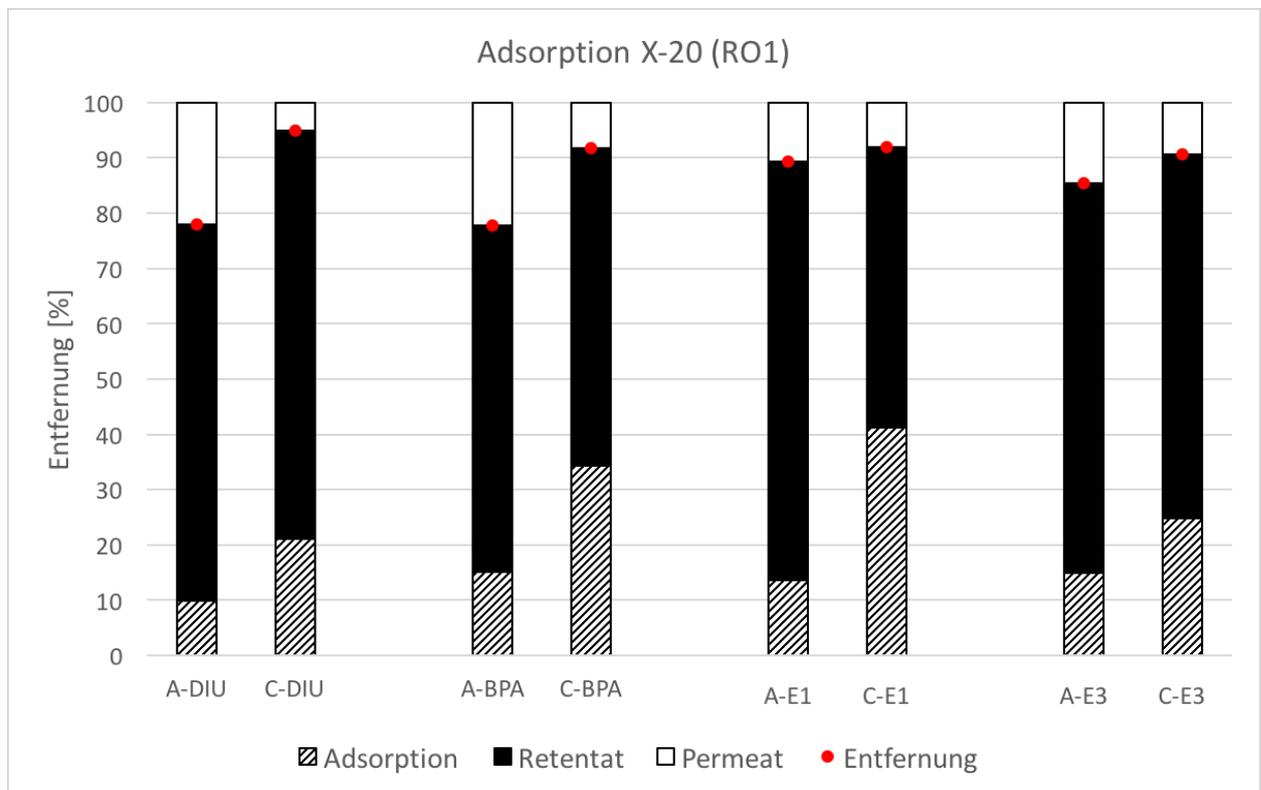


Abbildung 5.29: Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran X-20 (RO1) für zwei verschiedene Zulaufmedien

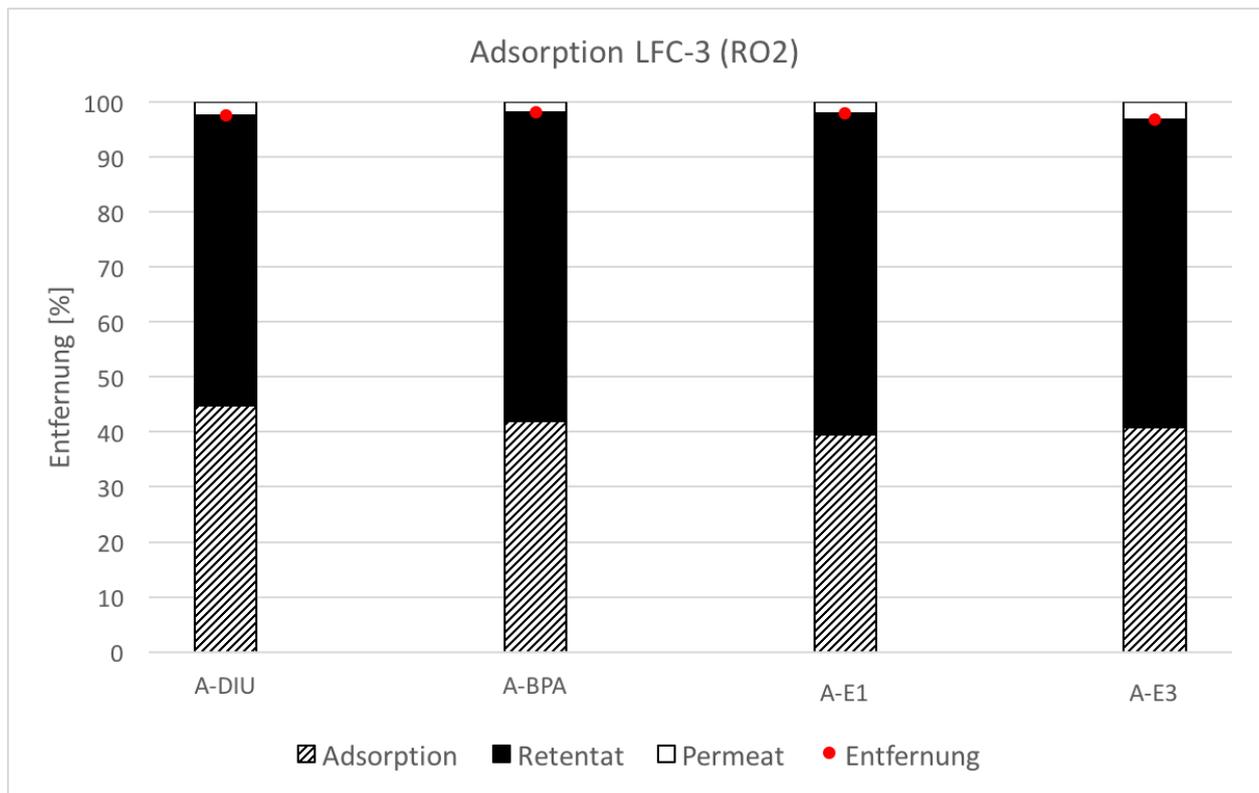


Abbildung 5.30: Vergleich des Anteils an Adsorption an der Entfernungsleistung der Membran LFC-3 (RO2)

5.8 Entfernung freier DNA

Während die Mikrofiltrationsmembran JX nur Entfernungen unter 40% leistet, liegen die Entfernungsraten für die dichteren Membranen (GH, NF270 und X20) bei über 80% (siehe Abbildung 5.31). Anzumerken ist, dass bei Ultra- und Nanofiltration, sowie bei der Umkehrosmose die Entfernungen bei Filtration von gespiktem autoklaviertem Wasser höher waren als bei gespiktem Ablauf. Die Kalkulation der Massenbilanz zeigt Verluste von über 40%. Bei der Mikro-, Ultra- und Nanofiltration waren die Verluste bei den Versuchen mit autoklaviertem Wasser höher. Bei der Umkehrosmose zeigten sie sich dafür geringfügig niedriger. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.32 dargestellt.

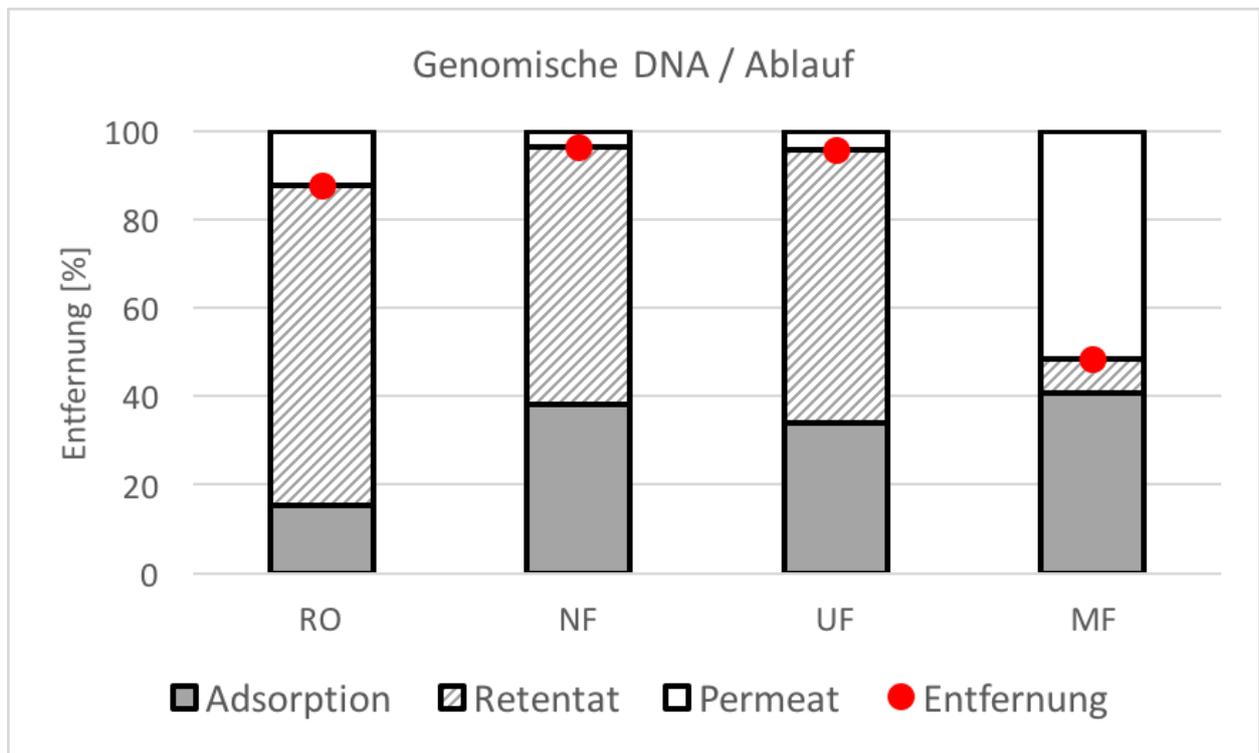


Abbildung 5.31: Entfernung der freien bakteriellen DNA des Versuchs D.1 mit autoklaviertem, destilliertem Wasser

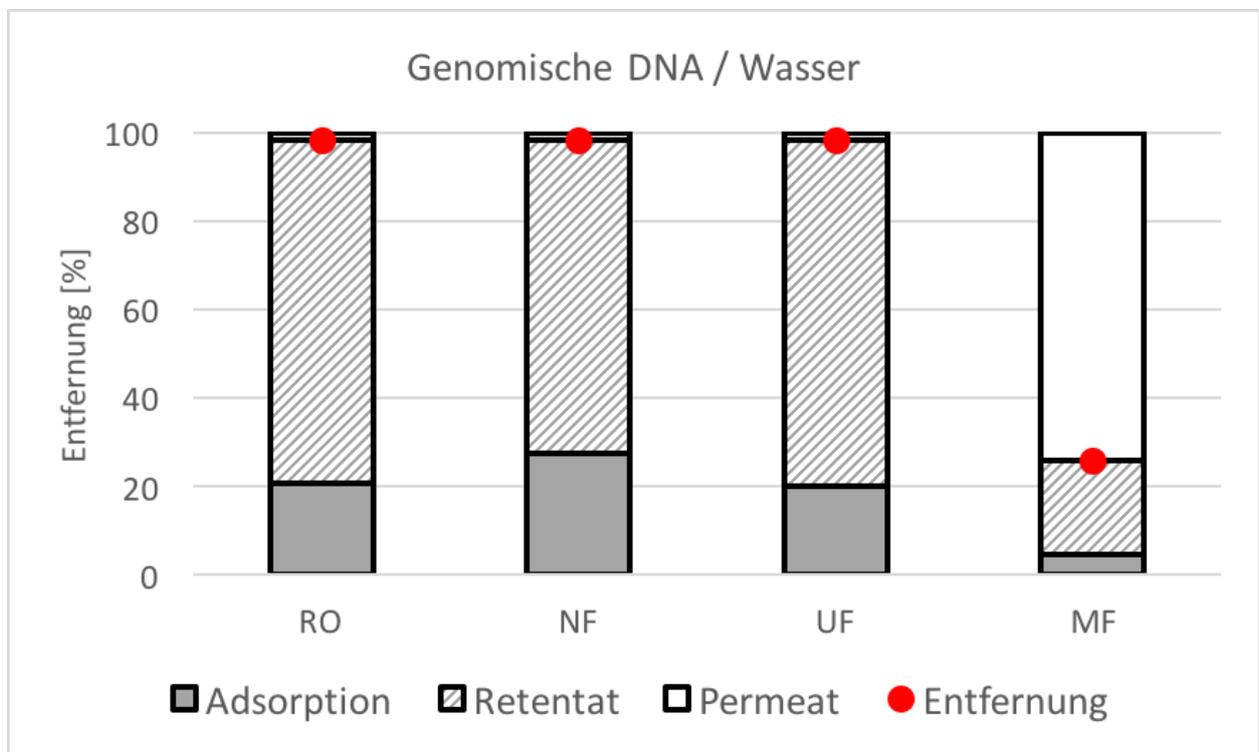


Abbildung 5.32: Entfernung der freien bakteriellen DNA des Versuchs D.2 mit Ablauf

6 Diskussion

6.1 Hypothesen & Fragestellungen

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit war, ob und wenn ja, welche Membranen zur Entfernung von organischen Spurenstoffen (mittlere Entfernung über 80%) geeignet sind und durch welche Parameter die Entfernungsleistung beeinflusst wird. Die getroffenen Hypothesen & Fragestellungen sind hier zusammengefasst. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse folgt in den weiteren Abschnitten.

Ohne auf den Einfluss der einzelnen Parameter einzugehen, kann vorweg genommen werden, dass die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Versuche die Literaturergebnisse bestätigen. Je dichter die Membran, desto geeigneter ist sie zur Entfernung von Spurenstoffen. Die Entfernungen der Umkehrosmosemembranen X-20 und LFC-3 lagen immer über den geforderten 80%. Teilweise wurden Werte von 90% bis 100% realisiert. Auch die Nanofiltrationsmembran NF270 zeigt für die meisten der untersuchten Stoffe Entfernungsraten von über 80%. Für die Stoffe Bisphenol A (BPA) und Diuron (DIU) ist der Einsatz dieser Membran nicht zu empfehlen. Hier liegen die Entfernungsraten bei 50% - 60%. Bei Filtration mit der Mikrofiltrationsmembran JX (Entfernung immer unter 70%) und der Ultrafiltrationsmembran GH (Entfernung immer unter 80%) wird ebenfalls ein Teil der Stoffe zurückgehalten. Allerdings muss angemerkt werden, dass aufgrund der kurzen Versuchsdauer, die Adsorption von Stoffen an der Membran positiv beeinflusst wird und Entfernungen, die im technischen Betrieb gemessen werden, mit Sicherheit deutlich unter den in dieser Arbeit ermittelten Werten liegen würden.

Hypothese 1: *Membranfiltration eignet sich zur Abscheidung von organischen Spurenstoffen im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung* kann auf Basis der Messdaten nicht generell bestätigt werden, da sich nur einige Membrantypen (Umkehrosmose und eventuell Nanofiltration) zum Rückhalt organischer Spurenstoffe eignen.

Die **Hypothese 2:** *Der Rückhalt von Membranen gegenüber organischen Spurenstoffen ist von der Porengröße und der Größe der zu entfernenden Substanzen abhängig.* Auch dies ist in dieser allgemeinen Form nicht korrekt. Neben der Größe einer Substanz, die am besten durch das Molekulargewicht beschrieben werden kann, beeinflussen auch andere Stoffparameter die Entfernung von organischen Spurenstoffen. Während für den Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten \log_{OW} und das Dipolmoment keine ausgeprägten Trends erkennbar ist, spielt der pKa Wert bei der Entfernung durch elektrostatische Abstoßung eine wesentliche Rolle. Der Einfluss von Zulaufcharakteristiken auf die Entfernung konnte nicht ausreichend überprüft werden, um daraus kohärente Schlussfolgerungen ableiten zu können. Der Einfluss

der Konzentration einer Substanz im Zulauf auf die Entfernungsleistung hängt von Stoff und Membran ab und lässt sich nicht kausal beantworten. Dass Druck und Recovery den Rückhalt von organischen Spurenstoffen beeinflussen, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Hypothese 3: *Organische Spurenstoffe werden durch den Siebeffekt entfernt.* Dies widerspricht den erarbeiteten Ergebnissen. Die sterische Hinderung spielt zwar vor allem bei den Umkehrosmosemembranen eine bedeutende Rolle, allerdings liegt auch hier der Anteil der adsorbierten Stoffe zwischen 10% und 40%. Bei den weniger dichten Membranen NF270 (NF) und GH (UF) werden organische Spurenstoffe ebenfalls durch mehrere Mechanismen (hier spielt vor allem die elektrostatische Abstoßung eine große Rolle) entfernt.

Hypothese 4: *Freie bakterielle DNA kann durch Membranfiltration im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung entfernt werden.* Die Membranen GH (UF), NF270 (NF) und X-20 (RO) eignen sich zur Entfernung freier bakterieller DNA, ihre Entfernungen liegen alle über 90%. Die Mikrofiltration ist nicht zur Entfernung geeignet.

6.2 Vorherrschende Entfernungsmechanismen

Prinzipiell müssen die Membranen in diesem Abschnitt getrennt erläutert werden, da jede eine andere Porengrößenverteilung, ein anderes Material und somit andere Eigenschaften aufweist.

Wie bereits einleitend erwähnt, ist der Einsatz der Mikrofiltrationsmembran JX zur Spurenstoffentfernung nicht geeignet. Trotzdem werden die Stoffe zum Teil zurückgehalten. Bei näherer Betrachtung wird ersichtlich, dass der Siebeffekt bei der Entfernung von Spurenstoffen keinen Einfluss haben kann, da die Porengröße $0,3 \mu\text{m}$ beträgt und somit um ein Vielfaches größer ist als die getesteten organischen Spurenstoffe. Abbildung 5.26) legt nahe, dass der bestimmende Entfernungsmechanismus die Adsorption von Stoffen an der Membran darstellt. Allerdings wird auch ersichtlich, dass ein Teil der Stoffe durch elektrostatische Abstoßung (Siebeffekt ist bei einer so großen Porengröße auszuschließen) entfernt wird. Der Literatur (siehe Abschnitt 3) zufolge sollte eine Korrelation zwischen Adsorption und dem Oktanol- Wasser Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ bestehen. Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 5.2 lässt sich eine leichte Tendenz ablesen, dass hydrophobe Stoffe besser entfernt werden, als hydrophile.

Bei der Ultrafiltrationsmembran GH lässt sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Adsorption und Entfernung ablesen. Auffallend ist allerdings, dass das Ausmaß unterschiedlich ist. Während bei Stoffen wie Bisphenol A (BPA) und Estriol (E3) die Entfernung im selben Bereich wie der prozentuelle Anteil der adsorbierten Masse liegen, sind die Entfernungen von

Sulfamethoxazol (SMX), Bezafibrat (BZF), Diclofenac (DCF) und Ibuprofen (IBP) prozentuell um einiges höher (siehe Abbildung 5.5). Dies legt die Vermutung nahe, dass neben der Adsorption von Stoffen an der Membran ein weiterer Entfernungsmechanismus beim Rückhalt der Stoffe beteiligt ist. Da die Ultrafiltrationsmembran GH einen MWCO von 2500 Da aufweist und der größte getestete Stoff Bezafibrat (MW= 361 g/mol) um ein Vielfaches kleiner ist, kann eine Entfernung durch sterische Hinderung ausgeschlossen werden. Die Gemeinsamkeit dieser vier Stoffe liegt darin, dass ihr pKa Wert immer unter dem pH Wert des Zulaufs gelegen ist (siehe Abbildung 5.22), und die Stoffe daher in deprotonierter Form vorhanden waren. Durch die negative Membranladung (Zetapotential von -108 mV bei pH 7) ergibt sich eine elektrostatische Abstoßung die zum verbesserten Rückhalt der genannten Stoffe führt.

Der MWCO der Nanofiltrationsmembran NF270 liegt bei 400 Da. Das heißt, dass 90% der Stoffe mit diesem Molekulargewicht entfernt werden. Da die Porengröße nicht regelmäßig ist kann davon ausgegangen werden, dass bereits kleinere Stoffe durch sterische Hinderung entfernt werden. Abbildung 5.1, lässt eine gewisse Tendenz erkennen, Substanzen mit einem höheren Molekulargewicht besser zu entfernen als jene mit einem niedrigerem. Einige Stoffe werden bei Filtration mit der Nanofiltrationsmembran zu mehr als 90% zurückgehalten. Bei anderen wie zum Beispiel den Hormonen Estron (E1) und Estriol (E3), liegt der Rückhalt zwischen 70% und 80%. Die geringsten Entfernungsraten wurden für das Pestizid Diuron (DIU) und die Industriechemikalie Bisphenol A (BPA) mit 45% bis 70% gemessen. Eine mögliche Erklärung, warum diese Stoffe schlechter entfernt werden ist vermutlich, dass ihre pKA Werte (zwischen 10 und 11) weit im basischen Bereich liegen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle nicht im deprotoniertem Zustand vorliegen. Daher ist eine Entfernung durch elektrostatische Abstoßung kaum möglich. Der Anteil der Adsorption liegt etwa im selben Bereich wie bei der Ultrafiltrationsmembran GH Abbildung 5.27.

Bei den sehr dichten Umkehrosomemembranen X-20 und LFC-3 kann von einer Entfernung durch Größenausschluss ausgegangen werden. Zusätzlich treten Adsorption (bei der Membran X-20 etwa im selben Ausmaß wie bei den Membranen NF270 (NF) und GH (UF), bei der Membran LFC-3 im Ausmaß von circa 40% der Entfernung) und elektrostatische Abstoßung auf. Da der Rückhalt bei diesen beiden Membranen fast immer über 90% liegt können aus den gewonnenen Daten nur schwer genauere Abschätzungen getroffen werden.

Die **Adsorption** hat, aufgrund der kurzen Filtrationszeiten, einen unrealistisch hohen Anteil an der Gesamtentfernung, bzw. wird die Gesamtentfernung durch die Adsorption signifikant erhöht. Bei längerer Filtration bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Membran und Zulauf aus. Kimura et al. weisen in einer Veröffentlichung auf diesen Zustand hin (K. Kimura; 2003). Kiso et al. berichteten über einen Zusammenhang zwischen dem Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten und dem Rückhalt durch Adsorption. Dies konnte mit den durchgeführten

Versuchen nicht bestätigt werden. Der Einfluss der Rauigkeit der Membranen wurde aufgrund fehlender Messmöglichkeit nicht überprüft. Ein Vergleich mit den von Comerton et al. im Laborversuch ermittelten Werten zeigt vor allem für die Nanofiltrationsmembran NF270 große Abweichungen. Bei der Membran X-20 liegen die Werte der prozentuellen Adsorption im etwa selben Bereich. Zum Beispiel wurde für Bisphenol A eine mittlere Adsorption von 25,60 % (Comerton: 27,00), für Carbamazepin 27,71% (Comerton: 18,00), für Estriol 23,93 % (Comerton: 18,00%), für Estron 24,86 & (Comerton: 35,00 %) und für Sulfamethoxazol 27,07% (Comerton: 12,00 %) errechnet. Verglichen wurden dabei die Daten der Versuche mit Trinkwasser (Versuchsreihe A1, A2) und die Ergebnisse für Lake Ontario Water.

Den größten Einfluss auf den Rückhalt durch **elektrostatische Abstoßung** nehmen die pKA Werte der getesteten Stoffe und der pH-Wert des Zulaufs. Vor allem Abbildung 5.22 und Abbildung 5.23 weisen darauf hin, dass das Vorhandensein von Substanzen im dissoziiertem Zustand die Entfernungsleistung verbessert.

Man kann davon ausgehen, dass bei der Filtration mit den Umkehrosomosemembranen der Großteil der Stoffe durch den **Siebeffekt** entfernt wird. Bei der Nanofiltrationsmembran NF270 liegt der Anteil der Adsorption im selben Bereich wie bei der Ultrafiltrationsmembran GH. Das Zetapotential ist allerdings höher (GH: -108 mV / NF270: -87 mV). Daraus kann geschlossen werden, dass elektrostatische Abstoßung bei der Entfernung organischer Spurenstoffe mit der Membran NF270 (NF) wahrscheinlich eine geringere Rolle spielt als bei der Ultrafiltrationsmembran GH. Da die Entfernungsleistung viel höher liegt, ist daraus abzuleiten, dass organische Spurenstoffe auch durch sterische Hinderung entfernt werden.

6.3 Einfluss der Zulaufkomposition

Aus dem Vergleich der Entfernungsleistungen der verschiedenen Zulaufmedien lassen sich keine eindeutigen Erkenntnisse gewinnen. Da die Filtrationszeiten relativ kurz waren und die Membranen nach Beendigung der Versuche immer gut gespült wurden, dürfte der Einfluss des organischen Materials geringer sein als bei durchgehendem Betrieb. Betrachtet man den Rückhalt gegenüber organischem Material (DOC) und die dazugehörigen EEM Messungen, so wird ersichtlich, dass auch hier die Regel gilt, je dichter die Membran, desto höher die Entfernungsleistung. Trotzdem werden zur Entfernung von organischem Material vorwiegend Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen verwendet, da bei dichteren Membranen nach kürzester Zeit eine Verblockung auftreten würde. Der Einfluss von Ionen wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Es wurde vorwiegend mit Wiener Leitungswasser bzw. Abwasser gearbeitet das im Schnitt einen Härtegrad von 6 - 11 Grad deutsche Härte (Stadt Wien; 2017) aufweist.

Der **pH-Wert** hat, aufgrund elektrostatischer Abstoßung, einen sehr großen Einfluss auf den

Rückhalt gegenüber Spurenstoffen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurden Stoffe mit einem pKa Wert kleiner als der pH-Wert des Zulaufs besser entfernt als jene, deren pKa Wert über dem pH Wert des Zulaufs liegt. Da der pH Wert während der Versuche nur geringfügig verändert wurde, kann nicht zweifelsfrei beurteilt werden, ob eine Erhöhung die Entfernungsleistung weiter verbessert hätte.

Über den Einfluss der **Konzentration** der Spurenstoffe wurde in der Literatur nur wenig berichtet. Die Messergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Konzentration vom Stoff und der Membran abhängig ist. Bei der Ultrafiltrationsmembran GH zeigen vor allem Bisphenol A (BPA) und Estron (E1) eine Abnahme des Rückhalts mit sinkender Feedkonzentration. Eine Erklärung dafür ist, dass die freie Membranfläche, die für die Adsorption benötigt wird, abgenommen hat bzw. das Gleichgewicht zwischen adsorbierter Substanz und gelöster Substanz erreicht wurde. Bei der niedrigsten getesteten Konzentration ($100 \mu\text{g/l}$) kommt es bei beiden Stoffen zu höheren Konzentrationen im Permeat als im Feed, also zu einer Rücklösung der in den vorherigen Versuchen adsorbierten Stoffe. Bei Diclofenac (DCF) und Ibuprofen (IBP) ist ebenfalls ein leichtes Absinken des Rückhalts erkennbar. Der vorherrschende Entfernungsmechanismus bei diesen Stoffen ist die elektrostatische Abstoßung. Trotzdem wird bei Betrachtung der Massenbilanz ersichtlich, dass auch Adsorption auftritt, die bei sinkenden Zulaufkonzentrationen ebenfalls zu einer Rücklösung der Stoffe führt. Bei der Nanofiltrationsmembran NF270 lassen sich ähnliche Verläufe beobachten. Auch hier sind es vor allem die Stoffe Bisphenol A (BPA) und Estron (E1), bei denen der Rückhalt bei sinkender Feedkonzentration abnimmt.

Bei der Umkehrosmosemembran X-20 nimmt die Entfernung mit sinkender Feedkonzentration für Diuron (DIU), Bisphenol A (BPA), Estron (E1) und Diclofenac (DCF) leicht ab. Für Estriol (E3) dagegen kann eine Zunahme der Entfernung mit sinkender Feedkonzentration beobachtet werden.

Bei der LFC-3 lässt sich nur für Estriol (E3) ein starkes Absinken des Rückhalts mit sinkender Feedkonzentration beobachten. Die Massenbilanz bestätigt, dass dies mit einer Abnahme der Adsorption korreliert.

6.4 Einfluss der Betriebsparameter

Bei Variation von Druck und Recovery können keine signifikanten Unterschiede in der Entfernungsleistung der Membran beobachtet werden. Die von Madsen berichtete Verbesserung des Rückhalts wird nicht bestätigt. Da es sich bei dem Prüfstand um ein Testgerät handelt, ergeben sich auch sehr geringe Raten der Recovery.

Fouling ist bei konstantem Betriebsdruck vor allem in einem verringerten Permeatfluss erkennbar. Bei der Mikrofiltrationsmembran JX kommt es zur Bildung eines Filterkuchens. Wie und ob Fouling die Entfernung von organischen Spurenstoffen beeinflusst, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

6.5 Entfernung freier DNA

Die Porengröße der Mikrofiltrationsmembran liegt bei 300 nm. Da die DNA Fragmente zu einem großen Teil kleiner sind, werden geringere Entfernungsgraten als bei den dichteren Membranen erzielt. Daraus kann man auch schließen, dass diese Membran ungeeignet zur Abscheidung von freier DNA ist. Bei der Ultrafiltrationsmembran GH, der Nanofiltrationsmembran NF270 und der Umkehrosomosemembran X-20, die alle eine negative Ladung besitzen, spielt neben dem Größenausschluss als Entfernungsmechanismus auch die elektrostatische Abstoßung von Membran und negativ geladener freier DNA eine Rolle. Bei Betrachtung der Massenbilanz wird ersichtlich, dass wahrscheinlich auch die Adsorption einen Teil zur Entfernung freier bakterieller DNA beiträgt. Der Vergleich der Entfernungen und Massenverluste von gespiktem autoklaviertem Wasser und gespiktem Ablauf zeigt für die Membranen JX (MF), GH (UF) und NF270 (NF) höhere Massenverluste bei Filtration von gespiktem Ablauf. Das deutet auf eine verstärkte Adsorption an organischem Material hin. Erwartungsgemäß müsste damit auch die Entfernung steigen, die allerdings zumindest bei den Membranen GH und NF270 (beides Polyamidmembranen) geringfügig sinkt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die im Abwasser enthaltenen Ionen (vor allem Ca^{2+}) die Ladung der Membran verändern und somit die elektrostatische Abstoßung zwischen Membran und DNA verringern. Bei der Umkehrosomosemembran X-20 sind bei Filtration von Kläranlagenablauf sowohl die Massenverluste und auch die Entfernungsleistung niedriger als bei Filtration von gespiktem autoklaviertem Wasser. Die um circa 10% verringerte Entfernungsleistung ist möglicherweise auf eine Kombination aus geringerer Adsorption und elektrostatischer Abstoßung zurückzuführen.

6.6 Vergleich mit Literaturdaten

Die im Zuge dieser Arbeit gemessenen Entfernungsraten sind zum Teil um einiges höher als vergleichbare, in der Literatur berichtete Ergebnisse. Besonders die Rückhalte der Nanofiltrationsmembran NF270 liegen teilweise um ein zehnfaches höher als die von Comerton et al. ermittelten Werte. Dabei wurde allerdings eine Zulaufkonzentration im Bereich ng l^{-1} verwendet. Die Entfernungen von Carbamazepin und Ibuprofen stimmen gut mit den von Nghiem et al. (ähnliche Zulaufkonzentration $c = 750 \mu\text{g l}^{-1}$) berichteten Werten überein. Die Ergebnisse der X-20 Umkehrosmosemembran sind konsistent mit jenen aus der Literatur (A. Comerton; 2008)(L. Nghiem; 2007).

Mithilfe des von Bellona et al. erstellten Diagramms wurde ebenfalls versucht die entscheidenden Entfernungsmechanismen abzuschätzen und mit den im Rahmen dieser Diplomarbeit erlangten Schlussfolgerungen zu vergleichen. Eine Aufstellung ist in Tabelle 6.1 zu sehen. Durch diese Abschätzung, können die in dieser Arbeit für den Rückhalt bestimmenden Faktoren bestätigt werden.

Tabelle 6.1: Vergleich der ermittelten Entfernungsmechanismen aus dem von Bellona et al. (2004) ermittelten Diagramm und den Versuchsergebnisse

Membran	Stoffe	Mechanismus (Diagramm)			Mechanismus (Messdaten)		
		SEF	ESA	ADS	SEF	ESA	ADS
JX	SMX, DCF, IBP, BZF		++				+
	E3, E1, BPA			+			+
GH	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF		+++			++	+
	E3, E1, BPA			+			+
NF270	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF		+++	+		+++	+
	E3, E1, BPA		++	++	+	+	+
X-20 LFC-3	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF	+++		+	+++		+
	E3, E1, BPA	+++			+++		+

Hauptmechanismen: SEF... Siebeffekt / ESA... elektrostatische Abstoßung / ADS... Adsorption
 +... geringer Rückhalt / ++... mittlerer Rückhalt / +++... hoher Rückhalt

7 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Rückhalt von organischen Spurenstoffe und freier bakterieller DNA bei Filtration mit verschiedenen Membrantypen untersucht. Dafür wurden sechs Versuchsreihen (siehe Tabelle 7.1) mit dem Membranprüfstand "Memcell Classic"(osmo, Deutschland) durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Stoffeigenschaften (MW, log K_{OW} , Polarität) untersucht und die Ergebnisse der verschiedenen Zulaufmedien miteinander verglichen. Aus den gewonnenen Daten konnten die entscheidenden Entfernungsmechanismen identifiziert werden.

Tabelle 7.1: Übersicht über die, in den Versuchsreihen, untersuchten Faktoren und die dafür eingesetzten Membranen und Zulaufmedien

Versuchsreihe	Membranen					Untersuchte Faktoren
	MF	UF	NF	RO1	RO2	
A1	x	x	x	x	x	Einfluss von Druck & Recovery
A2		x	x	x	x	Einfluss der Zulaufkonzentration
B1	x	x	x			Rückhalt von NOM
B2	x	x	x			Einfluss von NOM
C	x	x	x	x		Einfluss der Abwassermatrix
D1	x	x	x	x		Rückhalt von freier bakterieller DNA
D2	x	x	x	x		Rückhalt von freier bakterieller DNA
Verwendete Membranen: MF = JX / UF = GH / NF = NF270 / RO1 = X-20 / RO2 = LFC-3						
Verwendete Zulaufmedien: A1/A2: Leitungswasser + Spurenstoffe, B1: Leitungswasser + Huminsäure, B2: Leitungswasser + Huminsäure + Spurenstoffe, C: Ablauf KA + Spurenstoffe, D1: autoklaviertes Wasser + freie bakterielle DNA, D2: Ablauf KA + freie bakterielle DNA						

Umkehrosomemembranen (X-20 und LFC-3) zeigten den höchsten Rückhalt von organischen Spurenstoffen (>90%) und sind zum Einsatz in der weitergehenden Abwasserreinigung zu empfehlen. Auch die getestete Nanofiltrationsmembran (NF270) zeigte gute Entfernungsleistungen von bis zu 90%. Allerdings konnten die Stoffe Diuron und Bisphenol A nur zu 60% entfernt werden. Die Ultrafiltrationsmembran (GH) und die Mikrofiltrationsmembran (JX) sind zur Entfernung von organischen Spurenstoffen nicht geeignet.

Bezüglich des Einflusses der Stoffeigenschaften zeichnet sich bei der Nanofiltrationsmembran (NF270) eine Tendenz ab, Stoffe mit einem höheren Molekulargewicht besser zu entfernen. Bei der Mikrofiltrationsmembran (JX) ergab sich eine nur undeutlich erkennbare Korrelation zwischen dem Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten und der Entfernung. Ein Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Entfernung konnte nicht nachgewiesen werden. Den größten

Einfluss auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen hat der pKa Wert eines Stoffes. Substanzen die einen pKa Wert besitzen, der kleiner ist als der pH-Wert des Zulaufs, liegen in deprotonierter Form vor. Dadurch wird die elektrostatische Abstoßung zwischen Substanz und in den meisten Fällen negativ geladener Membran begünstigt.

Der Einfluss der Konzentration ist abhängig von Membran und Stoff. Für einige Stoffe wurde eine signifikante Abnahme der Entfernungsleistung mit sinkender Konzentration im Zulauf beobachtet, für andere blieb der Rückhalt konstant. Der Vergleich der Entfernungsleistungen bei unterschiedlichem Zulaufmedium lies keine eindeutigen Schlussfolgerungen zu. Auch der Einfluss der DOC Konzentration des Zulaufs konnte aus den erhaltenen Daten nicht ermittelt werden. Für die Entfernung des organischen Material (DOC) gilt: je dichter die Membran, desto größer ist der Rückhalt.

Der Einfluss von Fouling konnte nicht untersucht werden, da bei den Versuchen kein Fouling auftrat. Nur bei der Mikrofiltrationsmembran JX kam es zur Ausbildung eines Filterkuchens. Eine signifikante Veränderung des Rückhalts konnte nicht festgestellt werden. Eine Variation von Druck und Recovery hatte keinen Einfluss auf die Entfernungsleistung der Membranen.

Anhand der Versuchsergebnisse konnten folgende Entfernungsmechanismen für die untersuchten Substanzen und Membranen festgelegt werden (siehe Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Übersicht über die identifizierten Entfernungsmechanismen

Membran	Stoffe	Entfernungsmechanismus
JX	SMX, DCF, IBP, BZF	geringer Rückhalt durch Adsorption
	E3, E1, BPA	geringer Rückhalt durch Adsorption
GH	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF	mittlerer Rückhalt durch Adsorption und elektrostatische Abstoßung
	E3, E1, BPA	geringer Rückhalt durch Adsorption
NF270	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF	hoher Rückhalt durch elektrostatische Abstoßung
	E3, E1, BPA	mittlerer Rückhalt durch sterische Hinderung und Adsorption
X20 LFC3	SMX, CBZ, DCF, IBP, BZF	hoher Rückhalt durch sterische Hinderung / elektrostatische Abstoßung / Adsorption
	E3, E1, BPA	hoher Rückhalt durch sterische Hinderung

Freie bakterielle DNA konnte bereits mit der Ultrafiltrationsmembran (GH) zu mehr als 90% entfernt werden. Geringe Unterschiede in der Entfernung zwischen autoklaviertem Wasser und Kläranlagenablauf zeigten sich für die Umkehrosomemembran X-20.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Entfernung von Spurenstoffen durch

Membranen sehr gute Ergebnisse (Entfernungen $> 90\%$) liefert. Problematische Aspekte dieser Technik, wie der hohe Energieverbrauch und die Reinigung der Membranen, wurden in dieser Arbeit nicht behandelt und sollten weitergehend untersucht werden. Da besonders für den Betrieb von Umkehrosmose und Nanofiltration hohe Drücke notwendig sind, ist ein Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung schwer vorstellbar. Allerdings bietet die Membrantechnik, besonders im industriellen Bereich, gute Möglichkeiten, spezifische Stoffe, durch gezielte Membranwahl aus dem Abwasser zu entfernen. Im Anbetracht immer strenger werdender Umweltnormen ist eine weitere Erforschung des Membranverfahrens auf jeden Fall sinnvoll und zu empfehlen.

Literatur

- A. Comerton, R. Andrews, D. B. C. H. (2008). The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties, *Journal of Membrane Science* .
- A. Comerton, R. Andrews, D. B. P. Y. (2007). Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds, *Journal of Membrane Science* .
- A. Heintz (2017). *Thermodynamik der Mischungen*, Springer.
- A. Juradoa, P. Gago-Ferrero, E. V.-S. J. C. E. P. M. D.-C. D. B. (2014). Urban groundwater contamination by residues of UV filters, *Journal of Hazardous Materials* .
- A. Škodová (2016). In situ calibration of three passive samplers for the monitoring of steroid hormones in wastewater, *talanta* .
- C. Bellona, J. Drewes, P. X. G. A. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment- A literature review, *Water Research* .
- C. Bouki, D. Venieri, E. D. (2013). Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* .
- C. Hartmann (2016). Arzneimittelrückstände in der Umwelt, *Technical report*, Umweltbundesamt.
- C. Maffeo, J. Yoo, J. C. D. W. B. L. A. A. (2014). Close encounters with DNA, *Journal of Physics-Condensed Matter* .
- D. Dominguez, V. Diggelmann, S. B. (2016). *Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasseranlagen*, Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- E. Drazevic, K. Kosutica, S. F. V. D. (2011). Removal of pesticides from the water and their adsorption on the reverse osmosis membranes of defined porous structure, *Desalination and Water Treatment* .
- G. Windhofer, M. Clara, M. Z. (2006). Prioritäre Stoffe- Emmissionen aus kommunalen Kläranlagen, *Technical report*, Umweltbundesamt.
- H. T. Madsen (2014). *Membrane Filtration in Water Treatment e Removal of Micropollutants*, Elsevier.
- I. Michael, L. Rizzo, C. M. C. M. C. M. T. S. C. D.-D. F.-K. (2012). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Research* .
-

- K. Ballach (2015). *Grundlagen einer großtechnischen Bemessung zur Entfernung von Spurenstoffen mittels granulierter Aktivkohle*, Master's thesis, TU Wien.
- K. Kimura, G. Amy, J. Y. W. (2003). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *Journal of Membrane Sciences* .
- K. Kimura, S. Toshimaa, G. A. Y. W. (2004). Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *Journal of Membrane Science* .
- K. Kümmerer (2009). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I, *Chemosphere* .
- K. Plakas, A. K. (2012). Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review, *Desalination* .
- L. Nghiem, S. (2007). Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology* .
- L. Rizzo, C. Manaia, C. M. T. S. C. D. M. P. I. M.-D. F.-K. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review, *Science of the Total Environment* .
- M. Bodzek (2015). Membrane technologies for the removal of micropollutants in water treatment, *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* .
- M. Clara (2003). *Das Verhalten organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung*, PhD thesis, TU Wien.
- M. Riquelme Breazeal, J. Novak, P. V. A. P. (2012). Effect of wastewater colloids on membrane removal of antibiotic resistance genes, *Water Research* .
- M. Schlumpf, P. Schmid, S. D. M. C. K. M. M. H. M. G.-I. H.-S. R. R. C. O. F. E. S. H. J. W. W. W. L. (2004). Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters-an update, *Toxicology* .
- M. Taheran, S. Brar, M. V. R. S. T. Z. J. V. (2016). Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters, *Science of Total Environment* .
-

- M. Tres, H. Ferraz, R. D. M. D. L. J. O. (2010). Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation, *ournal of Membrane Science* .
- Ministerium für ein lebenswertes Österreich (2008). Richtlinien betreffend Oberflächenwasserqualität.
URL: https://www.bmlfuw.gv.at/wasser/wasser-eu-international/eu_wasserrecht/OFG-Qualitaet-RL.html
- M.M.D. Sierra, M. Giovanela, E. P. E. S.-S. (2005). Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques, *Chemosphere* .
- P. Xu, J. Drewes, T. K. C. B.-G. A. (2006). Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications, *Journal of Membrane Science* .
- R. Bowen, X. C. (1998). Electrokinetic effects in membrane pores and the determination of zeta-potential Electrokinetic effects in membrane pores and the determination of zeta-potential, *Journal of Membrane Science* .
- S. Chen, J. Taylor, L. M. C. N. (2004). Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes, *Desalination* .
- S. Ganiyu, E. van Hullebusch, M. C. G. E. M. O. (2015). Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review, *Seperation and Purification Technology* .
- S. Sadr, D. S. (2015). *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Elsevier.
- S. Snyder, S. Adham, A. R. F. C. J. D. J. O. E. W.-Y. Y. S. S. A. A. M. R. F. S. C. J. D. J. O. E. C. W. Y. Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* .
- Schweizerische Eidgenossenschaft (2016). Revision der Gewässerschutzverordnung.
URL: <https://www.admin.ch/gov/de/start/dokumentation/medienmitteilungen.msg-id-59323.html>
- Stadt Wien (2017). Wiener Wasser.
URL: <https://www.wien.gv.at/wienwasser/qualitaet/haerte.html>
- T. Engel, H. F. (2007). Verteilungskoeffizient.
URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-22-00627>
- T. Melin (2007). *Membranverfahren*, Springer.
-

-
- V. Yangali-Quintanilla, A. Sadmani, M. M. M. K. G. A. (2009). A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes, *Water Research* .
- V.K. Sharma, N. Johnson, L. C. T. M. H. K. (2015). A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes, *Chemosphere* .
- X. Wei, Z. Wang, F. F. J. S. W. (2010). Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning, *Desalination* .
- Y. Kiso, Y. Nishimura, T. K. K. N. (1999). Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes, *Jornal of Membrane Science* .
- Y. Luo, W. Guo, H. H. N. L. N. F. H. J. Z. S. L. X. W. (2013). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* .
- Y. Mo, K. Xiao, P. L. X. H. (2015). Effect of nanofiltration membrane surface fouling on organic micro-pollutants rejection: The roles of aqueous transport and solid transport, *Desalination* .
-

Appendix

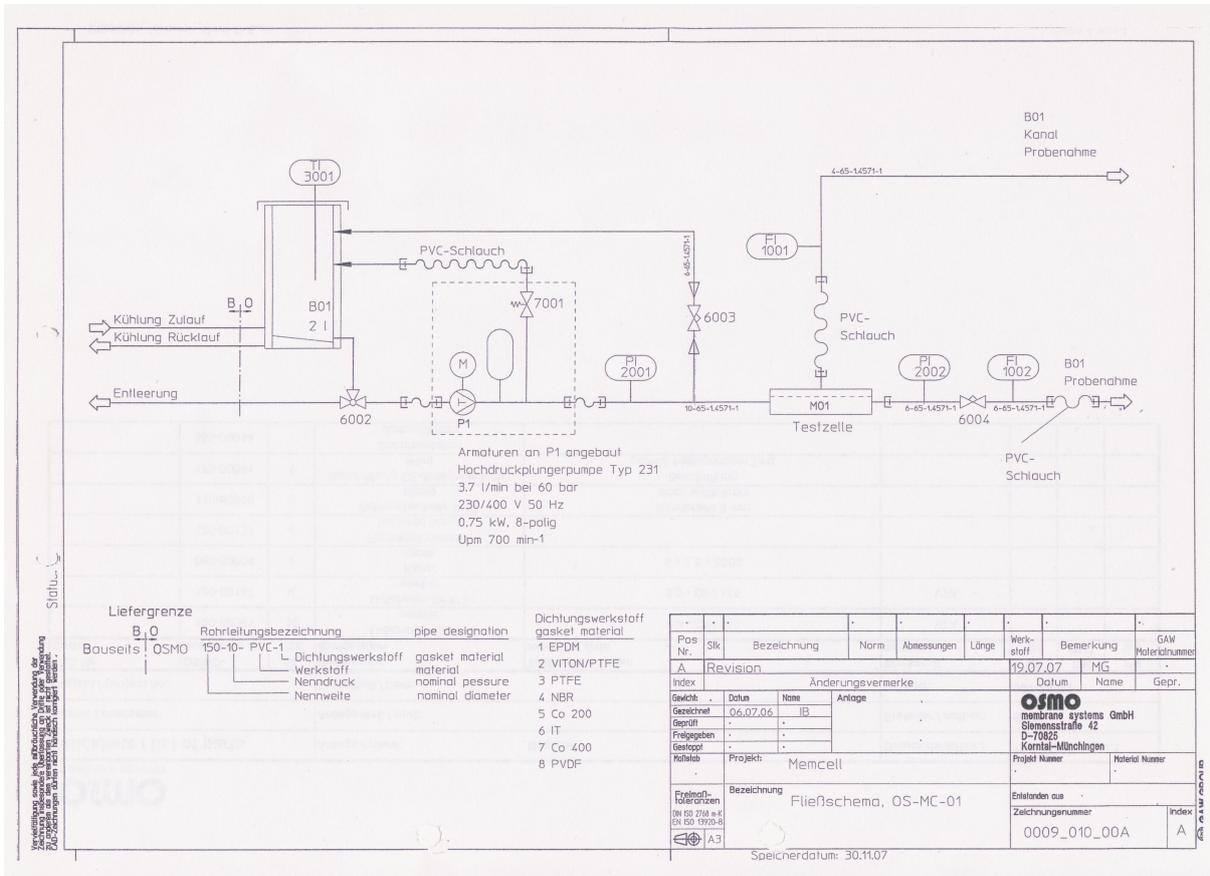


Abbildung 8.1: R&I Schema des Membranprüfstand „Memcell Classic“

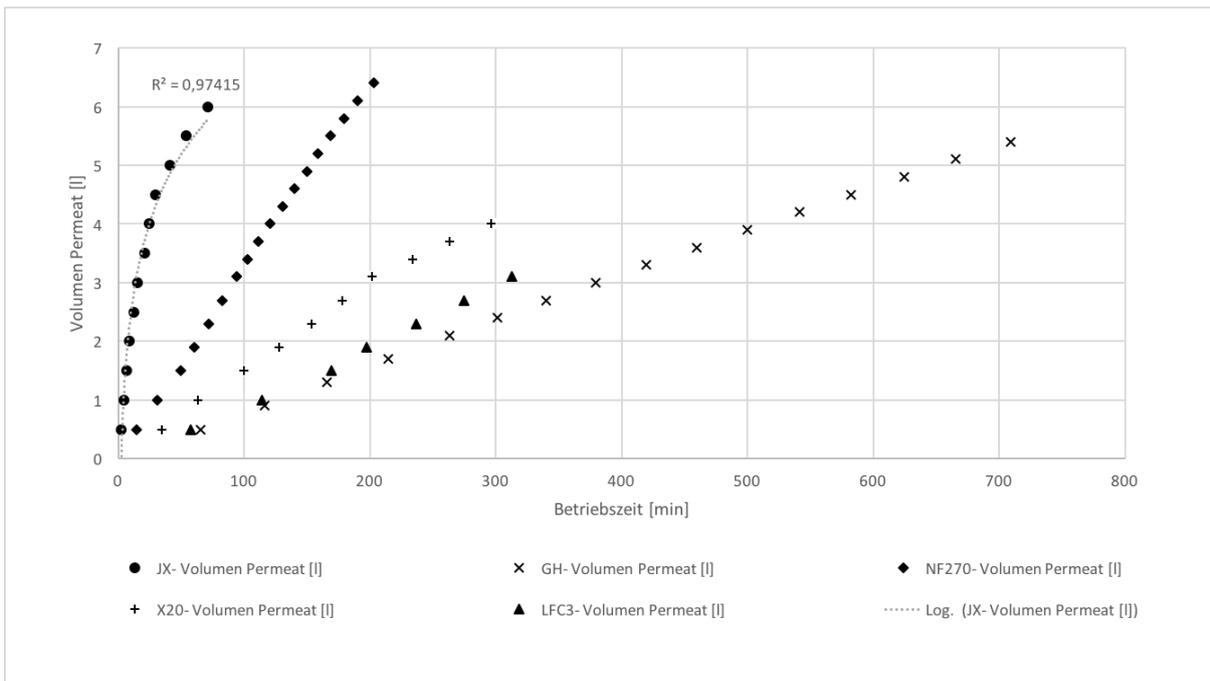


Abbildung 8.2: Gesammeltes Volumen des Permeats in Abhängigkeit der Zeit

Zu Abbildung 4.2:		
Konzentration Huminsäure [mg/l]	DOC [mg/l]	SAK 254 [1/m]
DW	0	0,03
0,4		1,8
1	0,6	3,13
2	0,98	6,46
4	2,3	12,69
4	2,2	13,01
10	4,6	33,55
14	7,2	53,66
40	16,6	127,49

Zu Abbildung 5.1-5.3:					
Mittlere Entfernungen [%]					
Anzahl der Versuche:	1	4	4	4	4
SD:	0,00	7,93	3,22	3,79	3,03
Versuchsreihe:	A1	A2	A2	A2	A2
Membran:	JX	GH	NF270	X-20	LFC-3
SMX	25,46	71,90	95,04	97,76	99,12
CBZ	25,94	18,55	90,93	95,73	98,78
DIU	30,42	6,70	61,07	94,54	98,71
BPA	32,51	-2,49	53,09	92,72	96,51
BZF	29,16	72,91	97,33	97,12	98,80
E1	55,41	1,98	78,28	93,81	98,76
E3	38,48	12,83	83,36	94,51	73,80
EE2	64,71		99,11		
DCF	27,04	58,14	95,96	94,84	96,45
IBP	22,87	69,23	95,83	97,09	98,90

Zu Abbildung 5.4.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	1	4	3
SD:	0	15,61	13,49
Versuchsreihe:	A1	B2	C
	LW	LW + HS	LW
SMX	25,46	15,70	16,33
CBZ	25,94	29,24	18,01
DIU	30,42	27,18	16,58
BPA	32,51	47,69	24,71
BZF	29,16	25,60	16,86

E1	55,41	70,07	70,33
Zu Abbildung 5.4.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	1	4	3
SD:	0	15,61	13,49
Versuchsreihe:	A1	B2	C
	LW	LW + HS	LW
E3	38,48	41,58	32,17
EE2	64,71	47,35	
DCF	27,04	31,45	20,11
IBP	22,87	30,13	15,95

Zu Abbildung 5.5.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	4	4	3
SD:	7,93	8,38	10,39
Versuchsreihe:	A2	B2	C
	LW	LW + HS	LW
SMX	71,90	70,78	75,35
CBZ	18,55	14,10	18,57
DIU	6,70	14,28	34,28
BPA	-2,49	27,59	16,01
BZF	72,91	76,74	72,39
E1	1,98	36,30	46,56
E3	12,83	41,83	10,46
EE2			
DCF	58,14	65,93	63,53
IBP	69,23	72,99	71,79

Zu Abbildung 5.6.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	4	4	3
SD:	3,22	4,49	8,88
Versuchsreihe:	A2	B2	C
	LW	LW + HS	LW
SMX	95,04	95,08	94,93
CBZ	90,93	89,42	90,02
DIU	61,07	46,42	70,90
BPA	53,09	70,22	57,99
BZF	97,33	97,39	92,33

Zu Abbildung 5.6.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	4	4	3
SD:	3,22	4,49	8,88
Versuchsreihe:	A2	B2	C
	LW	LW + HS	LW
E1	78,28	88,27	80,05
E3	83,36	80,85	74,48
EE2	99,11		
DCF	95,96	96,95	94,76
IBP	95,83	95,79	93,16

Zu Abbildung 5.7.:			
Mittlere Entfernungen [%]			
Anzahl der Versuche:	4		3
SD:	3,79		2,85
Versuchsreihe:	A2		C
	LW	LW + HS	LW
SMX	97,76		94,43
CBZ	95,73		94,19
DIU	94,54		93,71
BPA	92,72		90,40
BZF	97,12		95,79
E1	93,81		91,22
E3	94,51		92,93
EE2			
DCF	94,84		97,75
IBP	97,09		96,37

Zu Abbildung 5.8.:				
	c_F [$\mu\text{g/l}$]	c_P [$\mu\text{g/l}$]	Entfernung [%]	SD
SMX-A2.1	1020	279	71,70	2,02
SMX-A2.2	551	151	72,09	2,44
SMX-A2.3	102	28	71,70	2,02
SMX-A2.4	55	15	72,09	2,44
CBZ-A2.1	896	716	18,47	2,76
CBZ-A2.2	540	430	18,63	9,26
CBZ-A2.3	90	72	18,47	2,76
CBZ-A2.4	54	43	18,63	9,26
DIU-A2.1	955,60	830,67	8,05	1,44

Zu Abbildung 5.8.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
DIU-A2.2	489,80	457,33	5,35	4,25
DIU-A2.3	95,60	82,67	8,05	1,44
DIU-A2.4	49,20	45,67	5,35	4,25
BPA-A2.1	791	688	7,6	13,1
BPA-A2.2	369	317	15,7	8,1
BPA-A2.3	191	184	-2,6	18,4
BPA-A2.4	85	102	-30,6	23,8
BZF-A2.1	1030	277	72,13	0,68
BZF-A2.2	607	176	71,33	2,53
BZF-A2.3	252	57	76,68	2,64
BZF-A2.4	106	28	71,49	2,74
E1-A2.1	834,20	583,33	26,35	21,16
E1-A2.2	408,20	358,00	13,73	8,95
E1-A2.3	193,80	173,00	9,21	13,52
E1-A2.4	93,00	124,00	-41,38	16,11
E3-A2.1	584,20	451,67	16,36	9,69
E3-A2.2	289,80	272,67	0,10	14,07
E3-A2.3	162,80	121,33	22,89	19,59
E3-A2.4	87,60	85,67	11,98	25,64
DCF-A2.1	982,20	373,33	60,86	1,49
DCF-A2.2	537,20	221,33	59,31	2,45
DCF-A2.3	252,00	98,33	60,14	3,86
DCF-A2.4	109,00	49,00	52,23	4,69
IBP-A2.1	949,00	266,00	71,00	1,18
IBP-A2.2	511,00	147,67	71,33	1,33
IBP-A2.3	175,40	51,00	70,43	2,25
IBP-A2.4	80,00	27,00	64,17	2,23

Zu Abbildung 5.9.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
SMX-A21	910	43	95,05	0,99
SMX-A22	556	31	94,38	0,46
SMX-A23	189	9	95,24	0,45
SMX-A24	86	4	95,49	0,60
CBZ-A21	818	74	90,61	1,08
CBZ-A22	594	50	91,49	0,23
CBZ-A23	310	29	91,06	0,50
CBZ-A24	161	16	90,57	2,57
DIU-A21	1046,20	417,00	58,36	2,22
DIU-A22	676,75	265,33	59,82	3,04

Zu Abbildung 5.9.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
DIU-A23	259,40	115,00	64,87	1,12
DIU-A24	152,60	59,33	61,22	6,56
BPA-A21	603	203	63,6	2,3
BPA-A22	286	127	56,5	4,9
BPA-A23	178	80	55,6	3,1
BPA-A24	85	52	36,6	6,5
BZF-A21	671	10	98,35	0,59
BZF-A22	326	6	98,17	0,16
BZF-A23	201	7	96,41	0,91
BZF-A24	98	3	96,41	0,79
E1-A21	755,00	83,33	88,27	0,84
E1-A22	399,50	67,67	82,82	1,14
E1-A23	192,40	45,67	75,76	4,59
E1-A24	97,00	31,67	66,28	4,27
E3-A21	540,40	68,67	86,74	1,30
E3-A22	296,00	64,67	79,21	0,67
E3-A23	141,20	16,67	86,66	12,74
E3-A24	70,00	12,67	80,84	17,62
EE2-A21	716,00	7,33	98,83	1,48
EE2-A22	244,75	19,33	99,40	0,13
EE2-A23				
EE2-A24				
DCF-A21	782,00	21,67	97,07	0,80
DCF-A22	400,50	15,67	96,07	0,34
DCF-A23	187,60	8,00	95,70	1,46
DCF-A24	91,20	4,33	94,99	2,01
IBP-A21	708,40	20,67	96,89	0,70
IBP-A22	387,75	12,00	96,85	0,46
IBP-A23	191,00	10,00	94,66	0,90
IBP-A24	94,60	4,67	94,91	0,20

Zu Abbildung 5.10.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
SMX-A21	702	8	98,83	0,08
SMX-A22	459	4	99,19	0,16
SMX-A23	283	13	95,34	0,65
SMX-A24	156	4	97,68	0,83
CBZ-A21	705	16	97,64	0,24
CBZ-A22	498	10	98,07	0,49
CBZ-A23	296	23	91,97	2,29

Zu Abbildung 5.10.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
CBZ-A24	174	8	95,22	1,26
DIU-A21	768,00	20,67	97,28	0,41
DIU-A22	503,80	13,33	97,33	0,59
DIU-A23	252,20	21,33	91,56	7,98
DIU-A24	148,80	12,00	91,99	1,58
BPA-A21	631	13	98,0	1,2
BPA-A22	586	11	98,1	1,0
BPA-A23	256	30	87,7	1,5
BPA-A24	128	16	87,1	3,5
BZF-A21	1012	7	99,32	0,10
BZF-A22	521	4	99,11	0,27
BZF-A23	226	14	93,50	2,71
BZF-A24	120	4	96,54	1,19
E1-A21	948,20	35,67	96,31	1,20
E1-A22	496,00	10,33	97,85	1,62
E1-A23	231,20	22,67	89,88	2,24
E1-A24	127,60	11,33	91,21	2,00
E3-A21	581,00	83,33	85,35	13,05
E3-A22	382,20	25,00	92,69	12,67
E3-A23	625,00	0,00	100,00	0,00
E3-A24	315,00	0,00	100,00	0,00
DCF-A21	940,00	12,33	98,66	0,19
DCF-A22	471,00	9,67	97,95	0,42
DCF-A23	208,60	19,00	90,55	3,87
DCF-A24	112,40	8,67	92,19	1,43
IBP-A21	706,60	5,67	99,17	0,17
IBP-A22	377,00	3,67	99,03	0,28
IBP-A23	169,20	10,33	93,81	2,38
IBP-A24	93,20	3,33	96,34	1,20

Zu Abbildung 5.11.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
SMX-A21	1026	10	98,99	0,69
SMX-A22	542	9	98,38	0,28
SMX-A23	289	3	99,10	0,08
SMX-A24	137	0	100,00	0,00
CBZ-A21	850	9	98,87	0,71
CBZ-A22	474	8	98,19	0,41
CBZ-A23	294	4	98,76	0,43
CBZ-A24	138	1	99,31	0,30

Zu Abbildung 5.11.:				
	c_F [µg/l]	c_P[µg/l]	Entfernung [%]	SD
DIU-A21	979,60	15,67	98,41	0,30
DIU-A22	463,80	6,33	98,57	0,17
DIU-A23	264,00	4,00	98,50	0,96
DIU-A24	127,00	0,67	99,34	0,37
BPA-A21	1015	24	97,6	1,4
BPA-A22	526	12	97,8	1,1
BPA-A23	239	13	94,6	3,0
BPA-A24	94	4	96,1	2,7
BZF-A21	849	8	99,06	0,57
BZF-A22	477	8	98,20	0,21
BZF-A23	223	2	98,90	0,27
BZF-A24	98	1	99,06	0,33
E1-A21	968,60	23,00	97,51	1,49
E1-A22	525,00	4,00	99,16	0,61
E1-A23	231,20	3,67	98,48	1,32
E1-A24	92,40	0,00	99,90	0,17
E3-A21	749,80	74,33	89,51	3,31
E3-A22	407,00	48,67	86,93	4,28
E3-A23	205,20	50,67	73,68	4,49
E3-A24	107,40	52,67	45,07	7,74
DCF-A21	802,00	12,67	98,40	0,25
DCF-A22	437,60	10,33	97,56	0,30
DCF-A23	225,60	8,67	95,77	1,10
DCF-A24	101,80	6,00	94,08	0,96
IBP-A21	713,40	6,00	99,16	0,45
IBP-A22	393,00	7,00	98,11	0,30
IBP-A23	193,60	2,00	98,90	0,02
IBP-A24	84,20	0,33	99,43	0,63

Zu Abbildung 5.21.:					
	pKA	A1.1	B2.1	B2.2	c.1
EE2	3,38	64,71	63,87	24,86	
BZF	3,44	29,16	31,23	15,64	20,13
IBP	4,30	22,87	29,15	29,29	19,77
DCF	4,51	27,04	31,21	30,11	23,24
SMZ	5,70	25,46	14,25	19,41	32,77
CBZ	7,00	25,94	21,05	25,17	24,80
BPA	10,30	32,51	35,24	51,42	23,67
E1	10,30	55,41	69,16	76,23	72,79
E3	10,40	38,48	49,00	5,38	13,83

Zu Abbildung 5.22.:					
	pKA	A1.1	B2.1	B2.2	C.3
EE2	3,38	64,31			
BZF	3,44	84,66	80,00		76,37
IBP	4,30	74,54	76,74		74,18
DCF	4,51	68,35	69,97		66,17
SMZ	5,70	72,05	68,12		74,91
CBZ	7,00	21,82	7,33		27,95
BPA	10,30	10,47	37,34		17,57
E1	10,30	43,47	57,16		47,97
E3	10,40	27,77	55,06		30,73

Zu Abbildung 5.23.:					
	pKA	A1.1	B2.1	B2.2	C.1
EE2	3,38	99,04			92,17
BZF	3,44	98,68	97,64		71,86
IBP	4,30	97,46	96,55		68,17
DCF	4,51	98,40	97,64		98,40
SMZ	5,70	96,33	95,58		95,76
CBZ	7,00	95,24	91,35		90,78
BPA	10,30	79,78	79,59		85,37
E1	10,30	88,21	94,68		
E3	10,40	87,54	92,59		97,73

Zu Abbildung 5.24.:			
Mittlere Entfernung [%]			
	A1.1	A1.2	A1.3
SMX	96,33	95,47	96,28
CBZ	95,24	94,98	92,24
DIU	77,60	83,89	72,52
BPA	77,60	83,89	72,52
BZF	79,78	79,32	74,15
E1	88,21	91,61	88,21
E3	87,54	88,06	80,82
EE2	99,04	98,48	96,43
DCF	98,40	97,80	97,52
IBP	97,46	96,90	96,90

Zu Abbildung 5.26.:												
	DIU			BPA			E1			E3		
	A-DIU	B-DIU	C-DIU	A-BPA	B-BPA	C-BPA	A-E1	B-E1	C-E1	A-E3	B-E3	C-E3
n	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00
SD	0,00	0,00	8,23	0,00	0,00	3,95	0,00	0,00	1,16	0,00	0,00	24,66
Entfernung	30,42	61,71	29,27	32,51	51,42	26,47	55,41	76,23	71,97	38,48	5,38	31,26
Permeat	69,58	38,29	70,73	67,49	48,58	73,53	44,59	23,77	28,03	61,52	94,62	68,74
Retentat	10,69	30,48	9,84	5,39	17,51	0,00	16,39	34,87	28,35	0,00	5,38	5,11
Adsorption	19,73	31,23	19,43	27,12	33,91	26,47	39,02	41,36	43,62	38,48	-39,58	26,16

Zu Abbildung 5.27.:												
	DIU			BPA			E1			E3		
	A-DIU	B-DIU	C-DIU	A-BPA	B-BPA	C-BPA	A-E1	B-E1	C-E1	A-E3	B-E3	C-E3
n	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	2,00
SD	0,00	0,00	2,20	0,00	0,00	6,88	0,00	0,00	2,96	0,00	0,00	36,17
Entfernung	24,86	27,39	43,01	10,47	21,02	22,43	43,47	37,28	50,06	27,77	33,37	5,15
Permeat	75,14	72,61	56,99	89,53	78,98	77,57	56,53	62,72	49,94	72,23	66,63	94,85
Retentat	3,24	10,52	27,62	0,00	2,40	0,00	9,24	8,30	29,55	0,00	0,00	0,00
Adsorption	21,62	16,87	15,38	10,47	18,62	22,43	34,23	28,98	20,51	27,77	33,37	5,15

Zu Abbildung 5.28.:												
	DIU			BPA			E1			E3		
	A-DIU	B-DIU	C-DIU	A-BPA	B-BPA	C-BPA	A-E1	B-E1	C-E1	A-E3	B-E3	C-E3
n	3,00	1,00	2,00	3,00	1,00	2,00	3,00	1,00	2,00	3,00	1,00	2,00
SD	0,11	0,00	2,91	0,18	0,00	17,56	0,13	0,00	20,48	0,20	0,00	22,34
Entfernung	98,73	36,23	73,92	98,96	62,07	55,75	98,91	90,02	76,30	97,99	78,68	69,58
Permeat	1,27	63,77	26,08	1,04	37,93	44,25	1,09	9,98	23,70	2,01	21,32	30,42
Retentat	76,22	2,00	48,75	83,97	24,90	43,12	83,51	51,95	23,84	87,95	48,52	69,58
Adsorption	22,51	34,23	25,16	14,99	37,17	12,64	15,40	38,07	52,46	10,04	30,16	-41,98

Zu Abbildung 5.29.:									
	DIU		BPA		E1		E3		
	A-DIU	C-DIU	A-BPA	C-BPA	A-E1	C-E1	A-E3	C-E3	
n	3,00	2,00	3,00	2,00	3,00	2,00	3,00	2,00	
SD	5,70	1,31	3,13	3,84	1,96	1,33	4,04	4,18	
Entfernung	78,00	94,85	77,75	91,74	89,34	92,01	85,47	90,60	
Permeat	22,00	5,15	22,25	8,26	10,66	7,99	14,53	9,40	
Retentat	68,13	73,82	62,57	57,39	75,69	50,87	70,50	65,75	
Adsorption	9,87	21,03	15,18	34,35	13,66	41,14	14,97	24,85	

Zu Abbildung 5.30.:				
	DIU	BPA	E1	E2
	A-DIU	A-BPA	A-E1	A-E3
n	3,00	3,00	3,00	3,00
SD	0,53	0,15	0,28	0,48
Entfernung	97,61	98,13	98,01	96,84
Permeat	2,39	1,87	1,99	3,16
Retentat	52,75	56,24	58,50	56,06
Adsorption	44,86	41,89	39,51	40,78

Zu Abbildung 5.31.:				
	RO1	NF	UF	MF
Entfernung [%]	98,52	98,39	98,26	25,73
Permeat [%]	1,48	1,61	1,74	74,27
Retentat [%]	77,65	70,83	78,21	21,09
Adsorption [%]	20,87	27,56	20,05	4,65

Zu Abbildung 5.32.:				
	RO1	NF	UF	MF
Entfernung [%]	87,59	96,37	95,77	48,59
Permeat [%]	12,41	3,63	4,23	51,41
Retentat [%]	72,18	58,15	61,85	7,97
Adsorption [%]	15,42	38,22	33,92	40,62