

# DBU–Abschlussbericht zum 30.04.2021

## Teil UNISENSOR

---

Aktenzeichen                      AZ 33269/02 – 21/2

Projekttitlel                      Online-Erfassung von Spurenstoffen im Ablauf von Klärwerken und  
Regelung entsprechender Schadstoff-Eliminierungsprozesse für die  
vierte Reinigungsstufe mit dem System WATERTRACE  
(2. Phase)

Projektbeteiligte:

UNISENSOR Sensorsysteme GmbH

Prof. Dr. Gunther Krieg (Projektleiter), Oliver Kiesecker (Serviceleitung),  
Talha Atiye (Entwicklung/Applikation) ab 17.01.2020, Emil Grund  
(Applikation/Online- und Vor-Ort-System-Betreuung), Manfred Marschall  
(Versuchstechnik), Marc Vollmer (Entwicklung), Wilfried Maier  
(Entwicklung/Applikation/Labor)

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Dr. Oliver Happel (Projektleiter), Frieder Junginger (Entwicklung), Dominic  
Armbruster (organische Analytik), Jan-Hendrik Knoop (Hilfswissenschaftler)

Hochschule Karlsruhe - Technik und Wirtschaft

Prof. Dr. Jan Hoinkis (Projektleiter), Talha Atiye (Entwicklung/Applikation) bis  
16.01.2020

## Inhalt

Zusammenfassung .....	4
Unser Dank.....	5
<b>1 Messprinzip .....</b>	<b>6</b>
1.1 Begründung der Alleinstellungsmerkmale von WATERTRACE gegenüber SAK.....	10
<b>2 Online-Bestimmung der Spurenstoff-Konzentration durch Spektren- Integration .....</b>	<b>20</b>
2.1 Online-Bestimmung der Einzelstoff-Konzentrationen .....	22
2.2 Online-Technologie-Methode für Einzel-Spurenstoff-Anreicherungen und Einzel-Spurenstoff- Trennungen .....	23
<b>3 Pulveraktivkohle (PAK)-Einsparung .....</b>	<b>26</b>
3.1 PAK-Einsparung bei Regenfällen.....	26
3.2 Erwartete Anlagen- und Betriebskosten, ROI (= Return of Investment) insbesondere durch PAK-/Energieeinsparung.....	28
<b>4 Derzeit aktive WATERTRACE-Installationen.....</b>	<b>29</b>
<b>5 Online-Einzelstoffmessungen in Klärwasser unter Einsatz des Gradienten- Verfahrens .....</b>	<b>32</b>
Derzeitiger Stand des Einzelkomponenten Spurenstoff Analysators.....	32
<b>6 DISKUSSION.....</b>	<b>37</b>
<b>7 Monitoring des Abwassers mit Laboranalytik (AP 7) .....</b>	<b>39</b>
7.1 Chlorid und Sulfat .....	39
7.2 Elektrische Leitfähigkeit.....	40
7.3 Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK) .....	40
7.4 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) .....	41
7.5 Nitrat.....	41
<b>8 Wiederfindungsexperimente mit dotierter Abwassermatrix.....</b>	<b>45</b>
<b>9 Laboranalysen zum Ereignis aus dem Juli 2019 .....</b>	<b>47</b>
9.1 UV-VIS-Spektren .....	47
9.2 LC-DAD-Analytik.....	48
9.3 Analytik von Einzelstoffen der KomS-Liste .....	49
9.4 Non-Target-Analytik per LC-ESI-TOF.....	50
<b>10 Diclofenac und sein Ringschluss-Reaktionsprodukt.....</b>	<b>55</b>

11	Entwicklung einer Online-SPE-Methode mit Lösemittel-Gradient .....	57
11.1	Variation des SPE-Materials .....	60
11.2	Beispielhafte Entmischung einer 4er-Modelllösung .....	63
12	SPE-Anreicherung kombiniert mit der Elution über einen Temperaturgradienten.....	65

## Zusammenfassung

Die Geschäftsführung der UNISENSOR GmbH hat nach einer kurzfristigen Marktanalyse und danach auch aus voller Überzeugung an der Notwendigkeit der Spurenstoff-Elimination im DBU-Projekt AZ 33269/01 eine Machbarkeitsanalyse durchgeführt. Letztere erfolgte in Kooperation mit dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW) und der Hochschule für Technik und Wirtschaft Karlsruhe. Nach positivem Abschluss dieses Machbarkeitsprojektes wurde in einem Technologietransfer-Projekt mit derselben naturwissenschaftlich-technischen und zusätzlich erweiterten Projektgruppe (Hochschule Karlsruhe) die Weiterentwicklung des bereits im Vorfeld bei UNISENSOR vorhandenen Labormusters „WATERTRACE“ in Seriennähe gebracht.

Als industrielle Anwendungs-Projektpartner waren insbesondere die Klärwerke Mannheim, Baden-Baden-Sinzheim und Basel bereit, ihre Anlagen für Dauer- und Erfahrungstests zur Verfügung zu stellen. Ferner war das Wasserwerk Raental der Stadtwerke Rastatt in der Lage, einen Dauerversuch im Trinkwasserbereich mit dem System WATERTRACE durchzuführen. Zudem haben sich zwei Klärwerke außerhalb von Baden-Württemberg in Dülmen und Bad Sassendorf, in Nordrhein-Westfalen, als Testpartner angeboten, um ab dem 01.04.2021 weitere Feldtests durchzuführen.

Der Hauptgrund, weshalb das System von UNISENSOR für die Messung der Spurenstoffe ausgewählt wurde, ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass durch Absorptionsmessungen im optischen UV-Bereich sehr hohe Nachweisempfindlichkeiten und hohe Selektivitäten bezüglich der Spurenstoffe erreicht werden können. Hinzu kommt, dass durch eine patentierte Entfernung von Störstoffen, wie z. B. Nitrat, Huminstoffe (EP-Patent-Nummer EP 2 786 126 B1) dank eines neuartigen Online-Destillationsverfahrens zur Abtrennung der letztgenannten Stoffe, wichtige Vorarbeiten zur selektiven Messung der Spurenstoffe und damit die Möglichkeit der Steuerung und Regelung der quantitativen Zudosierung von Pulveraktivkohle bzw. alternativ von Ozon, bereits erfolgreich durch die Kooperationspartner Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe und durch die UNISENSOR Sensorsysteme GmbH geleistet waren.

In einem ersten Entwicklungsschritt zur praktischen Lösung konnte die online-Messung der Summen-Detektorsignale der Spurenstoffe abgeschlossen werden. Damit war es möglich, aus den Summen-Detektorsignalen die Konzentrationen im Zulauf als auch die Konzentrationen im Ablauf sowie den Eliminationsgrad, d. h. die Reinigungsleistung der jeweiligen Stufe 4, online zu berechnen. Insbesondere war dadurch erstmals eine Projektierung einer Regelung der Pulveraktivkohle-Zugabe pro Zeiteinheit entsprechend dem aktuell vorliegenden Spurenstoff-Summen-Konzentrationswert im Zulauf von Stufe 4 möglich. Ein erster Schritt zur wirtschaftlichen Steuerung/Regelung von Stufe 4 kann damit vollzogen werden.

Da neben dem Online-Wert der Spurenstoff-Summenkonzentration jedoch insbesondere auch die Konzentrationen wichtiger Spurenstoffe als Einzelstoffe, z. B. Diclofenac, Ibuprofen, 1H-Benzotriazol, 4-Methyl-/5-Methyl-Benzotriazol etc., interessieren, wurden Einzelstoff-Messungen in weiteren speziell dafür ausgerichteten Entwicklungsschritten durchgeführt. Um letztere serientauglich zu konzipieren, wurde ein neuartiges Anreicherungsverfahren als auch ein innovatives Spurenstoff-Trennverfahren erfolgreich entwickelt und erprobt. Damit war es erstmals möglich, online die Konzentrationen von Einzelstoffen, welche im Bereich sehr tiefer Konzentrationen, d. h. unterhalb von 1 Mikrogramm pro Liter, liegen, quantitativ im Prozess zu erfassen.

Erfahrungen mit 5 verschiedenen WATERTRACE-Systemen an unterschiedlichen Standorten mit Querschnittcharakter bei unterschiedlichen Anwendungsumgebungen wurden über die gesamte Projektentwicklungszeit kontinuierlich gesammelt.

Letztere sollen in zwei weiteren Langzeiterprobungen auch außerhalb von Baden-Württemberg an den Standorten Bad Sassendorf und Dülmen in Nordrhein-Westfalen vertieft werden.

## **Unser Dank**

**Der DEUTSCHEN BUNDESSTIFTUNG UMWELT (DBU) gilt unser Dank für die Finanzierung der Personalmittel des Vorhabens.**

**Nicht zuletzt gilt unser besonderer Dank dem Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe. Dem zuständigen Projektleiter, Herr Dr. Oliver Happel und seiner Mannschaft verdankt die UNISENSOR GmbH wichtige Entwicklungsschritte und den Technologietransfer der zugehörigen Basistechnologien, insbesondere auch bezüglich der Einzelkomponenten-Spurenstoff-Analysen.**

**Ebenso möchten wir der praxisorientierten Unterstützung durch die Entwicklungsarbeit im Klärwerk Mannheim danken, insbesondere dem Geschäftsführer Herrn Dipl.-Ing. Alexander Mauritz und den Betriebsleitern Herrn Dipl.-Ing. Ugur Cakir und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Hein, sowie dem Abteilungsleiter Herrn Dr. Jürgen Schönung und Herrn Dr. Steffen Metzger von KomS.**

## 1 Messprinzip

Das von der UNISENSOR Sensorsysteme entwickelte und praxiserprobte System WATERTRACE beruht auf breitbandiger, höchst aufgelöster UV-Absorptionsspektroskopie. Die von einer intensiven Lichtquelle, welche mit den Intensitäten  $I_i^0$  die Flüssigkeit mit den zugehörigen Wellenlängen  $\lambda_i$  durchstrahlt und gemäß dem folgenden physikalischen Gesetz von Lambert-Beer die Intensitäten auf  $I_i$  reduziert, ermöglicht eine Bestimmung der Konzentrationen  $C_x$  der Spurenstoffe  $S_x$  gemäß:

$$I_i = I_i^0 \cdot e^{-\alpha_x \cdot n_x \cdot l}; \text{ d. h. } c_x = \log \frac{I_i^0}{I_i} \cdot \alpha_x \cdot n_x \cdot l \quad (1)$$

$\alpha_x$  = optischer Absorptionskoeffizient;  $n_x$  = Dichte des Spurenstoffes x;  $c_x$  = Konzentration des Spurenstoffes x ;  $l$  = optische Weglänge des Lichtstrahles im Medium

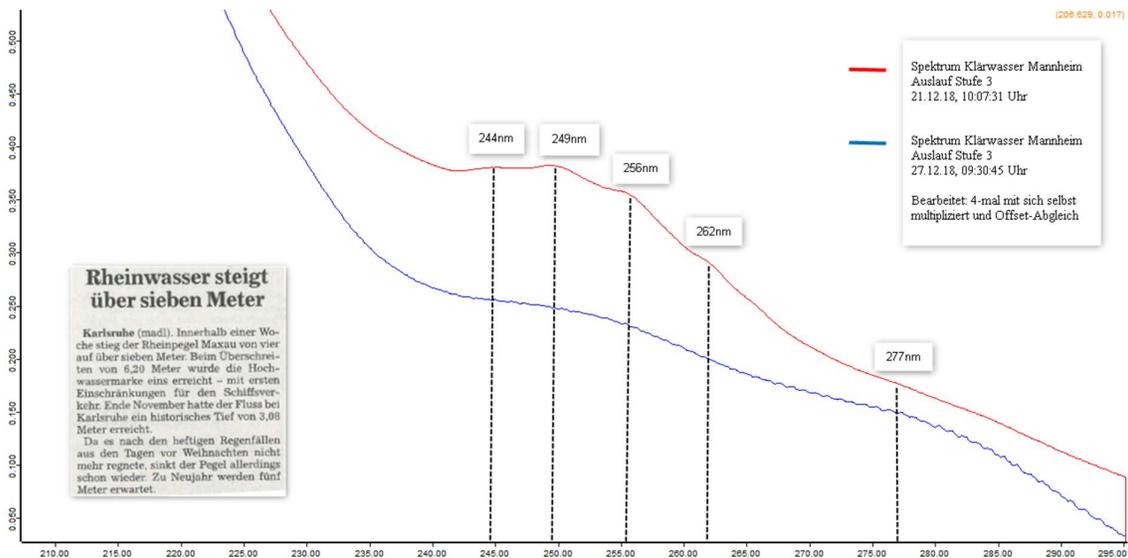


Abbildung 1: WATERTRACE – Messungen bei Trockenheit (oben) und nach starkem Regenwetter (unten)

Das obere Spektrum zeigt den Zustand des Rheins im Klärwerk in Mannheim am 21.12.2018, d. h. direkt vor sehr heftigen Regengüssen. Das Spektrum in Abb. 1, unten (blau), welches nach der starken Regenperiode, d. h. nach starker Verdünnung des Klärwassers in Stufe 4 in Mannheim im Zeitraum 21.12.2018 bis 27.12.2018 entstand, zeigt durch den Doppelpeak bei 256 nm und 277 nm den resultierenden Gehalt an dem Spurenstoff Benzotriazol an. Mit den Verläufen der Spektren kann das WATERTRACE die aktuelle Summen-Detektorsignale der Spurenstoffe zeitabhängig online bestimmen und vor bzw. nach gesteuerter bzw. geregelter Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) die Konzentrationen der optisch absorbierenden Spurenstoffe, z. B. aus dem Signalverlauf im Bereich 200 nm bis 295 nm, berechnen. Das ist ein sehr großes Potenzial im Vergleich zu dem klassischen SAK-System, welches lediglich an einem einzigen Wellenlängen-Punkt, d. h. bei 254 nm, die optische Absorption ermittelt.

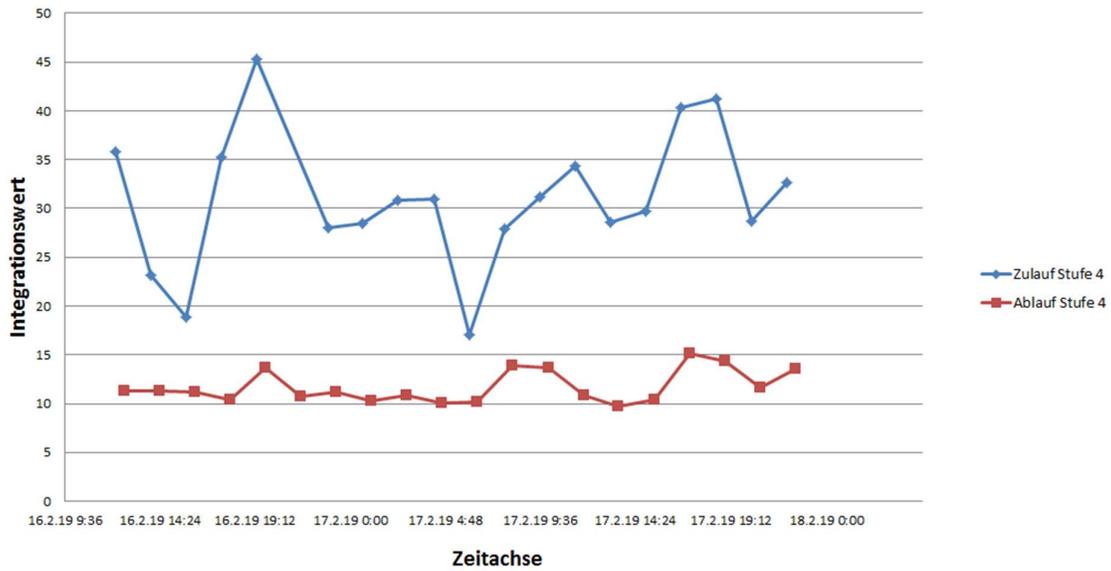


Abbildung 2: WATERTRACE-Integrationsmethode Zu- /Ablauf Stufe 4 im Spektralbereich 200 – 295 nm in Mannheim

Die Abb. 2 repräsentiert den zeitlichen Verlauf der Gesamtkonzentrationen-Detektorsummensignale der Spurenstoffen im Zulauf (blau) sowie im Ablauf (rot) von Stufe 4 in Mannheim und berechnet über die Integrale der Werte im betrachteten Wellenlängenbereich (240 – 295 nm) die aus beiden Funktionen ermittelte

$$Eliminationsleistung \text{ in } \% = 100 - \left( 100 \cdot \frac{I_{\text{Ablauf}}}{I_{\text{Zulauf}}} \right) \quad (2)$$

welche in Abb. 3 in grüner Farbe dargestellt ist.

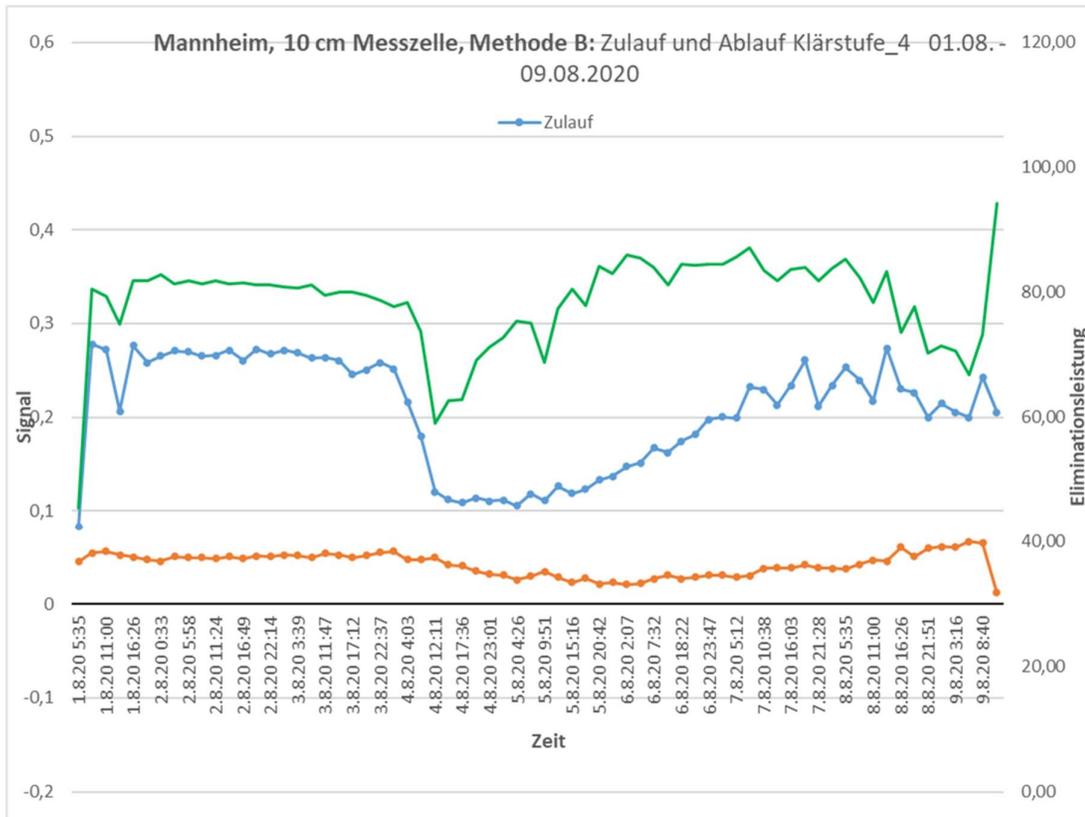


Abbildung 3: grün = Eliminationsleistung der PAK im Klärwerk Mannheim, rot = Zulauf, blau = Ablauf

Interessant ist auch die Kurve in Abb. 4, welche durch dasselbe Integrationsverfahren im Zulauf von Stufe 4 entstand. Man erkennt ein Ereignis, welches sich vom 16.01. bis 20.01.2019 an einem Wochenende abspielte: die Summe der Spurenstoffe steigt ab dem zugeordneten Freitag an, erreicht in der Nacht zum Samstag ihr Maximum und ist am darauffolgenden Montag wieder auf null abgefallen. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um eine industrielle Einleitung handeln könnte. Anlässlich eines weiteren derartigen Ereignisses (Abb. 5) vom 30.06. bis 19.07.2019 wurde aus Rückstellproben vom TZW durch Einsatz von Massenspektrometrie eine Verunreinigung mit der Molekülmasse  $m/z = 199$  identifiziert. Die diesbezügliche Vorgehensweise des TZW ist auf Seite 50, 2. Teil dieses Berichts, näher dargestellt.

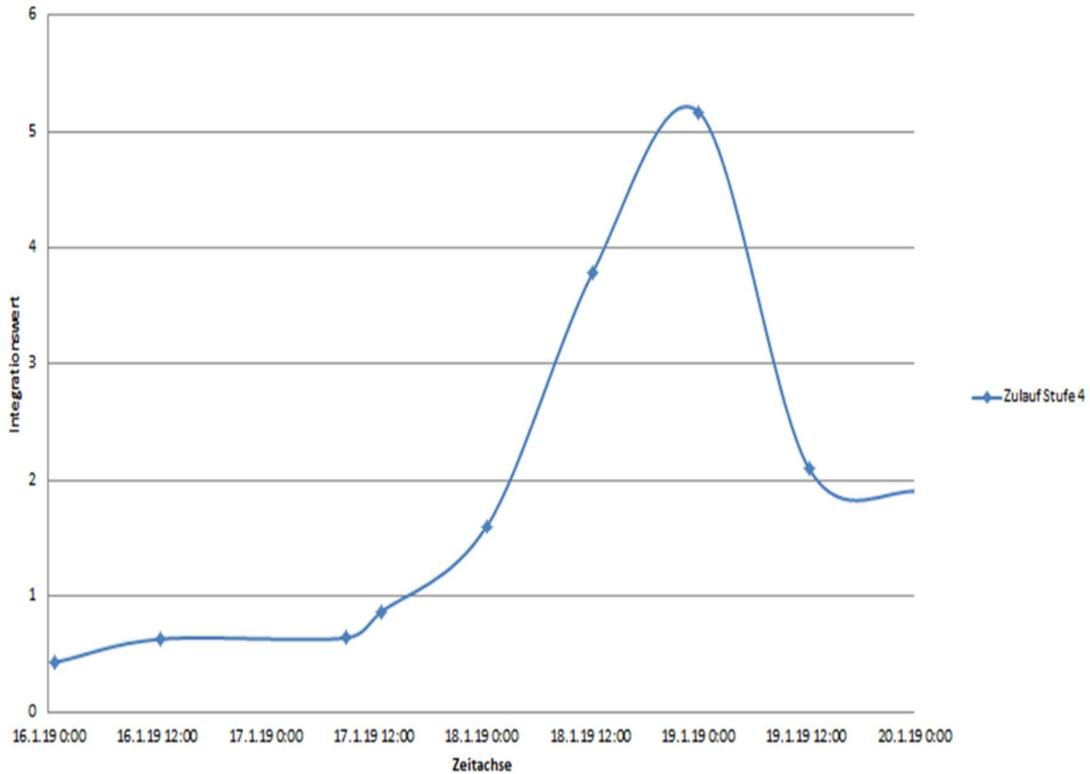


Abbildung 4: Ereignis in Mannheim (16.01.-20.01.2019) gemessen mit WATERTRACE. Verlauf des Integrationswertes (240-295 nm) vom Zulauf der 4. Stufe

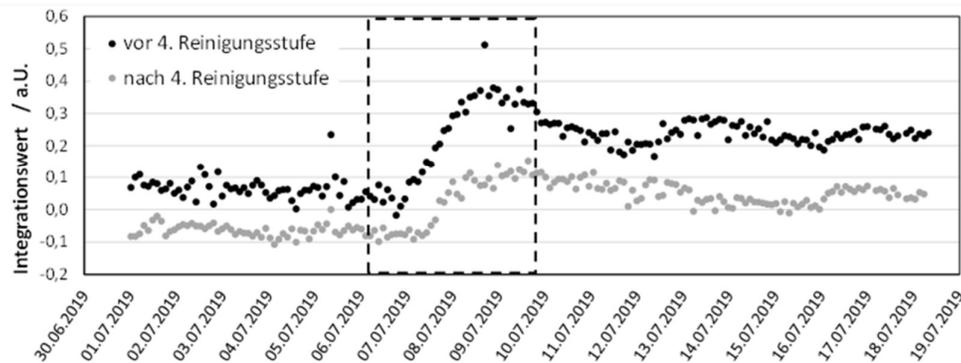


Abbildung 5: Beispiel einer durch den Sensor aufgedeckten industriellen Einleitung

Aus den letzten beiden Diagrammen folgt ein sehr wichtiges Alleinstellungsmerkmal von WATERTRACE, z. B. im Vergleich zu der SAK-Methode. Dazu zeigt Abb. 6 das Ereignis aus Abb. 4, welches simultan zu Abb. 4 mit SAK-Modulen im Zu- und im Ablauf erzielt wurde mit der Schlussfolgerung: die SAK-Methode ist im Vergleich zu WATERTRACE nicht ausreichend sensitiv, um den Vorfall zu detektieren. Weder die die rote Funktion im Zulauf noch die blaue Kurve im Ablauf zeigen entsprechende Fremdstoff-Signale. Der Grund für diese zu geringe SAK-Sensitivität liegt darin,

dass der optische Lichtweg im Klärwasser Falle von SAK maximal 5 cm, bei WATERTRACE jedoch 10 cm bzw. alternativ 40 cm, d. h. um den Faktor 2 bis 8, höher ist. Die Erhöhung in dem erfindungsgemäßen neuen System wird dadurch ermöglicht, dass letzteres mit einer von TZW / UNISENSOR entwickelten und patentierten (Abb.7) und zur Serienreife entwickelten Online–Destillation ausgerüstet ist. Durch letztere werden störende Stoffe, wie z. B. Nitrat, Huminsäure, etc., deren Konzentrationen um bis zu ca. den Faktor 10.000 höher sein können als die üblichen Spurenstoffe, abgetrennt, so dass die optische Maskierung der Messung durch letztere verhindert wird. Das Herzstück der serienreifen Online–Destillation ist in Abb. 8 abgebildet. Zudem zeigt Abb. 9 eine ebenfalls aus der Entwicklung hervorgegangene Langweg-Messzelle. Letztere beruht auf einer patentierten Spezialglas–Hohlfaser, welche die Verlängerung der optischen Wegstrecke durch Vielfachreflexion ermöglicht. Mit diesem System können optische Weglängen bis zu 40 cm realisiert werden.

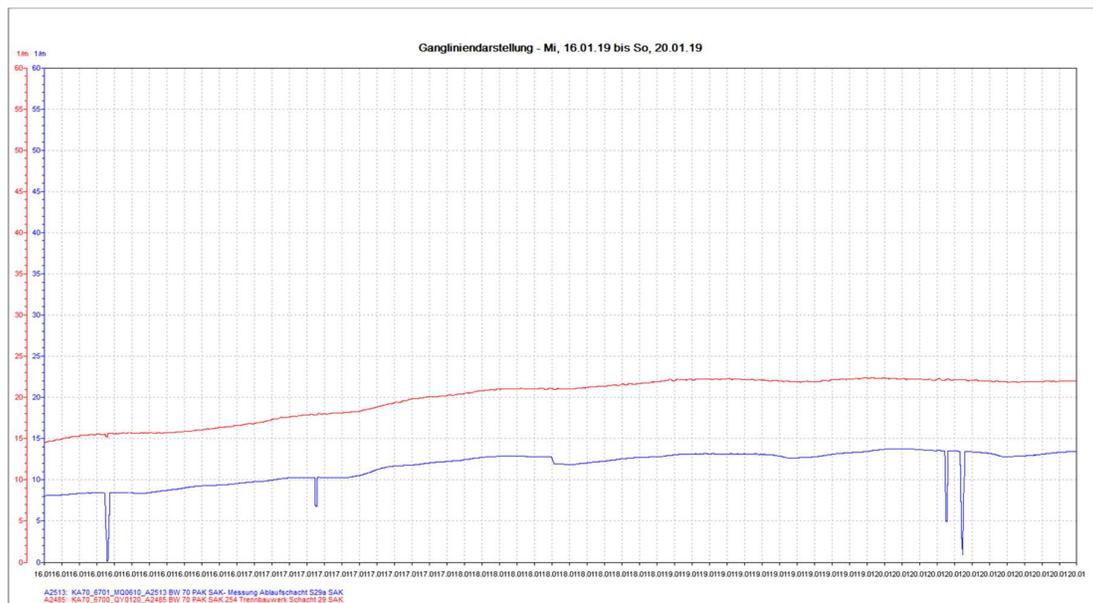


Abbildung 6: SAK-Werte in Mannheim vom 16.01.-20.01.2019 (Vergleich WATERTRACE mit SAK-Methode) rot: Zulauf, blau: Ablauf

## 1.1 Begründung der Alleinstellungsmerkmale von WATERTRACE gegenüber SAK

„SAK“:

- Ein einziger Messpunkt bei 254 nm
- Maximal 5 cm optischer Weg (im Klärwasser)

„WATERTRACE“:

- 1024 Messpunkte zwischen 200 nm bis 400 nm
- 40 cm optischer Weg alternativ 10 cm bzw. 20 cm optischer Weg
- Destillationsverfahren

(19)  (11)  **EP 2 786 126 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 11.10.2017 Patentblatt 2017/41

(21) Anmeldenummer: 12819055.0

(22) Anmeldetag: 30.11.2012

(51) Int. Cl.:  
G01N 33/18<sup>(2006.01)</sup> G01N 21/33<sup>(2006.01)</sup>  
G01N 21/3577<sup>(2014.01)</sup> G01N 21/359<sup>(2014.01)</sup>  
G01N 21/64<sup>(2006.01)</sup>

(86) Internationale Anmeldenummer: PCT/DE2012/200079

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 2013/079064 (06.06.2013 Gazette 2013/23)

---

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DETEKTION VON FREMDSTOFFEN IN WASSER**  
METHOD AND DEVICE FOR DETECTING FOREIGN SUBSTANCES IN WATER  
PROCÉDE ET DISPOSITIF DESTINÉS À DÉTECTER DES CONTAMINANTS DANS L'EAU

---

<p>(84) Benannte Vertragsstaaten: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR</p> <p>(30) Priorität: 02.12.2011 DE 102011087673</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.10.2014 Patentblatt 2014/41</p> <p>(73) Patentinhaber: Unisensor Sensorsysteme GmbH 76149 Karlsruhe (DE)</p> <p>(72) Erfinder: • KRIEG, Gunther 76227 Karlsruhe (DE) • FEY, Dirk F-67630 Neuwiller (FR) • MERTINEIT, Sabine 76287 Rheinstetten (DE) • HAPPEL, Oliver 76199 Karlsruhe (DE)</p> <p>(74) Vertreter: Patent- und Rechtsanwälte Ullrich &amp; Naumann PartG mbB Schneidmühlstrasse 21 69115 Heidelberg (DE)</p>	<p>(56) Entgegenhaltungen: EP-A2- 0 647 848 DE-C1- 3 931 360 US-A- 3 287 088 US-A- 5 460 973</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AGIFE A. GOWEN: "Investigation of the Potential of Near Infrared Spectroscopy for the Detection and Quantification of Pesticides in Aqueous Solution", AMERICAN JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 02, Nr. 08, 1. Januar 2011 (2011-01-01), Seiten 53-62, XP55056563, ISSN: 2156-8251, DOI: 10.4236/ajac.2011.228124</li> <li>• HORVAT M ET AL: "Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 282, Nr. 1, 5. Oktober 1993(1993-10-05), Seiten 153-168, XP026694865, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/0003-2670(93)80364-Q [gefunden am 1993-10-05]</li> <li>• F. REGAN ET AL: "Determination of pesticides in water using ATR-FTIR spectroscopy on PVCchloroparaffin coatings", ANALYTICA CHIMICA ACTA, Bd. 334, Nr. 1-2, 1. November 1996 (1996-11-01), Seiten 85-92, XP055056559, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/S0003-2670(96)00259-0</li> </ul>
---	--

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 786 126 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Abbildung 7: Patent Deckblatt des Europapatents EP 2 786 126 B1

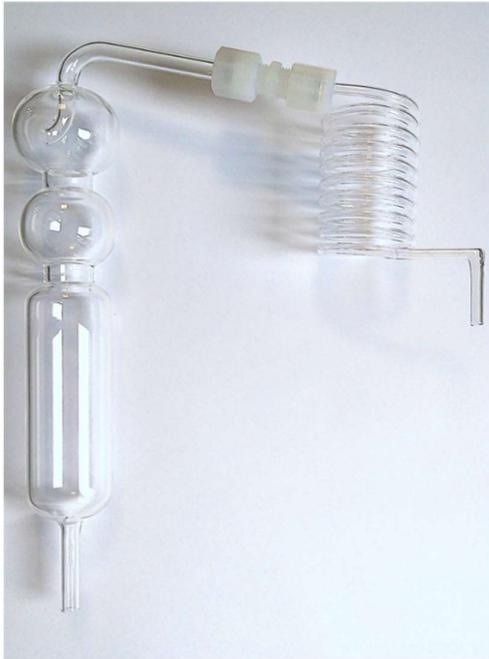


Abbildung 8: Seriensystem Nr. 1 der Destillation

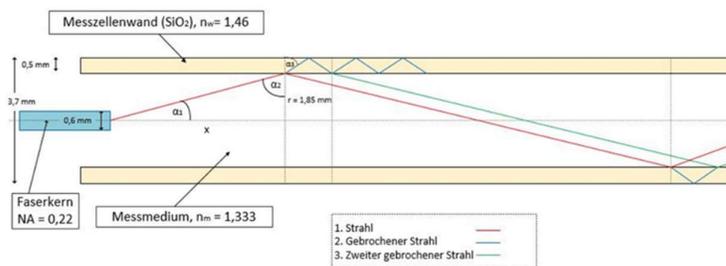


Abbildung 9: Miniaturisierte Glasfaser UV-Küvette der optischen Weglänge 10 cm

Das Gesamtsystem WATERTRACE ist in Abb. 10 in seinen Einzelmodulen dargestellt. Das Messsystem befindet sich in der Regel (Abb. 11) in einem doppelt-thermostatisierten Container und ist zur Fernüberwachung aus der Prozesstechnik-UNISENSOR-Rechenzentrale in Karlsruhe mit einer bidirektionalen Modem-Verbindung ausgerüstet. Alternativ steht auch eine sogenannte Standalone-Lösung, d. h. ein System ohne Container (Abb. 12), ebenfalls mit zweistufiger Thermostatisierung, zur

Verfügung. Die zweistufige Thermostatisierung hat sich im Feldtest als notwendig erwiesen, um die gestellten sehr hohen Anforderungen an Messgenauigkeit, Langzeitstabilität, Sensitivität und Selektivität der Spurenstoff-Detektion zu erfüllen.

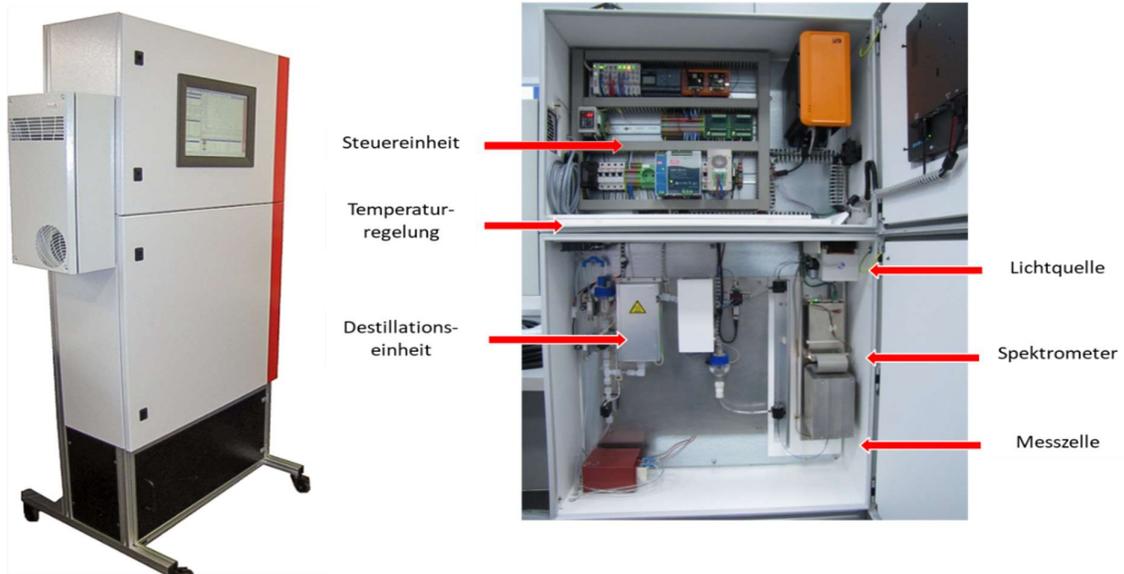


Abbildung 10: WATERTRACE-Sensorsystem



Abbildung 11: Sensorsystem in einem thermostatisierten Container im Außenbereich des Klärwerks Mannheim



Abbildung 12: Foto des mit Aktivkohle befüllten DYNASAND-Filters (links) und des WATERTRACE-Systems (rechts) im Klärwerk Baden-Baden/Sinzheim

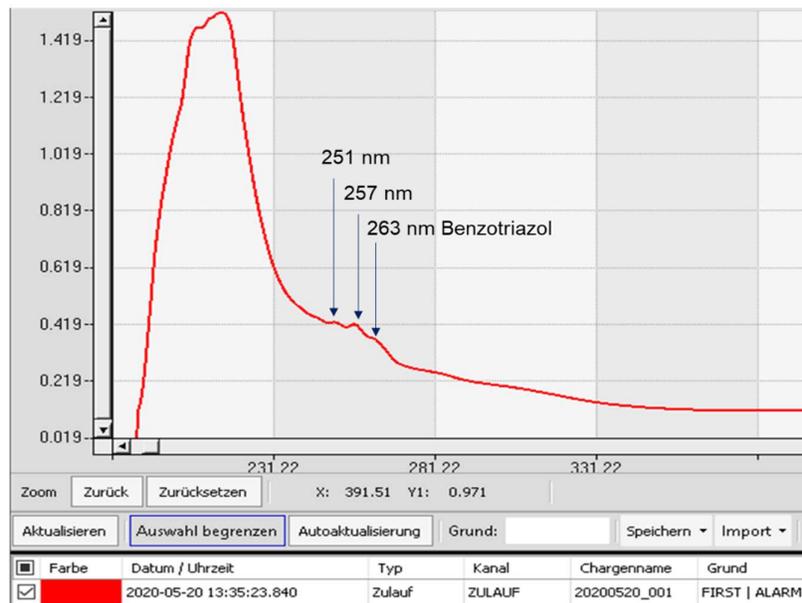


Abbildung 13: WATERTRACE-Messungen: UV-Spektrum nach der Inbetriebnahme in Baden-Baden/Sinzheim

Sehr interessant sind ferner die Ergebnisse in Abb. 14. Sie zeigen im linken Teil die Spurenstoff-Summenkurven anlässlich einer längeren Regen-Periode. Infolge der kontinuierlichen Wasser-Verdünnung des Klärwassers nähert sich die Kurve am Einlauf (blau) von Stufe 4 immer mehr der Kurve am Auslauf (orange), d. h. die Konzentrationen der Spurenstoffe laufen infolge von Verdünnung durch Regenwasser gegen niedrigere Werte, so dass eine weitere kostspielige Zugabe von Pulveraktivkohle in Stufe 4 ab diesem Zeitpunkt aus wirtschaftlichen Gründen nicht mehr notwendig, geschweige denn sinnvoll erscheint. Nach einer Regenpause ist im rechten Teil der Abb. 14 wieder der typische Unterschied zwischen den Konzentrationen im Zu- und im Ablauf dank Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) zu erkennen.

Die Methoden A und B (Abb. 14) unterscheiden sich dadurch, dass vor der Integration unterschiedliche Software-Operationen zwischengeschaltet wurden.

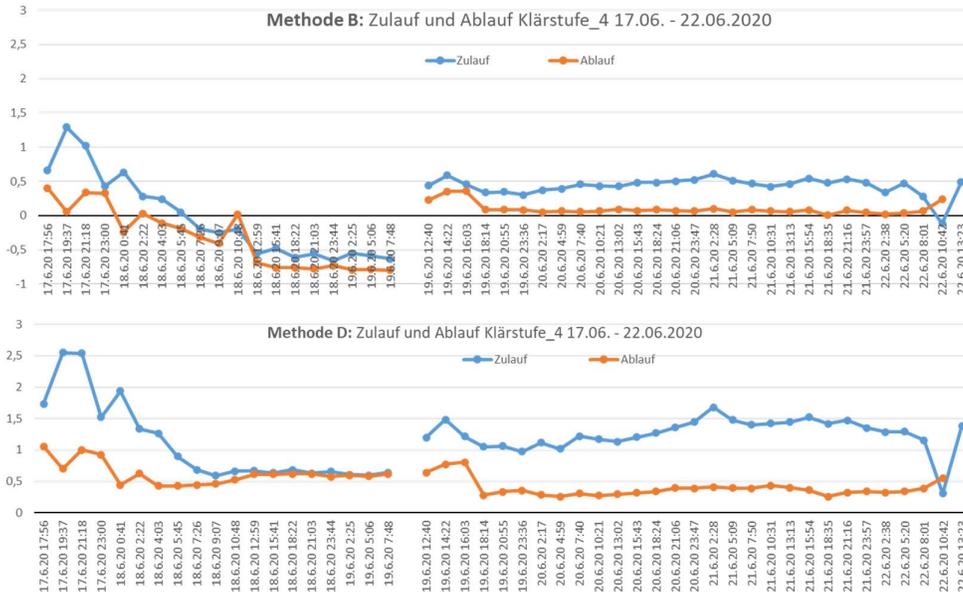


Abbildung 14: WATERTRACE Mannheim: Effekt durch Regen (links)

Ferner bestätigt ein Vergleich zwischen den Spektren-Messwerten der Klärwerke Mannheim (Abb. 15) und Baden-Baden-Sinzheim (Abb. 16), die in der Dissertation [1] von Dr. Marie Launay getroffenen Feststellungen, dass die Konzentrationen von Spurenstoffen in Klärwerken sehr stark verschieden sind und bis um den Faktor 10 voneinander abweichen können.

<sup>1</sup> Dr. Marie Alexandra Launay; Organic micropollutants in urban wastewater systems during dry and wet weather; Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 239

Zulauf Mannheim 11.10.2019

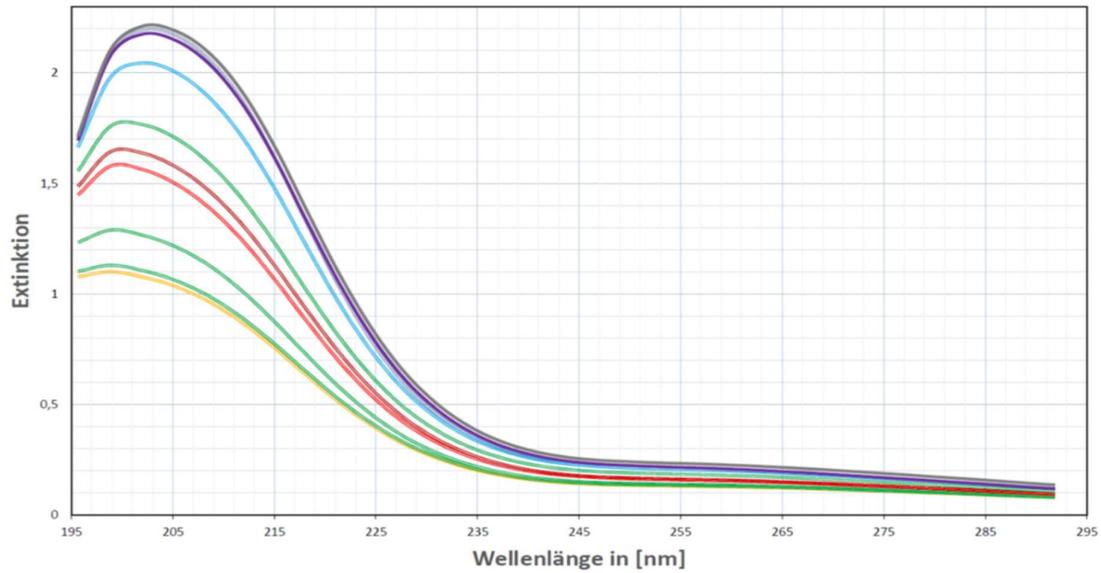


Abbildung 15: Stark differierende Lichtschwächungen d. h. unterschiedliche Spurenstoff-Konzentrationen, z.B. Faktor 10, bei verschiedenen Klärwerken in Mannheim und Baden-Baden

Zulauf Baden-Baden 25.08.2020

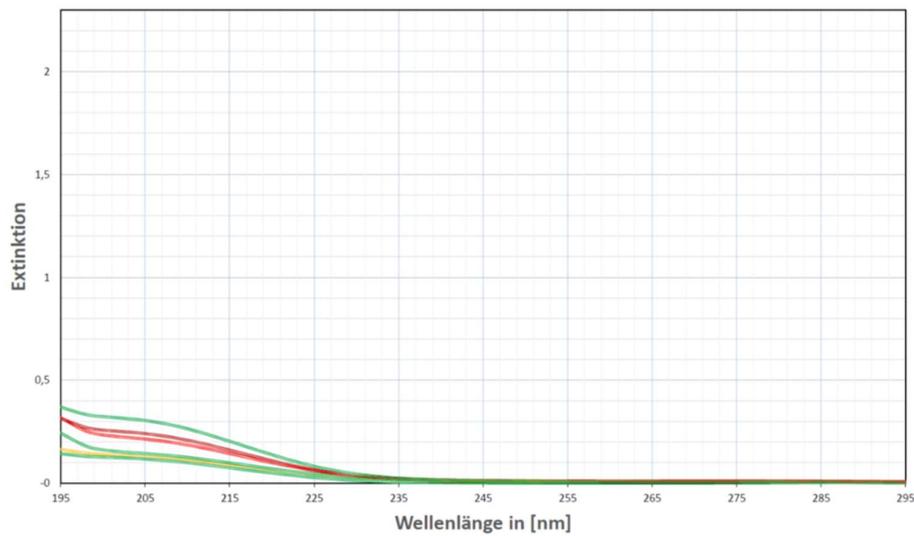


Abbildung 16: Stark differierende Lichtschwächungen d. h. unterschiedliche Spurenstoff-Konzentrationen, z.B. Faktor 10, bei verschiedenen Klärwerken in Baden-Baden und Mannheim

Neben den bisher gezeigten Summen-Konzentrationswerten der Spurenstoffe sind insbesondere auch Einzelstoff-Konzentrationen interessant. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn man spezielle Stoffe als Leitgrößen, z. B. für die Steuerung bzw. Regelung der PAK- bzw. Ozon-Dosierung einsetzen möchte.

In Abb. 17 und Abb. 18 ist dazu beispielhaft die Kalibrierung von einem Stoff der Baden-Württembergischen KomS-Liste [2], am Beispiel von Benzotriazol, mit dem Zusatz-Ziel zur Online-Messung von besonders interessierenden Einzelstoffen, gezeigt. Dazu werden mehrere Proben definierter Mischungen von Benzotriazol in doppelt destilliertem Wasser, z. B. im Konzentrationsbereich zwischen 2,5 µg/L und 50 µg/L, spektroskopisch erfasst, gespeichert und anschließend einem Algorithmus unter Einsatz neuronaler Netze unterzogen. Die resultierende Qualität wird aus den Abweichungen von der 45°-Geraden (Abb.18) mit R-Quadrat = 99,38, der sogenannten Kreuzvalidierung, ermittelt. Zusätzlich wurden anschließend reale Klärwerksproben bekannter Zusammensetzung nach Laboruntersuchungen unter Angabe der bekannten Konzentrationswerte in die Kalibrierung eingespeist. In Abb. 19 sind die anschließend online in Mannheim aufgenommenen Messergebnisse dargestellt. Es ist festzustellen, dass mit dieser Methode präzise Einzelstoff-Messungen, zumindest derzeit, nicht ohne umfangreiche weitere Entwicklungs-/Testarbeiten erreichbar sind.

Letzteres ergibt sich aus Experimenten, die durch Zudosierung von binären Proben aus Benzotriazol und doppelt destilliertem Wasser mittels Mikroliter-Spritzen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass der erwartete Signalanstieg nur zum Teil realisiert wird. Es ist daher zu prüfen, ob dieser Effekt durch die angewandte Auswertemethode erzeugt wird oder ob Adsorptionseffekte von Benzotriazol eine wichtige Rolle spielen.

Weitergehende Online-Tests dieser Methode am Einzelstoff Benzotriazol sind daher notwendig, um die erforderliche Genauigkeit der Online-Bestimmung der Konzentrationen dieses Einzelstoffs zu erreichen, d. h. insbesondere, um die Übereinstimmung mit den parallel laufenden Laboranalysen von Proben sicher zu stellen. Vor allem ist noch zu klären, weshalb bei Dotierung von Klärwasser-Flüssigkeiten mit definierten Mengen an Benzotriazol der erwartete Konzentrationsanstieg quantitativ in der Regel zu gering ausfällt.

Vielmehr interessieren Problemstellungen, die eine Online-Analyse, also quasi kontinuierliche Messungen erfordern mit dem Ziel, eine automatische Prozesssteuerung/-kontrolle gekoppelt mit einer Minimierung des Verbrauchs an Aktivkohle, d. h. eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Eliminationsprozesses, zu realisieren.

Letzteres ist mit Benzotriazol wohl optimal erreichbar, da neueste Grundlagenuntersuchungen in externen Master- und Bachelor-Arbeiten gezeigt haben, dass dieser Spurenstoff ganz besonders als Marker/als Leitgröße dienen kann. Diese Feststellung ist darauf begründet, dass im Laufe der Beseitigung von Benzotriazol durch Pulveraktivkohle die wichtigsten anderen Spurenstoffe der KomS-Liste besser eliminiert werden. Daraus folgt, dass bei einer Steuerung/Regelung über die Benzotriazol-Elimination davon ausgegangen werden kann, dass auch die anderen in Betracht gezogenen Spurenstoffe von der PAK adsorbiert wurden.

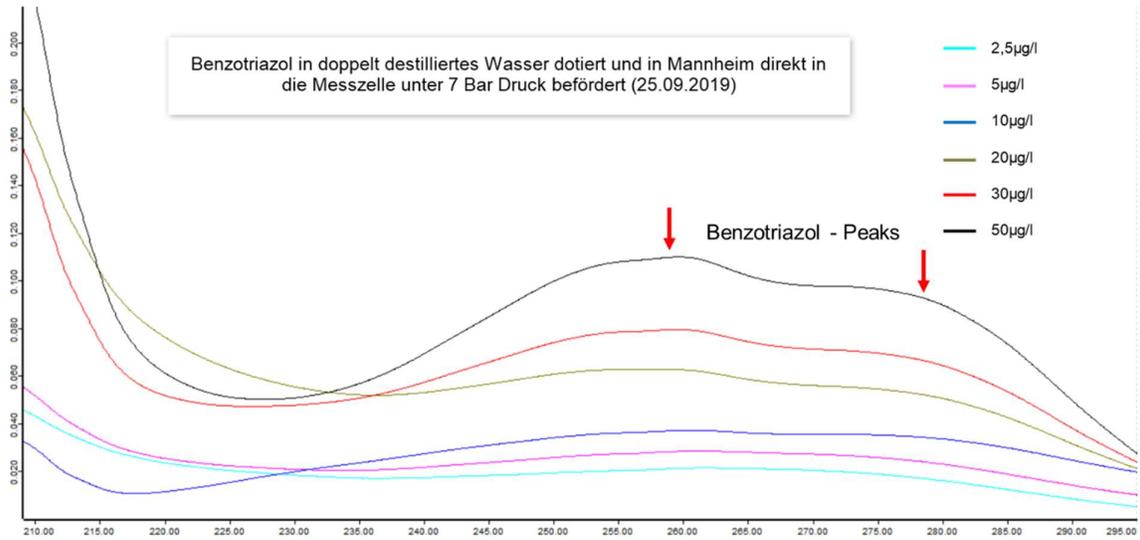


Abbildung 17: Spektren der Kalibrierung von Benzotriazol

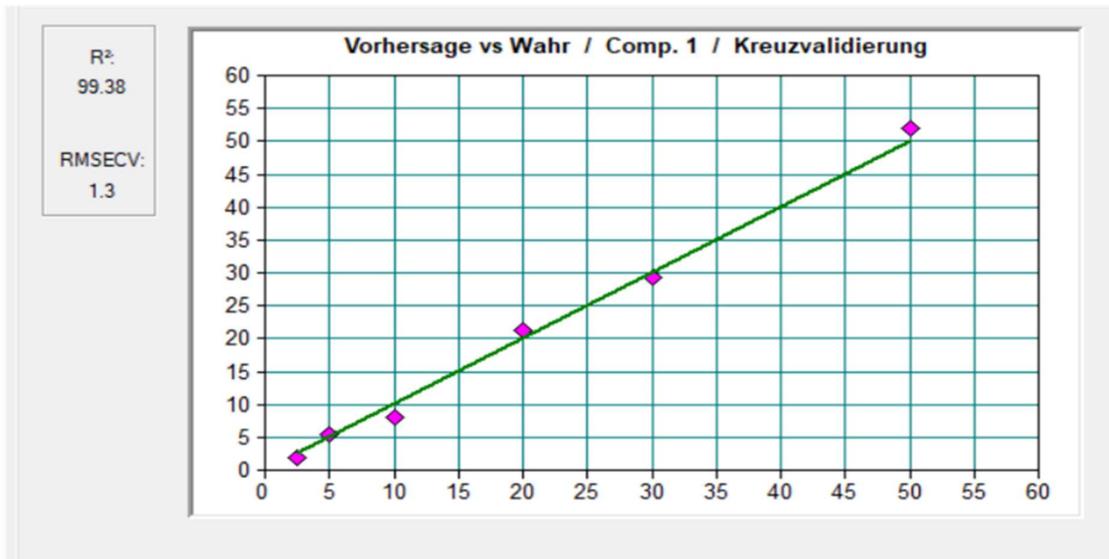


Abbildung 18: Ergebnis und Qualität einer Benzotriazol-Kalibrierung vom 25.09.2019

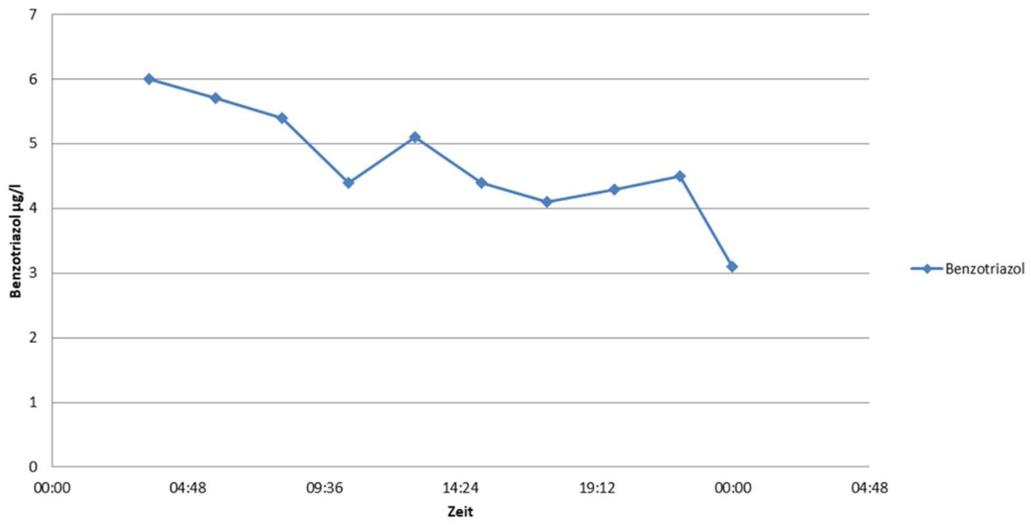


Abbildung 19: Im Zulauf von Stufe 4 in Mannheim online gemessene Benzotriazol-Konzentrationswerte vom 29.09.2019

## 2 Online-Bestimmung der Spurenstoff-Konzentration durch Spektren-Integration

Ausgehend von dem derzeit bei den Spurenstoff-Eliminationsstufen 4 eingeführten SAK-System, welches den optischen Absorptionswert bei der Quecksilber-Emissionslinie 254 nm, d. h. bei einem einzigen Wellenlängen-Wert erfasst und daher nur einen Teil der Stoffe messen kann, handelt es sich bei dem neuen System WATERTRACE um ein Breitband-Absorptions-UV-Spektrometer, das den gesamten Wellenlängenbereich von 190 nm bis 450 nm lückenlos überstreicht. Die hohe spektrale Auflösung mit 0,2 nm erlaubt es, 512 bzw. alternativ 1024 Wellenlängen-Werte in diesem Bereich zu erfassen. Die Spektren werden z. B. gemäß Abb. 1 in einem vorwählbaren Spektralbereich von 200 nm bis 295 nm (Abb. 2) automatisch integriert und das Endergebnis dieser Integration als Spurenstoff-Summen-Werte ausgeworfen. Diese Integral-Auswertung erfolgt online sowohl an Proben aus dem Zulauf als auch an Proben mit durch PAK abgereicherten Spurenstoffen am Auslauf von Stufe 4. Die Proben aus Zulauf und Ablauf werden jeweils zeitlich alternierend aus beiden Stoffströmen entnommen und online untersucht und dokumentiert. Die Entnahme der Proben erfolgt direkt durch das System WATERTRACE aus zwei Klärwasser-Kreisläufen (Abb. 20), welche aus dem Zulauf/Ablauf mit zwei in Abb. 20 oben links und oben rechts integrierten Schlauchpumpen jeweils Proben in getrennten Kreisläufen führen. Dadurch ist jederzeit gewährleistet, dass nur aktuelle Flüssigkeitsvolumina online untersucht werden. Die Integrations-Ergebnisse werden in getrennten Diagrammen gemäß Abb. 2 als Detektor-Summenkurven im Zulauf (blau) sowie im Ablauf (orange) dargestellt. Die Wirksamkeit von PAK-Stufe 4 wird gemäß Formel (2) auf Seite 6 als Spurenstoff-Eliminationsleistung bewertet. Eine entsprechende Zeitabhängigkeit der Eliminationsleistung ist in Abb. 3 (grün) für einen vorgegebenen Zeitraum im Falle des Klärwerks Mannheim dargestellt. Man sieht, dass in der Zeit zwischen dem 01.08. und 09.08.2020 die Eliminationsleistung zwischen 60 % und 90 % liegt. Je nach Höhe der Spurenstoff-Konzentrationen werden auch Werte bis zu 100 % erreicht. Diese Werte sind nach den vorliegenden Erfahrungen deutlich abhängig von der pro Kubikmeter Klärwasser dotierten PAK-Masse, welche in der Regel in Mannheim zwischen 4 g/m<sup>3</sup> und 10 g/m<sup>3</sup> liegt. Ferner spielt die Verweildauer der PAK in Stufe 4 eine wesentliche Rolle. Nicht zuletzt übt die Adsorptions-Qualität der PAK einen maßgeblichen Einfluss auf den Spurenstoff-Eliminationsprozess aus. Alle hier genannten Parameter haben erwartungsgemäß einen bedeutenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Eliminationsprozesses. Letztere ist insbesondere abhängig vom spezifischen Preis der PAK sowie von der jeweiligen Dosierung und der Verweilzeit in Stufe 4 und nicht zuletzt entsprechend dem Ausnutzungsgrad der PAK.

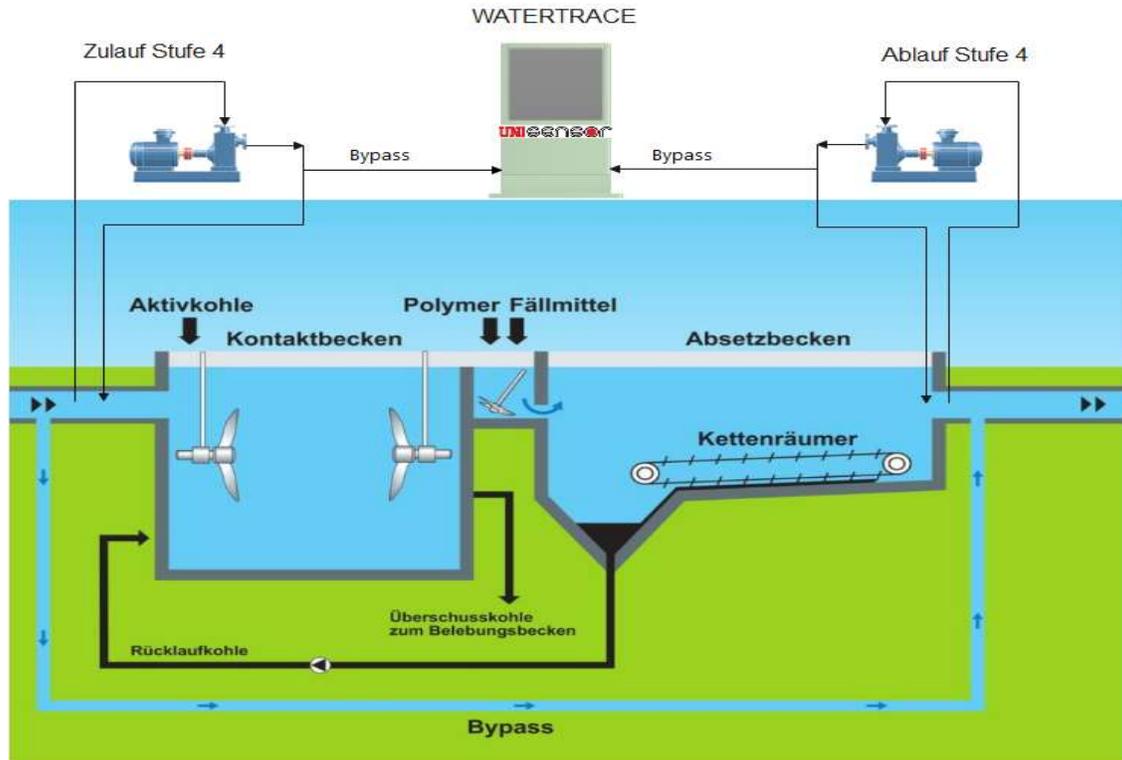


Abbildung 20: Schema der Online-Probenahme im Zu- und Ablauf von Stufe 4 im Klärwerk Mannheim  
<https://www.mannheim.de/de/stadt-gestalten/verwaltung/aemter-fachbereiche-eigenbetriebe/stadtentwaesserung/klaerwerk>, abgerufen am 30.06.2021, modifiziert mit Zeichenprogramm

Die Berechnung der Gesamt-Spurenstoff-Konzentration erfolgt im Falle Mannheim dadurch, dass die Messwerte aller Sensordaten im Spektralbereich zwischen 200 nm und 295 nm integriert, d. h. aufsummiert und in einem Zahlenwert ausgedrückt werden.

## 2.1 Online-Bestimmung der Einzelstoff-Konzentrationen

Für die Berechnung der Konzentrationen von Einzelstoffen z. B. von Diclofenac oder Benzotriazol, stehen gemäß den Ergebnissen dieses Entwicklungsprojektes derzeit zwei Verfahren zur Verfügung:

1. PLS-Algorithmus unter Einsatz von neuronalen Netzen. Dieses Verfahren ist nach ausführlichen Lern-Vorgängen des WATERTRACE mit Testproben bekannter Zusammensetzung sowohl von Gemischen aus dem jeweiligen Klärwerk als auch aus definierten Zusammensetzungen im Labormaßstab einem Kalibrierprozess zu unterziehen. Anschließend errechnet ein verfügbarer Algorithmus die sogenannten „Vektoren“. Letztere werden in den Algorithmus integriert und online auf die jeweils aktuelle Spurenstoff-Mischung zwecks Konzentrationsbestimmung des betreffenden Einzelstoffs angewandt. Das Verfahren wurde bisher speziell auf Benzotriazol angewandt, hat jedoch die erforderliche Machbarkeit bzw. die Reproduzierbarkeit, wie oben dargestellt, noch nicht erreicht.
2. Da im Regelfall die Einzelkonzentrationen von Spurenstoffen, insbesondere im Klärwerksablauf, d. h. nach Spurenstoff-Abreicherung, im Sub-Mikrogramm pro Liter-Bereich liegen, wurde in einer 2. Version eine Kopplung eines Spurenstoff-Anreicherungsverfahrens mit einem Spurenstoff-Trennverfahren entwickelt. Die Anreicherung erfolgt über Festphasenextraktion (SPE). Die anschließende zeitliche Abtrennung der Spurenstoffe erfolgt mit dem Lösemittel Acetonitril, welches im Gradientenverfahren, d. h. per zeitlich ansteigender Konzentration des Lösemittels, zugemischt wird. Das letztgenannte Verfahren ist im folgenden Abschnitt sowie insbesondere im 2. Teil dieses Berichtes, im Beitrag des TZW, dargestellt.

## 2.2 Online-Technologie-Methode für Einzel-Spurenstoff-Anreicherungen und Einzel-Spurenstoff-Trennungen

Um neben den Summen-Werten der Spurenstoff-Konzentrationen auch Online-Werte von Einzelstoffen, z. B. von Diclofenac, 4-Methyl-Benzotriazol, 5-Methyl-Benzotriazol, die in der Regel in Klärwerks-Gemischen bei kleinen Konzentrationen im Bereich von 0,5 µg/L bis 5 µg/L vorliegen, bestimmen zu können, wird das in Abb. 21 dargestellte System eingesetzt.

Die Anordnung besteht aus einer SPE-Einheit, der die Destillationsstufe (Abb. 8) vorgeschaltet ist. Die SPE-C18-Anreicherungs-säule sowie das nachgeschaltete UV-Spektrometer werden bei Drücken oberhalb 15 bar betrieben, um restliche Gasbläschen, welche von einem Degasser nicht vollständig entfernt wurden, zu eliminieren. Die Miniatur-UV-Küvette (Abb. 9) besteht aus Quarzglas und ist ohne Kunststoff-Komponenten konfektioniert um zu verhindern, dass Memory-Effekte bei der Messung auftreten.

Die in der Kartusche gespeicherten und angereicherten Spurenstoffe werden mit geeigneten Eluenten A, B, C zeitversetzt selektiv herausgelöst und vom UV-Spektrometer detektiert (Abb. 21). Letzteres erfolgt in der Regel über das Lösemittel Acetonitril bei unterschiedlichen Konzentrationen. Vorteilhafterweise werden die verschiedenen Lösemittelkonzentrationen über ein automatisiertes Gradientenverfahren hergestellt, so dass bei steigenden Acetonitril-Konzentrationen die einzelnen Stofftypen nacheinander aus der Kartusche herausgelöst werden (Abb. 22). Es folgt also eine Trennung der Spurenstoffe auf der Zeitachse gemäß einem Chromatogramm. Die Integrale der Signale werden dabei zur Kalibrierung des Systems in einem Diagramm gemäß Abb. 23 aufgezeichnet und gespeichert.

Zum besseren Verständnis sind die betreffenden Einzelschritte zusätzlich in Abb. 24 wiedergegeben. Abb. 25 zeigt einen entsprechenden Vorgang zur Anreicherung und Trennung von Benzotriazol und Diclofenac bei erhöhter zeitlicher Auflösung.

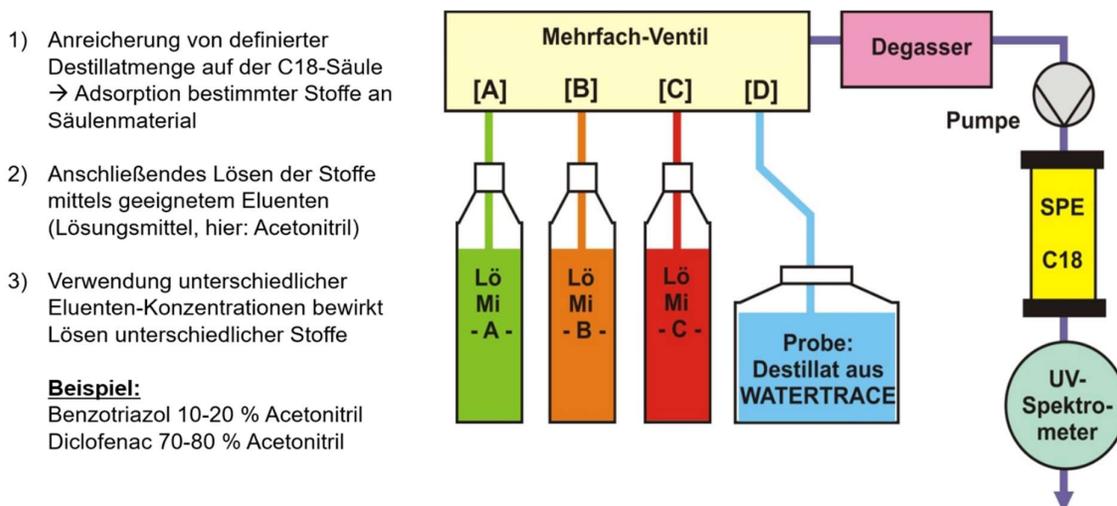


Abb. 21: Prinzip der Anreicherung sowie Separation und Detektion im WATERTRACE

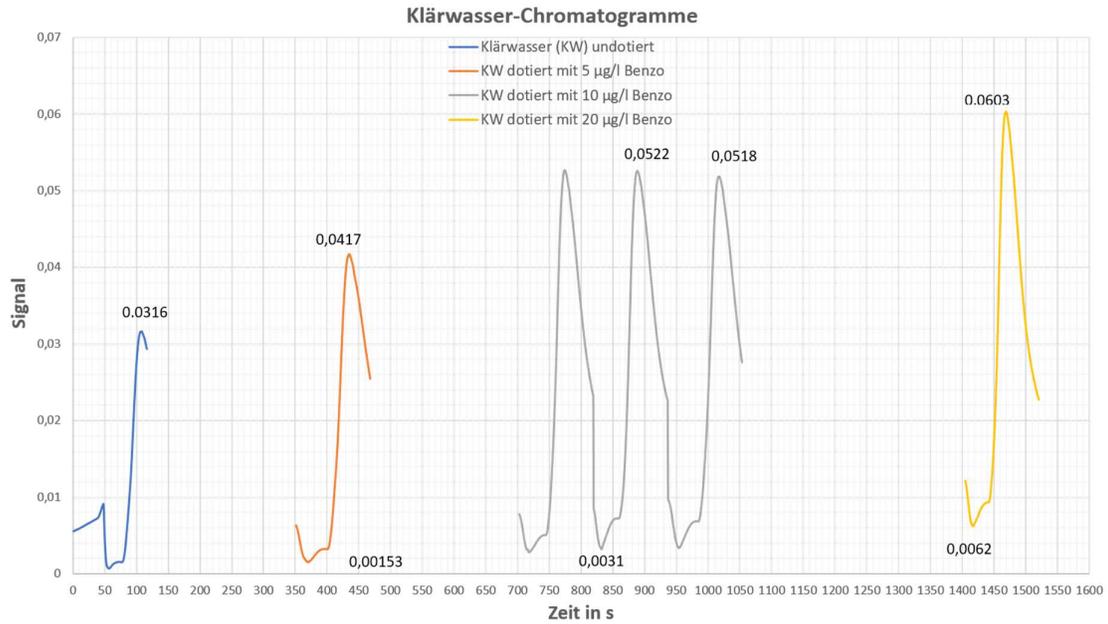


Abb. 22: Benzotriazol-Kalibrierung mit dotiertem Klärwasser

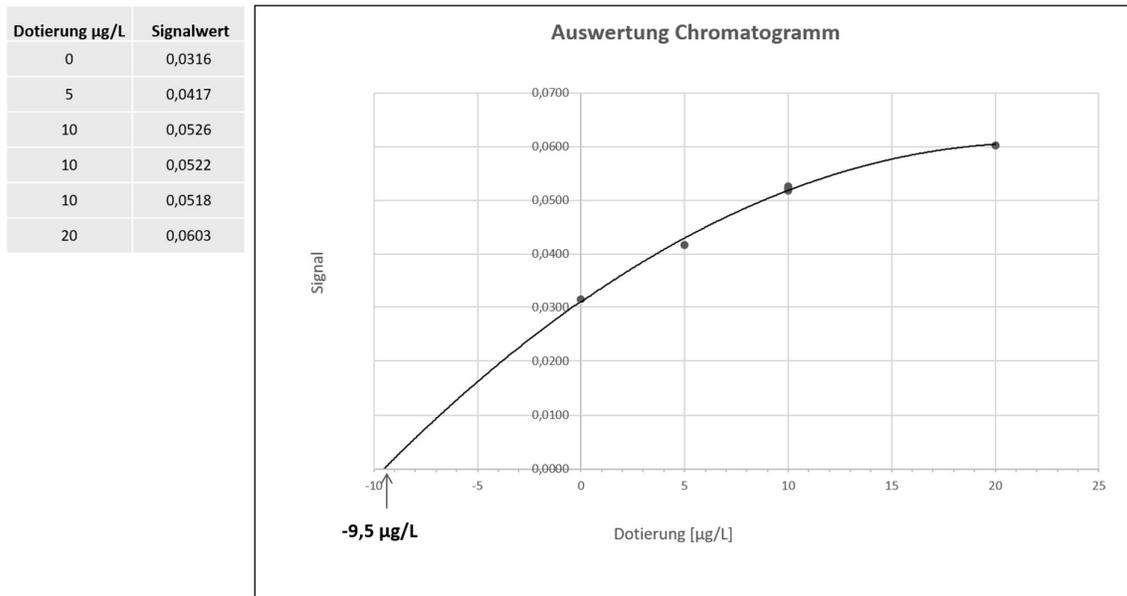


Abb. 23: Empfindlichkeits-Diagramm der Benzotriazol-Kalibrierung mit dotiertem Klärwasser und Bestimmung der Ausgangs-Benzotriazolkonzentration im Klärwasser von 9,5 µg/L durch Schnittpunktbestimmung der „Fitkurve“ mit der Abzisse

In Abb. 23 ist eine Kalibrierung von Benzotriazol in schrittweise dotiertem Klärwasser aufgezeigt. Die in Stufen erfolgte Zugabe von Benzotriazol führt zu der in Abb. 23 dargestellten ansteigenden Ergebniskurve, wobei die einzelnen Punkte durch das jeweilige Integral der Chromatogramm-Spitzen ermittelt wurde. Nach Berechnung einer minimal von den Messpunkten abweichenden „Fitfunktion“

ergibt sich auf der Abszisse ein Schnittpunkt mit letzterer, welcher ein Ergebnis von 9,5 µg/L Benzotriazol in dem ursprünglichen Klärwasser anzeigt.

Hiermit ist also durch quantisierte schrittweise Zugabe bekannter Benzotriazol-Massen eine Bestimmung des Ausgangsgehalts von Benzotriazol im zu untersuchenden Klärwasser möglich, ohne dass speziell angefertigte Kalibrierlösungen benötigt werden.

Weitere Messergebnisse für die binären Gemische aus Benzotriazol und Diclofenac sind in Abb. 25 dargestellt.

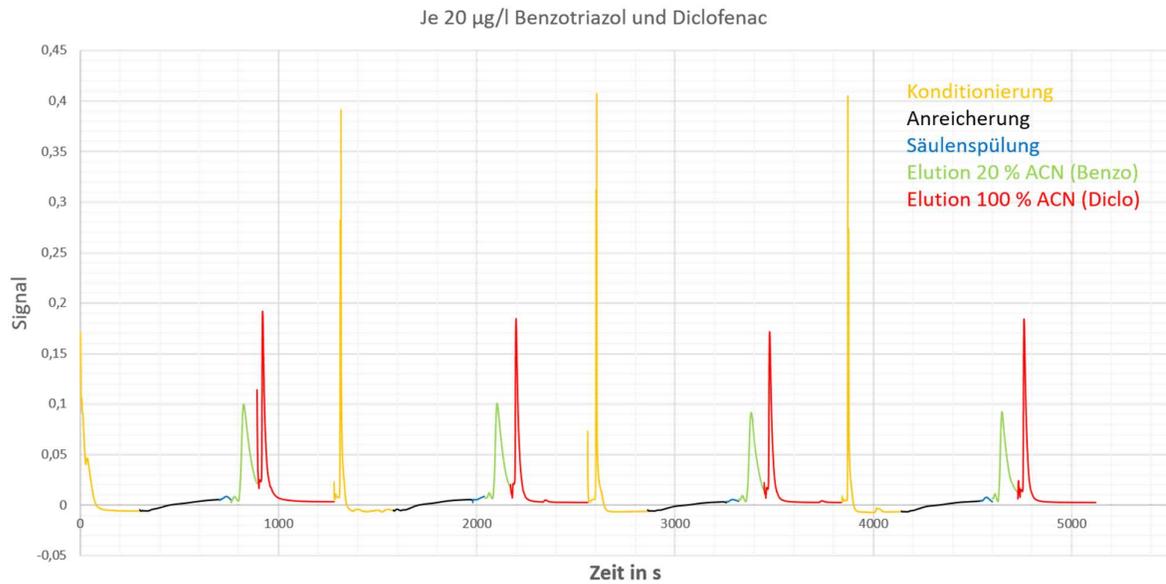


Abb. 24: Chromatogramm eines Benzotriazol/Diclofenac-Gemisches

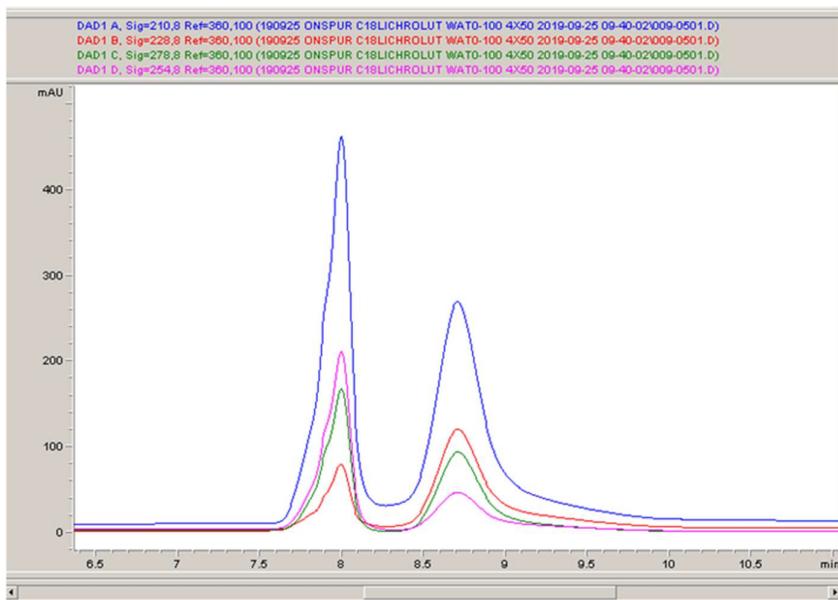


Abbildung 25: UV-Spuren einer Elution unter sauren Bedingungen nach einer Online-Anreicherung von 5 mL eines Mischstandards (100 µg/L Benzotriazol und 100 µg/L Diclofenac) auf einer mit C18-Material gefüllten 4-mm-Selbstbau-Säule

### **3 Pulveraktivkohle (PAK)-Einsparung**

Das System WATERTRACE ist einerseits für die quantitative Messung der Spurenstoffe und andererseits als Regelung für die Zudosierung der PAK-Masse pro Kubikmeter Klärwasser, konzipiert. In dieser Funktion sorgt es für einen minimalen jedoch gemäß den Vorschriften ausreichenden PAK-Massenstrom zur Versorgung des Klärwassers in Stufe 4. Darüber hinaus berücksichtigt WATERTRACE zusätzlich die Volumina der anfallenden Regenwässer pro Zeiteinheit, um vorausschauend den PAK-Massenstrom nach Stufe 4, d. h. eventuelle Verdünnungseffekte, zu erfassen. Letzteres ist zur Vermeidung von „Überschwingeffekten“ wichtig und notwendig, da die Zeitkonstante der Eliminationsrate durch PAK relativ hoch ist und deshalb Verzögerungseffekte vorausschauend verhindert werden sollen. Ferner ist aus wirtschaftlichen Gründen auch eine Minimalisierung des totalen PAK-Verbrauchs im Jahresmittel zwingend erforderlich, da die Belastung der Kommunen und damit auch die finanzielle Inanspruchnahme der Bürger durch den Abwasser-Preis in Grenzen gehalten werden müssen. Im folgenden Abschnitt werden daher die gesetzten Ziele zur PAK-Einsparung insbesondere bei Regenfällen und nicht zuletzt im Normalbetrieb betrachtet.

#### **3.1 PAK-Einsparung bei Regenfällen**

Die Auswirkungen insbesondere von Konzentrations-Reduktionen von Spurenstoffen durch Regenfälle im Wasser von z. B. Klärstufe 4 wurden in der Dissertation von Dr. Marie Launay [1] intensiv untersucht. Da jedoch hierbei eine Reduktion der Experimente auf langwierige und kostspielige Laborversuche notwendig war und wegen fehlender Online-Systeme eine prozesstechnische Analyse nicht erfolgen konnte, sind nunmehr in der Folgezeit nach diesem DBU-Projekt kontinuierliche Erfassungen der Konzentrationen der maßgeblichen Spurenstoffe bei allen Witterungen an verschiedensten Orten der Klärwassertechnik möglich. Dazu ist die Installation von mehreren WATERTRACE-Systemen in einem ersten Schritt zumindest in Baden-Württemberg und in NRW geplant. Unter Ausnutzung der Online-Verbindungen zu den Systemen WATERTRACE ist damit erstmalig eine automatische Online-Erfassung und wirtschaftliche Ausnutzung von WATERTRACE möglich. Dies wird durch Abb. 26 bewiesen. Denn, nach einem kontinuierlichen Anstieg des Summen-Detektorsignals während einer Trockenzeit vom 01.10. bis 06.10.2019 sorgten heftige Regenfälle am 07.10.2019 für eine starke Abnahme der Spurenstoff-Summen-Detektorwerte entsprechend des Verdünnungseffektes durch Regenwasser. Daraus folgt, dass die Zugabe von PAK in solchen Fällen reduziert werden kann, so dass Einspareffekte an PAK resultieren. Es ist in naher Zukunft daher geplant nach Installation weiterer WATERTRACE-Systeme in Baden-Württemberg die Regenperioden sowie die zugehörigen Verdünnungseffekte durch Regenwasser zu erfassen und entsprechende Entwicklungen zur Reduzierung des PAK-Einsatzes durchzuführen.

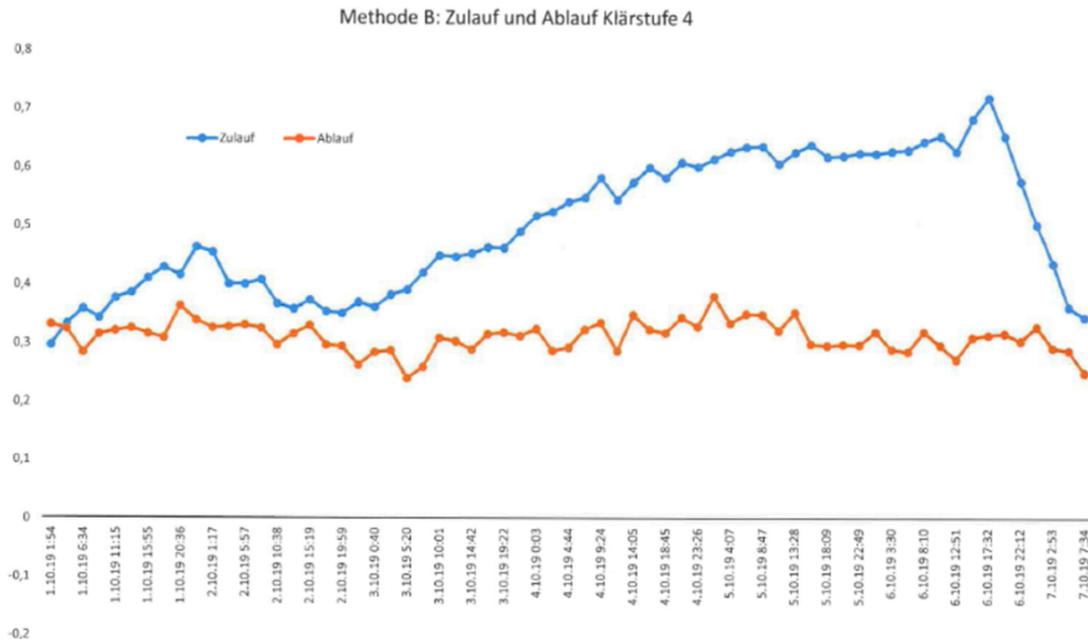


Abbildung 26: Entwicklung des Anstiegs der Summen-Konzentration im Zulauf von Stufe 4 durch eine Trockenperiode vom 01.10. bis 06.10.2019 in Mannheim im Vorfeld einer kurzen Regenperiode vom 07.10.2019, die sich durch abnehmende Summen-Konzentration der Spurenstoffe auswirkt

### 3.2 Erwartete Anlagen- und Betriebskosten, ROI (= Return of Investment) insbesondere durch PAK-/Energieeinsparung

Ausbaustufe 1: Online-Konzentrations-Messung der Summen-Spurenstoffe im Zulauf und im Ablauf von PAK/Ozon für Klärwerks-Reinigungsstufen innerhalb vorwählbarer UV-/VIS-Spektralbereiche mit vorgeschalteter Probennahme, Destillation und nachgeschalteter hochaufgelöster Spektroskopie und nachgeschalteter IPC-Auswertung sowie einer kontinuierlichen PLS-Berechnung der Benzotriazol-Konzentration als Leitgröße im Zulauf und im Ablauf von Stufe 4 zur Online-PAK-/Ozon-Regelung der jeweiligen Zudosierung.

• Investitionskosten für Bauteile- und Komponenten einschließlich einem thermostatisierten 20 Zoll Container	EUR 38.400,-
• Personalkosten für Fertigung und Inbetriebnahme	EUR 4.500,-
<hr/>	
Gesamtkosten Ausbaustufe 1	EUR 42.900,-

Ausbaustufe 2: zusätzliche Online-Messungen der Konzentrationen von mindestens 5 Einzelkomponenten, wie z. B. Diclofenac, Ibuprofen, Candesartan, Microprop etc.

Gesamtkosten Ausbaustufe 2	EUR 64.750,-
Verkaufspreis Ausbaustufe 1	netto EUR 59.900,-
Verkaufspreis Ausbaustufe 2	netto EUR 77.250,-

#### Return of Investment (ROI) für die Beispiele Klärwerk Mannheim bzw. Karlsruhe

• PAK-Kosten/a	EUR 800.000,-
• Erwartete Einsparung PAK-Kosten/a	- EUR 80.000,-
• Einsparung an externen Laboranalysen/a	- EUR 6.000,-
• Weitere Einsparungen/a an Energie, Personalkosten	- EUR 5.000,-
• <u>Zusatzkosten, z.B. System-Service</u>	+ EUR 10.000,-

Summe der zu erwartenden Einsparungen pro Jahr für Ausbaustufe 2 EUR 81.000,-

Das entspricht einer ROI-Frist von ca. einem Jahr.

Bei kleineren Klärwerken im Vergleich zu Karlsruhe bzw. Mannheim wird ein reduzierter jährlicher PAK-Ausgangswert zu proportional geringeren Einspar-Differenzwerten und entsprechend proportional längerer ROI-Frist erwartet.

#### 4 Derzeit aktive WATERTRACE-Installationen

WATERTRACE No. 1 Rauental / Rastatt

WATERTRACE No. 2 Klärwerk Mannheim

WATERTRACE No. 3 Klärwerk Baden-Baden-Sinzheim

WATERTRACE No. 4 Testzentrum UNISENSOR

WATERTRACE No. 5 IWB = Industrielle Werke Basel

WATERTRACE No. 6 in Vorbereitung /Bad Sassendorf

WATERTRACE No. 7 in Vorbereitung / Dülmen

Die wichtigste Erkenntnis der Feldtests ist die Tatsache, dass wegen der unvermeidlichen Bildung von Belägen im Messsystem (Küvetten, optische Fenster, optische Linsen, etc.) bei allen WATERTRACE Sensor-Systemen (außer Rauental) automatische Reinigungsanlagen nachgerüstet werden mussten. Dabei wird von den Erfahrungen der ca. 3000 ALCOPRINT Alkoholmesssysteme der UNISENSOR GmbH in der Offset-Druckindustrie Gebrauch gemacht.



Abbildung 27: WATERTRACE No. 1: Wasserwerk Rauental in Rastatt



Abbildung 28: WATERTRACE No. 2: Klärwerk Mannheim



Abbildung 29: WATERTRACE No. 4: UNISENSOR GmbH, Entwicklungssystem



Abbildung 30: WATERTRACE No. 3: Klärwerk Baden-Baden-Sinzheim

## 5 Online-Einzelstoffmessungen in Klärwasser unter Einsatz des Gradienten-Verfahrens

### Derzeitiger Stand des Einzelkomponenten Spurenstoff Analysators

Vereinfachtes Fließschaltbild „Watertrace + Chromatographie“

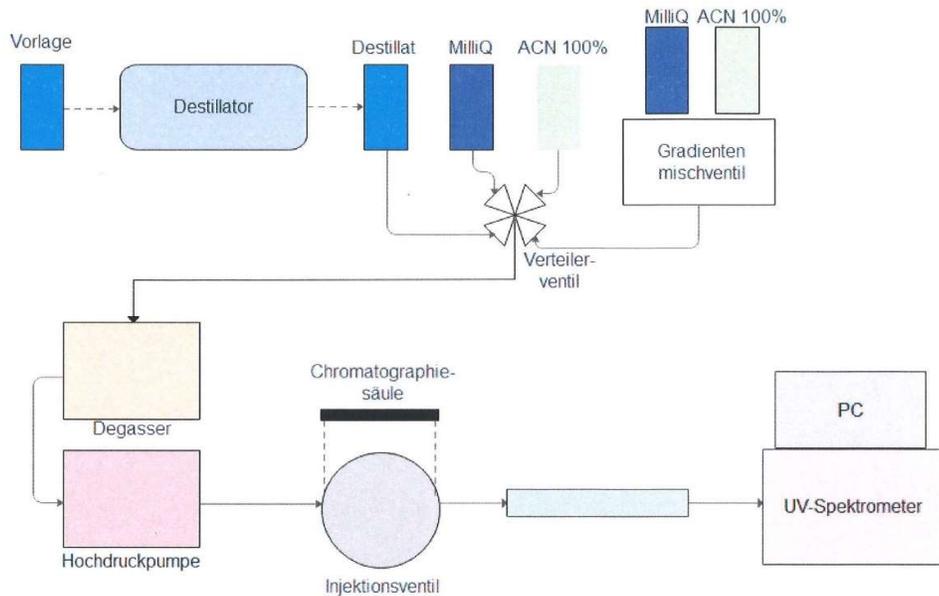


Abbildung 31: Derzeitiger Stand des Systems zur Einzelkomponenten – Analyse durch Anreicherung, chromatische Trennung und UV-Spektroanalyse von Spurenstoffen.

In Abb. 31 ist der derzeit für ein Online-Spurenstoff–Einzelkomponenten–System realisierte technische Stand schematisch skizziert. Die in die Vorlage gepumpte Klärwasser–Probe wird in dem in Abb. 8 gezeigten System destilliert. Das Destillat gelangt über ein Verteilerventil in einen Entgaser und wird über eine Hochdruckpumpe in das Säulensystem gepresst. Anschließend wird die im Säulensystem enthaltene Probe mit Hilfe des Gradientenmischsystems mit Mischungen aus doppelt destilliertem Wasser bei zeitlich ansteigender Konzentration von Acetonitril die in der Säule gespeicherte Mischung aus Spurenstoffen chromatographisch getrennt, in das UV–Spektrometer überführt und in einer Spektren-Vielfalt dokumentiert.

In einem weiteren Technologietransfer-Schritt wurde das zur Anreicherung und zur zeitlichen Trennung der Spurenstoffe entwickelte SPE-Verfahren an einer Klärwasser-Probe aus einem Standard-Klärwerk untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Versuche ergaben die in Abb. 32 bis Abb. 38 dargestellten Spektren. Aufgrund der guten Erfahrungen mit der sogenannten Gradientenmethode, d. h. dem mit zeitlich variiertem Anstieg der Lösemittelkonzentration von mit Acetonitril zeitversetzt freigesetzten Spurenstoffe 1 bis 7, wurden die zugehörigen UV-Spektren 19 bis 42 (Spurenstoff 1), 69 bis 95 (Spurenstoff 2), 118 bis 140 (Spurenstoff 3), 169 bis 182 (Spurenstoff 4), 240–261 (Spurenstoff 5), 271 bis 326 (Spurenstoff 6), 356 bis 416

(Spurenstoff 7), ermittelt. Dabei konnte bewiesen werden, dass durch zusätzlichen Einsatz der Gradientenmethode eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt wird. Als System zur Online-Realisierung der Gradientenmethode wurde ein am Markt verfügbares automatisches Mischsystem mit einstellbaren Parametern, wie z. B. Konzentrationsschritte der zeitlichen Erhöhung der Lösemittelkonzentration, des Gesamtkonzentrationsbereichs, der Gesamtdauer des Lösevorgangs, eingesetzt. Der jeweilige Typ, der in Abb. 32 bis 38 dargestellten Spurenstoffgruppe wird aus der zugeordneten Retentionszeit ermittelt. Letztere wurde in diesem Bericht noch nicht bestimmt und muss in weiteren Chromatogrammen mit Test-Spurenstoffen nachkalibriert werden.

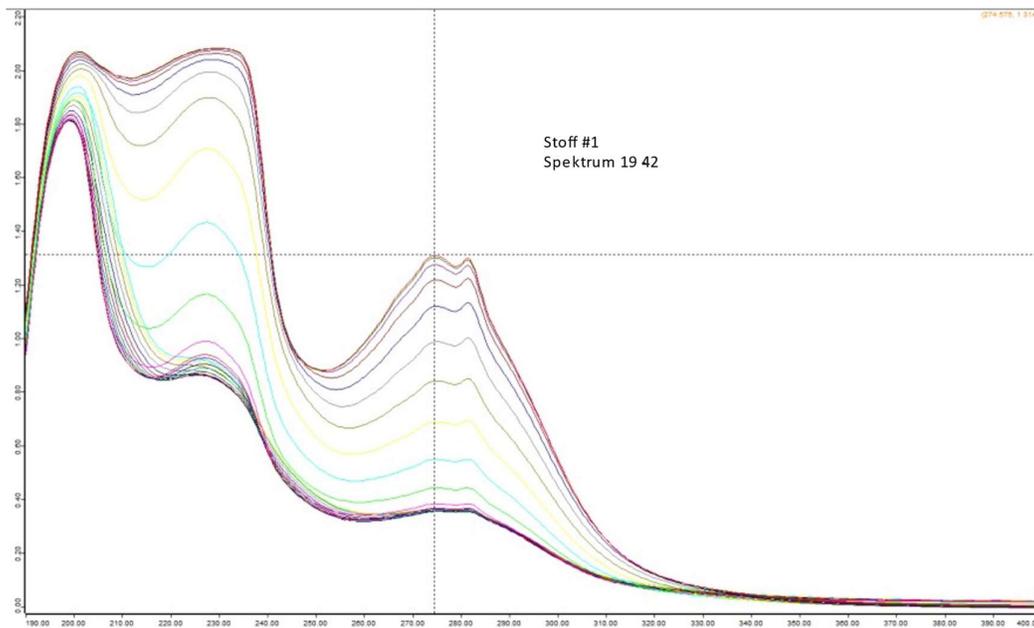


Abbildung 32: Spektren einer Klärwasserprobe in zeitlicher Reihenfolge Nr. 19-42 für Stoff 1

Die Abb. 32 bis 38 zeigen UV-Absorptionsspektren, die an ein- und demselben Klärwasser mit unbekannter Zusammensetzung aufgenommen wurden. Die pro Abbildung gezeigten Spektren sind zeitliche Folgen, die während des Gradientenprozesses, von unten nach oben gesehen, auftauchen, anwachsen, ein Maximum erreichen, um danach wieder nach unten abzufallen.

Aus dem jeweiligen Maximalwert einer Spektrengruppe wird die Konzentration des Spurenstoffs ermittelt. Aus der UV-Kurvenform kann der Spurenstoff berechnet werden. Bei Abb. 32 könnte es sich um den Spurenstoff Benzotriazol handeln. Eine Bestätigung dieser Annahme kann durch Vergleich mit einem UV-Spektrum einer reinen Benzotriazol-Probe erbracht werden.

Aus Abb. 33 könnte aus dem bei 280 nm liegenden Hauptpeak geschlossen werden, dass es sich um den Spurenstoff Diclofenac handelt. Die übrigen Spektren, die in den Abb. 34 bis Abb. 36 gezeigt sind, sind nicht spontan mit bloßem Auge zu ermitteln. Letzteres könnte in einem ersten Schritt durch Einsatz von Spektren-Bibliotheken erfolgen.

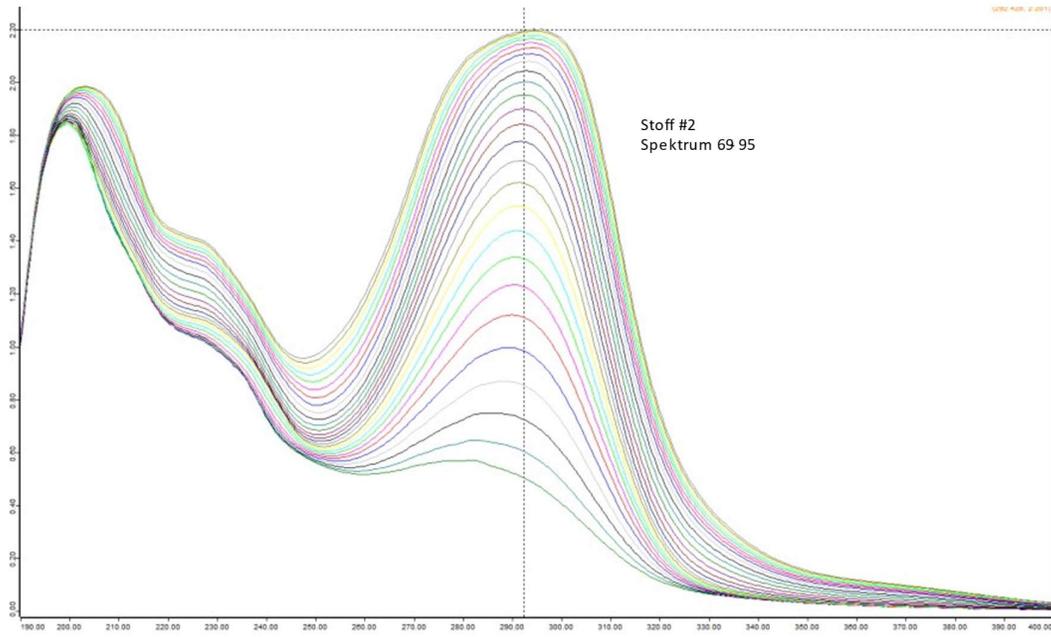


Abbildung 33: Spektren einer Klärwasserprobe nach dem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 69-95, Stoff 2

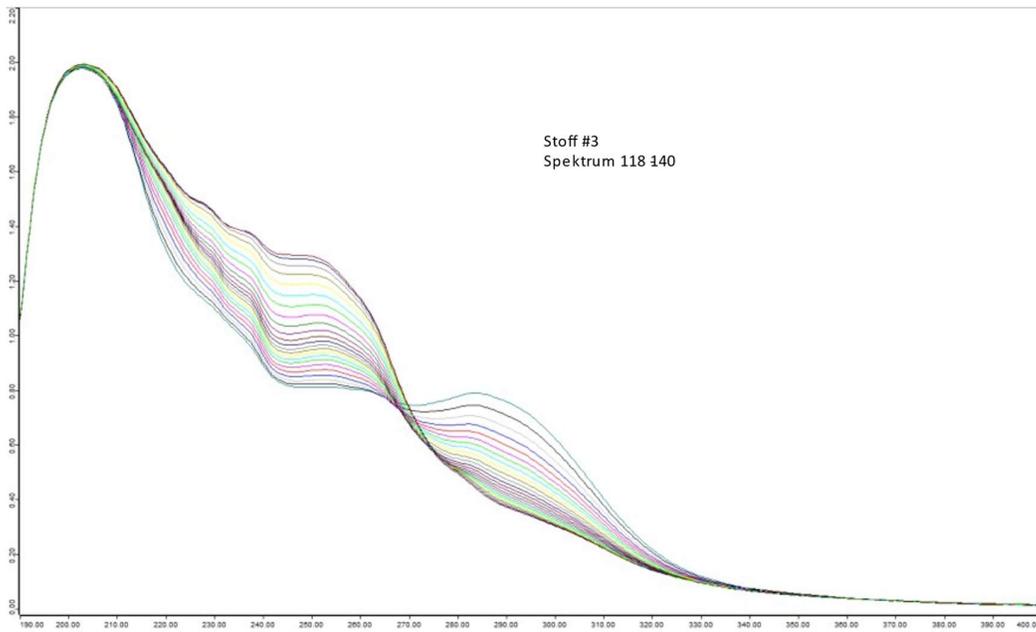


Abbildung 34: Spektren einer Klärwasserprobe nachdem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 118 bis 140

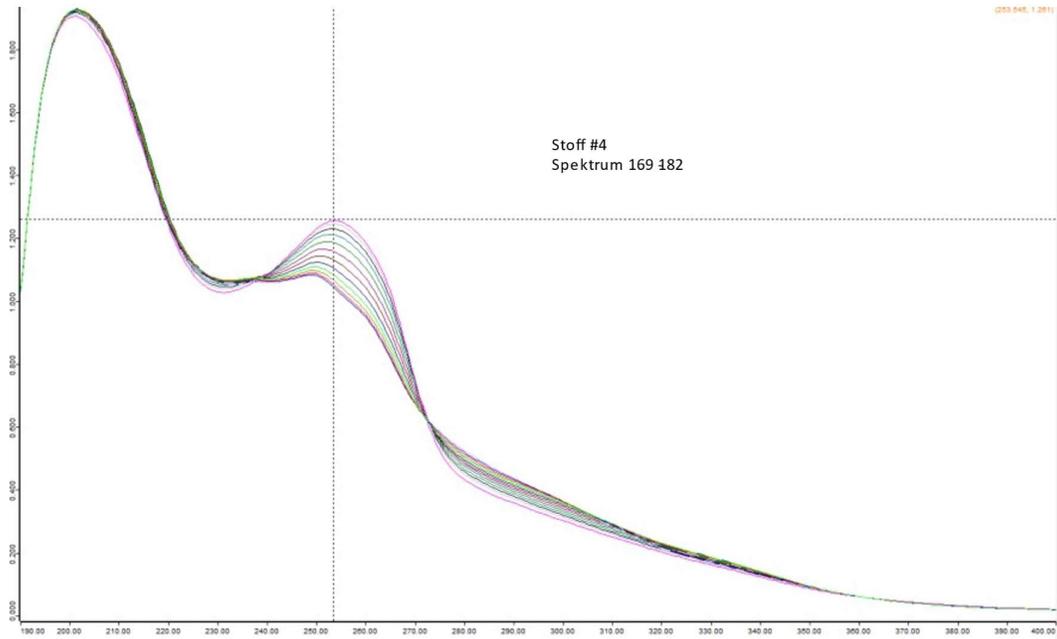


Abbildung 35: Spektren einer Klärwasserprobe nachdem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 169 bis 182

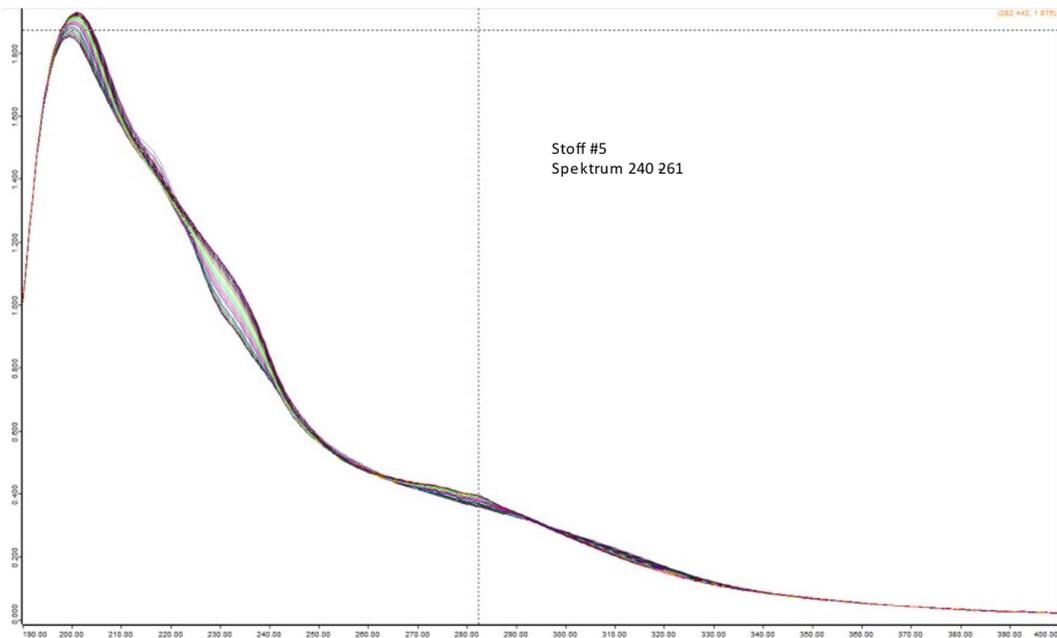


Abbildung 36: Spektren einer Klärwasserprobe nachdem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 240 bis 261

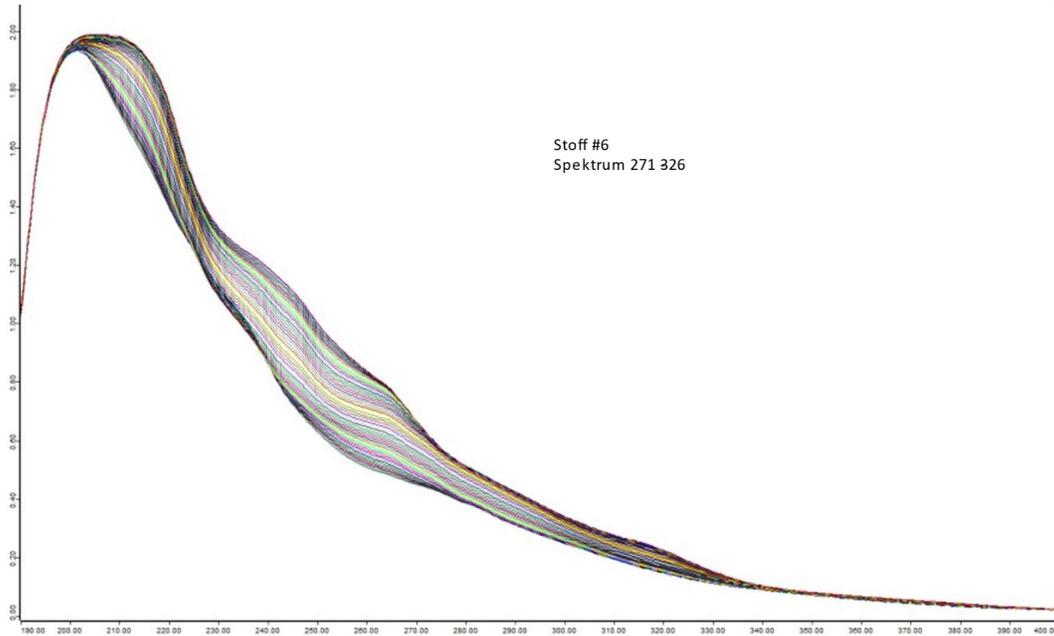


Abbildung 37: Spektren einer Klärwasserprobe nachdem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 271 bis 326

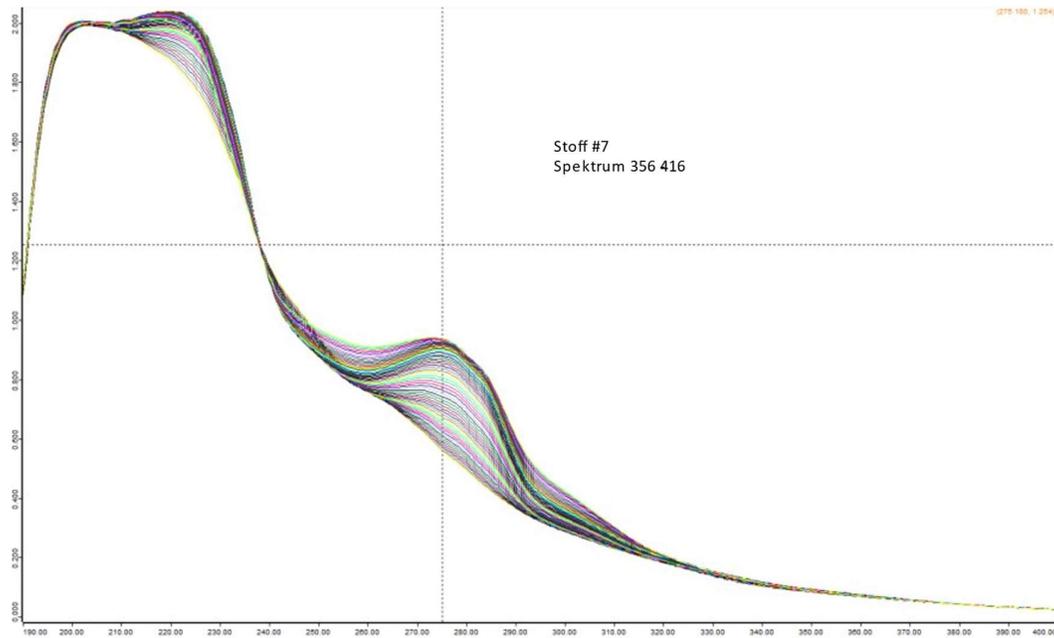


Abbildung 38: Spektren einer Klärwasserprobe nachdem Gradientenverfahren in zeitlicher Reihenfolge Nr. 356 bis 416

## 6 DISKUSSION

Im Rahmen des DBU-Förderprojektes konnten Entwicklungen in Seriennähe gebracht werden, die im Online-Betrieb die quantitative Bestimmung der jeweiligen chemischen Verbindungen nach Anreicherung sowie nach zeitlicher Trennung der Spurenstoffe aus den Multikomponenten-Spurenstoff-Gemischen in Klärwasser ermöglichen.

Zum einen ist festzustellen, dass durch Integration der Spektren über vorwählbare Wellenlängen-Bereiche die Summen der Gesamtkonzentrationen im Zulauf und Ablauf und daraus die Eliminationsraten der PAK Stufe 4 online erfasst werden können. Ferner ermöglicht eine erfolgreich entwickelte Ausweitung des Spektroskopie-Systems unter Nutzung der Erfahrungen aus chromatographischen Laboranalysen die quantitative Online-Erfassung von einzelnen Spurenstoff-Molekülverbindungen und der zugehörigen Konzentrationen in Klärwasser- Multikomponenten-Gemischen. Darüber hinaus kann der finanzielle Wert der Aktivkohle für den Eliminationsprozess in EUR pro Tonne mit dem Verfahren ermittelt werden, so dass Preis-Vergleiche zwischen Produkten verschiedener PAK-Lieferanten möglich sind. Nicht zuletzt ist das System zur Aufdeckung von Fremd-Einleitungen in das Klärwasser-System, z. B. bei unerwünschten Behälter-Entleerungen von industriellen Einleitern, prädestiniert.

Die jetzt - nach dem erfolgreich vollzogenen Technologietransfer aus der Wissenschaft und Forschung in die raue technische Anwendung - sich anschließende Herausforderung besteht darin, diese Ergebnisse in funktionsfähige Online-Technik mit Eignung zum 24-h-Dauerbetrieb, umzusetzen. Die Chancen dazu stehen gut, weil im Rahmen dieser Grundsatzentwicklungen stets mit Nachdruck auf die Übertragbarkeit der neuen Technik in den Prozess-Betrieb geachtet wurde.

Ausgehend von den bisher üblichen Laboruntersuchungen, die bis zu 30 verschiedene Spurenstoffe umfassen und deren Labor-Analyse bis zu mehreren Tagen dauert, liegt ein weiteres Problem dieser Vorgehensweise darin, dass eine praxisorientierte Bediener-Betriebsmannschaft in der Regel sich schwer tut, aus ca. 30 Messergebnissen der verschiedenen Konzentrationen der Spurenstoffe logische und ökonomische Handlungsweisen im laufenden Betrieb, insbesondere an Feiertagen und Wochenenden, eine zufriedenstellende Regelung der Zugabe von Aktivkohle bzw. von Ozon, durchzuführen. Daher war die Erfindung einer Regelung über die Konzentrationswerte einer Schlüsselkomponente, wie z. B. Benzotriazol, ein entscheidender Gedanke für die praxisorientierte Machbarkeit, d. h. Automatisierbarkeit, des Eliminationsprozesses, insbesondere auch im Hinblick auf die Umsetzung der Technik in einen Online-Vorgang. Die gewählte Schlüsselkomponente ist dabei dadurch gekennzeichnet, dass sie im Rahmen der Elimination, durch z. B. Pulveraktivkohle oder auch durch Ozon, als zeitlich letzte im Eliminationsprozess von mehreren verschiedenen Gruppen-Spurenstoffen in der Pulveraktivkohle oder durch Ozon, aus dem Klärwasser verschwindet, so dass davon auszugehen ist, dass beim Erreichen eines gesteckten Eliminationsgrads der letzteren auch andere Spurenstoffe eliminiert sind.

Im Klartext heißt das, dass bei Benzotriazol als Leitgröße des Eliminationsprozesses per PAK, die besser sorptiv entfernbaren Stoffe Metoprolol, Carbamazepin, Diclofenac, eliminiert sind, sobald Benzotriazol aus dem Klärwasser unterhalb des Zielwerts als eliminiert gilt. Der große Vorteil dabei ist, dass lediglich der Stoff Benzotriazol als Mess- und Regelgröße erfasst und ständig auf einen Wert unterhalb des geltenden Grenzwertes geregelt werden muss.

Die Herausforderung bei der Überführung des derzeitigen Systems in die Online-24-h-Praxis im Klärwerksbetrieb wird sein zu prüfen und zu optimieren, dass die Funktionen Anreicherung und zeitlichen Trennung der Spurenstoffe gelingen. Schwerpunkte der Bewährungsproben werden ferner in der Praxis die Füllmaterialien der C18-SPE-Kartuschen sein, deren Eignung und deren Standzeiten in realen verschmutzten Klärwässern zu ermitteln sind und zwar dahingehend, ob die Anreicherung und Trennung der Spurenstoffe unter Einsatz des Lösemittels Acetonitril die spezifizierten Qualitäten erreichen. Falls ja, ist davon auszugehen, dass der Technologietransfer in die Praxis erfolgreich sein wird. Die Wahrscheinlichkeit für einen geordneten Langzeitbetrieb ist sehr hoch, da dank der vorgeschalteten erfindungsgemäßen Destillations-Technik Verschmutzungen auf das notwendige Minimum reduziert sein dürften.

Zu erwähnen bleibt jedoch noch, dass der Vorgang des richtigen Füllens des Materials in die C18-Kartuschen eine Tätigkeit darstellt, die im Rahmen der Serienproduktion sorgfältig eingeübt werden muss. Ferner muss damit gerechnet werden, dass die derzeit von der Behörde vorgeschriebenen periodischen Laboruntersuchungen auch in Zukunft erforderlich sein werden, da durch Vergleiche zwischen Laboruntersuchungen und Online-Messungen die Richtigkeit der Online-Ergebnisse periodisch abgesichert werden muss.

Es bleibt festzustellen, dass sich anschließende Tests und Entwicklungen in der Kläranlagen-Praxis insbesondere die folgenden Schwerpunkte betreffen:

- Online-Einzelstoff-Analytik ausgewählter Klärwasser-Spurenstoffe unter Einsatz der neuen, innovativen Online-SPE-Methode mit Lösemittel-Gradient, d. h. gestufter Elution.
- Sicherstellung einer ausreichenden Langzeit-Standzeit des SPE-Materials im Online-Prozess, mit vorgeschalteter Destillation.
- Weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur SPE-Anreicherung kombiniert mit der Elution ohne Lösemittel, d. h. mit rein wässrigen Eluenten über einen Temperaturgradienten.

Bezüglich der Produktion, der Vermarktung und des Verkaufs dürften sich nach aktuellem Stand keine wesentlichen Hürden ergeben.

Ab Oktober 2021 wird daher die Gesamtanlage einschließlich der Ausbaustufe 1 und 2 bei potenziellen Kunden angeboten. Die Regelung der PAK-Zugabe erfolgt gemäß den mit dem PLS-Algorithmus-Messwerten der Leitgröße Benzotriazol im Zulauf von Stufe 2 zunächst ‚per Handbetrieb‘, um im Online-Modus vorab praktische Erfahrungen zu sammeln. Ab Januar 2022 ist geplant auf die automatische Regelung umzuschalten. Aus Sicherheitsgründen wird danach bis zum 30.06.2022 alle 6 Stunden, d. h. im 3-Schicht-Betrieb, die Benzotriazol-Meßwerte im Zu-/und Ablauf per Modem-Verbindung direkt aus Karlsruhe durch Service-Personen abgefragt.

## Teil TZW

### 7 Monitoring des Abwassers mit Laboranalytik (AP 7)

Im Rahmen des Projekts wurde über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen im Frühjahr 2019 ein Monitoring von Einzelstoffen der KomS-Liste durchgeführt. Hierzu wurden die 24-h-Tagesmischproben des Klärwerks vom Zulauf und vom Ablauf der vierten Reinigungsstufe mit etablierter Laboranalytik (LC-ESI-MS/MS) untersucht. Ziel der Arbeiten war es, einen Überblick über die Gehalte und die Schwankungsbreite innerhalb weniger Tage zu bekommen, so dass damit die vom WATERTRACE erhaltenen Detektorsignale abgeglichen werden können.

Parallel zu der Auswahl an 14 organischen Einzelsubstanzen der KomS-Liste wurden auch einige weitere allgemeine Wasserparameter bestimmt (DOC, UV-VIS-Spektrum, SAK254, Leitfähigkeit, pH-Wert, HPLC-DAD, Standardanionen per IC-LF). Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zu diesen Messungen anhand von Ganglinien dargestellt und schließlich als Mittelwerte mit Standardabweichungen tabelliert.

#### 7.1 Chlorid und Sulfat

Die beiden Anionen Chlorid und Sulfat zeigten keine signifikanten Änderungen in den 24-h-Mischproben zwischen dem Zulauf der Kläranlage und dem Ablauf der vierten Reinigungsstufe (Abb. 39). Die Gehalte werden somit nicht über den Prozess der Abwasserbehandlung verändert. Im untersuchten Zeitraum traten nur mäßige Schwankungen auf. Aus den Gehalten dieser beiden Ionen kann z. B. bei Regenereignissen etwas zum Verdünnungsgrad des Wassers ausgesagt werden, da im Regenwasser nur geringe Gehalte von Chlorid und Sulfat enthalten sind. Der Chlorid-Gehalt kann aber auch durch Streusalz in umgekehrter Weise bei Regenereignissen beeinflusst werden.

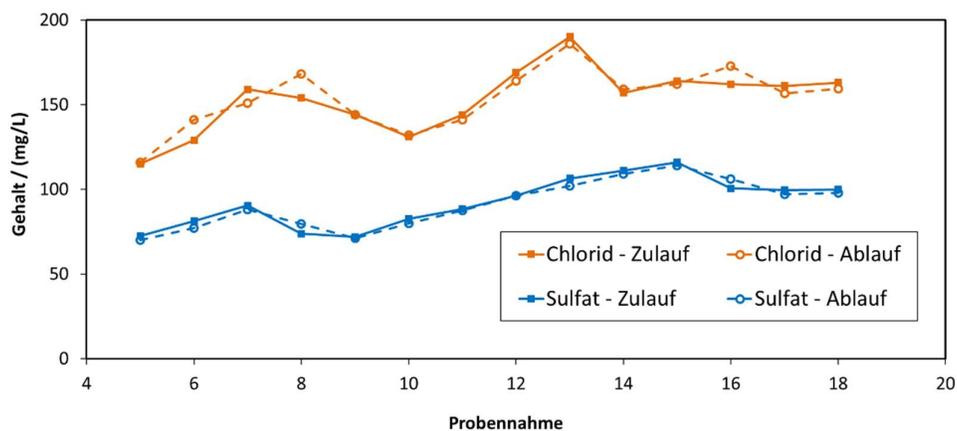


Abbildung 39: Ganglinien von Chlorid und Sulfat in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

## 7.2 Elektrische Leitfähigkeit

Auch die elektrische Leitfähigkeit des Wassers zeigte im untersuchten Zeitraum keine auffälligen Veränderungen. Sie ist als Summenparameter der ionischen Verbindungen auch direkt mit den Hauptionen des Wassers (Chlorid, Sulfat, Calcium, Magnesium, Natrium, ...) gekoppelt. Sie lag in einem Bereich um 1,2 mS/cm. Die beiden Ganglinien aus Abb. 40 des Zu- und Ablaufs zeigen zudem, dass im Prozess der Abwasserbehandlung keine signifikanten Änderungen in der Leitfähigkeit messbar sind. Die Werte des Zu- und Ablaufs können als identisch angesehen werden.

## 7.3 Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK)

Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit wird im SAK-Wert eine deutliche Reduktion des Messwerts gefunden (Abb. 40). Diese Verringerung der Absorption kann über eine Elimination von organischen Verbindungen aus dem Abwasser erklärt werden. Hierbei sind neben biologischen Prozessen vor allem die Adsorption an Pulveraktivkohle in der vierten Reinigungsstufe zu nennen. Aber auch Transformationsprozesse, bei denen z. B. Doppelbindungen in Molekülen eliminiert werden, sorgen für eine Verringerung des SAKs. Dies kann durch biologische Prozesse, oder durch oxidative Verfahren (z. B. Ozonung) erreicht werden.

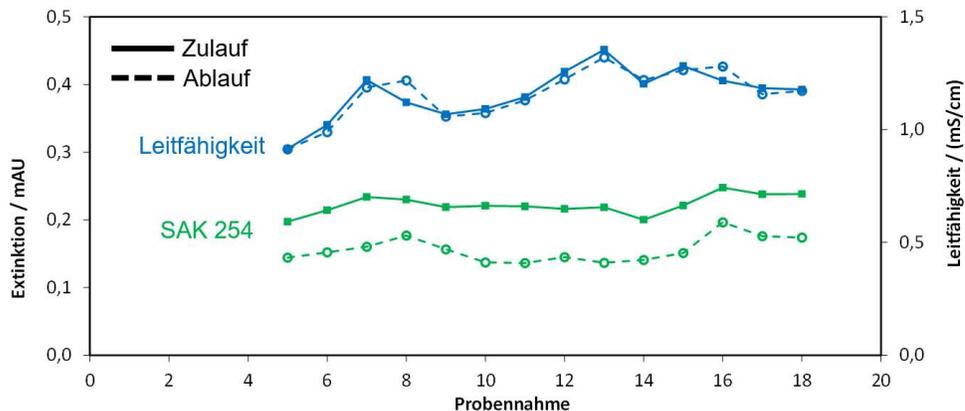


Abbildung 40: Ganglinien der elektrischen Leitfähigkeit und des SAK254 in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

Zur weiteren spektralphotometrischen Charakterisierung des Abwassers wurden UV-VIS-Spektren filtrierter Proben aufgenommen. In Abb. 41 sind beispielhaft die Absorptionsspektren von drei Probenahmen des Zu- und Ablaufs aufgetragen. Die Messungen zeigen, dass zwischen den Absorptionskurven des Zulaufs (durchgezogene Linien) und denen des Ablaufs (gestrichelte Linien) signifikante Unterschiede bestehen, die Spektren einer Probenahmestelle aber fast deckungsgleich sind. Letztlich stellt der SAK254 einen Einzelwert zu einer Wellenlänge dar (und kann aus dem Spektrum extrahiert werden), wohingegen das gesamte Spektrum einen großen Wellenlängenbereich berücksichtigt und mehr Informationen enthält.

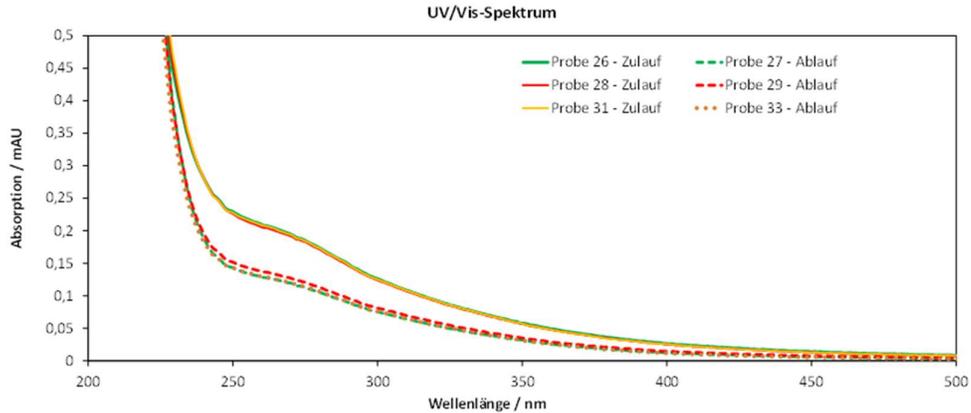


Abbildung 41: UV-VIS-Absorptionsspektren filtrierter Abwasserproben aus dem Zu- und Ablauf.

## 7.4 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Der SAK254 wird zum größten Teil durch organische Verbindungen bestimmt. Aus diesem Grund korrelieren die Gehalte an gelösten organischen Verbindungen (DOC) und die SAK-Werte in einem gewissen Rahmen miteinander. In Abb. 42 sind die erhaltenen DOC-Werte des Zu- und Ablaufs dargestellt. Mit Ausnahme eines Werts (Probenname #9) liegen die Werte auf einem vergleichbaren Niveau. Die Differenz zwischen beiden Werten stellt ein Maß für die Stoffreduktion durch die Abwasserbehandlung dar. Hierfür können biologische Prozesse und die Behandlung mit Pulveraktivkohle verantwortlich gemacht werden. Auch die Adsorption an Klärschlamm ist zu beachten.

## 7.5 Nitrat

Im Gegensatz zu den Anionen Chlorid und Sulfat kann für Nitrat in den Proben eine deutliche Erhöhung des Gehalts im Ablauf festgestellt werden. Es ist zu vermuten, dass dieser Nitrat-Stickstoff aus diversen anderen stickstoffhaltigen Quellen des Abwassers im Zuge von biologischen Prozessen gebildet wird.

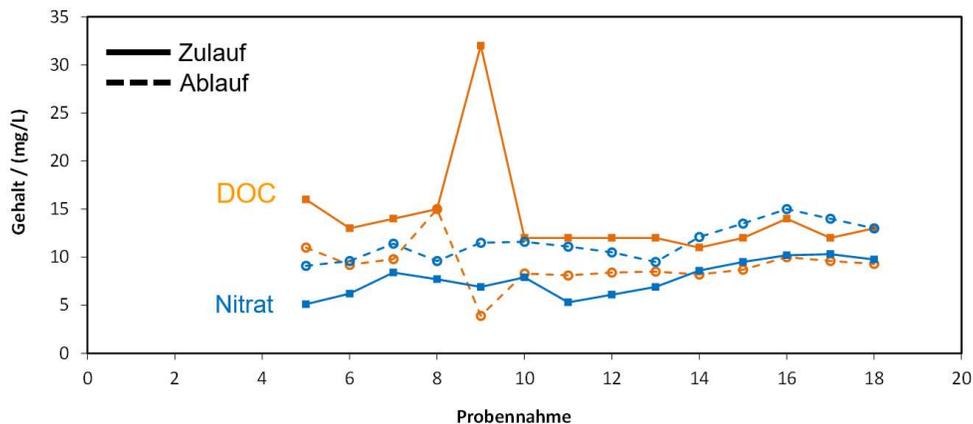


Abbildung 42: Ganglinien zum DOC- und Nitrat-Gehalt in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

Die Ganglinien der untersuchten KomS-Einzelstoffe sind in den folgenden vier Abbildungen dargestellt (Abb. 43 bis Abb. 46). In den Abbildungen sind in durchgezogenen Linien die Werte des Zulaufs und mit gestrichelter Linie mit korrespondierender Farbe die Werte des Ablaufs aufgetragen.

Im Falle der Benzotriazole (Abb. 43) kann für alle drei Einzelsubstanzen eine gute Eliminierung durch die Pulverkohle gefunden werden.

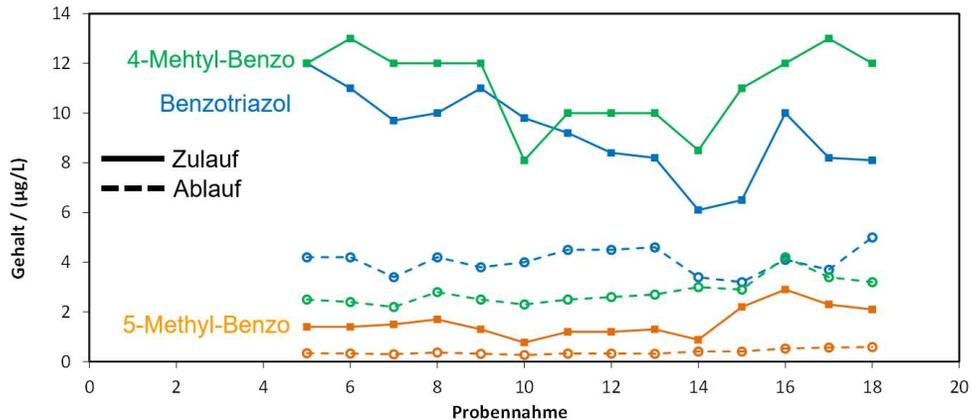


Abbildung 43: Ganglinien der Benzotriazole in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

Auch für Valsartan und Hydrochlorothiazid werden gute Eliminierungen gefunden (Abb. 44). Für Sulfamethoxazol ist hingegen keine signifikante Stoffreduktion feststellbar. Diese Problematik ist bekannt und es wird die schlechte Sorption mit dem polaren/ionischen Charakter des Moleküls erklärt.

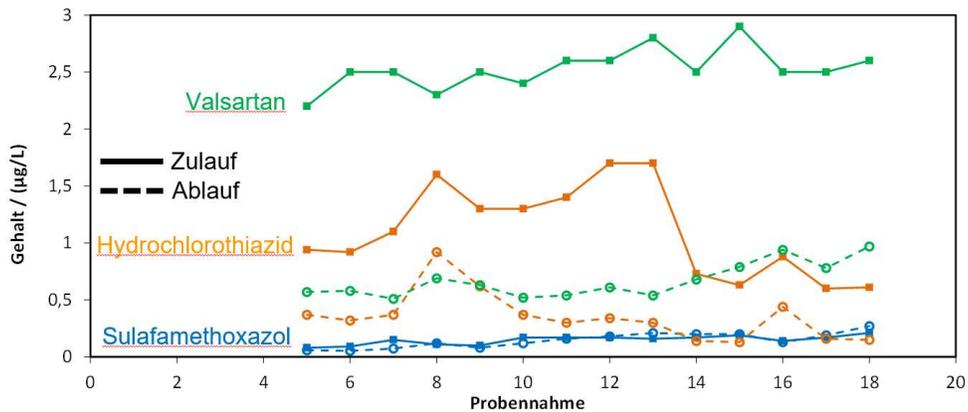


Abbildung 44: Ganglinien von Valsartan, Hydrochlorothiazid und Sulfamethoxazol in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

Für die Stoffe Diclofenac, Candesartan und Carbamazepin wird hingegen wieder eine gute Elimination durch Pulverkohle gefunden (Abb. 45). Das gleiche lässt sich auch für die Verbindungen Metoprolol, Gabapentin und Irbesartan ableiten (Abb. 46).

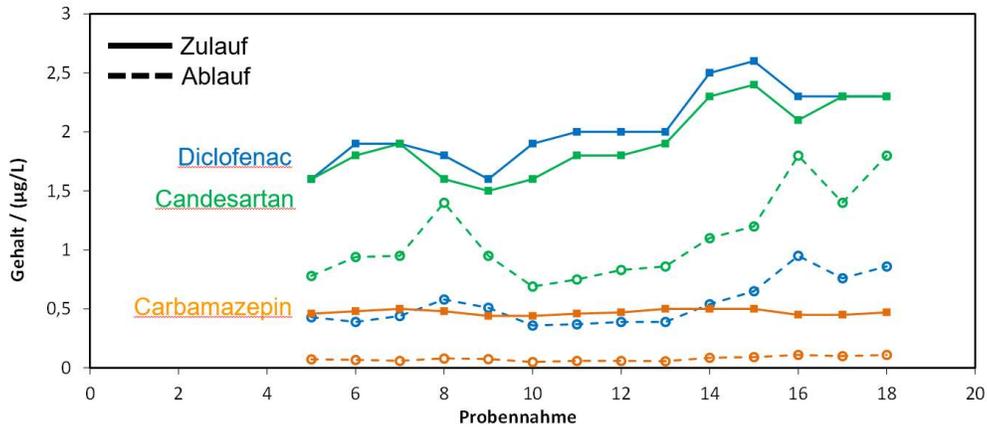


Abbildung 47: Ganglinien von Diclofenac, Candesartan und Carbamazepin in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

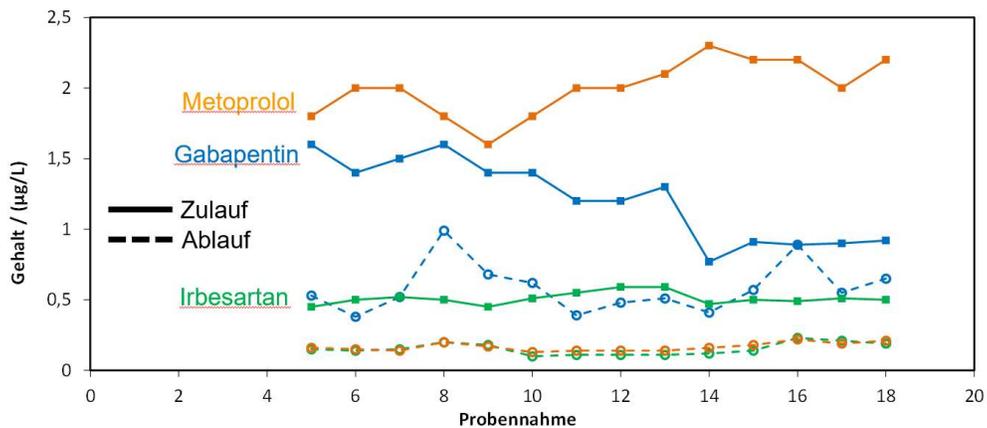


Abbildung 48: Ganglinien von Metoprolol, Gabapentin und Irbesartan in 24-h-Mischproben im Verlauf des Monitorings vom Zulauf der Kläranlage und Ablauf der vierten Reinigungsstufe.

Die Zusammenfassung und statistische Auswertung des Monitorings zu den KomS-Einzelstoffen ist in Tabelle 49 zu finden. Darin sind die Mittelwerte des Zu- und des Ablaufs zusammen mit den über das Monitoring ermittelten Standardabweichungen gelistet. Es ist zu beachten, dass in diesen Standardabweichungen sowohl Unsicherheiten der analytischen Bestimmung, als auch Veränderungen durch unterschiedliche Zulaufgehalte oder Veränderungen in der Abwasserbehandlung kombiniert vorliegen. Beispielsweise kann das Wetter einen deutlichen Einfluss auf diese Gehalte nehmen (ggf. Verdünnung durch Regen). In grüner Farbe sind die Substanzen hinterlegt, die sich prinzipiell über das WATERTRACE messen lassen. Andere Verbindungen (z. B. Sulfamethoxazol) besitzen zwar eine UV-Absorption, gehen aber im Zuge der Probenvorbereitung per Destillation verloren.

In der Tabelle ist ebenfalls der Mittelwert des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) mit seiner Standardabweichung ergänzt. Der Wert verringert sich von ca. 14 mg/L im Zulauf bis auf 9 mg/L im Ablauf der vierten Reinigungsstufe. Im Vergleich dieses Summenparameters (mg/L-Bereich) mit der Einzelstoffanalytik (µg/L-Bereich) wird deutlich, dass die Verbindungen der KomS-Liste nur ca. 0,1 %

des im Wasser detektierten organischen Kohlenstoffs erklären. Dieser deutlich höhere Gehalt, der von hunderten anderer organischer Substanzen verursacht wird, ist auch für die Online-Detektion des WATERTRACE von großer Bedeutung. Es ist nämlich davon auszugehen, dass ein bedeutender Anteil des DOC auch mit dem Prozess der Probenvorbereitung und Absorptionsmessung kompatibel ist und zu einem gewissen Messeffekt führt.

Tabelle 49: Mittelwerte, Standardabweichungen und Eliminationen zu den KomS-Einzelsubstanzen und zum DOC im Zu- und Ablauf zur vierten Reinigungsstufe. Grün hinterlegte Verbindungen sind prinzipiell mit der analytischen Methodik des WATERTRACE messbar.

	Mittelwert Zulauf / (µg/L)	Mittelwert Ablauf / (µg/L)	Entfernung / %
DOC	13,68 ± 2,24	9,14 ± 3,94	26 ± 8
<b>Benzotriazol</b>	<b>9,22 ± 0,50</b>	<b>4,06 ± 1,45</b>	<b>55 ± 9</b>
5-Methylbenzotriazol	1,41 ± 0,10	0,39 ± 0,49	74 ± 7
<b>4-Methylbenzotriazol</b>	<b>13,50 ± 0,51</b>	<b>2,80 ± 3,39</b>	<b>74 ± 5</b>
<b>Candesartan</b>	<b>2,15 ± 0,35</b>	<b>1,10 ± 0,36</b>	<b>43 ± 15</b>
Carbamazepin	0,51 ± 0,02	0,08 ± 0,05	84 ± 4
<b>Diclofenac</b>	<b>2,11 ± 0,19</b>	<b>0,54 ± 0,27</b>	<b>74 ± 7</b>
Gabapentin	1,50 ± 0,17	0,58 ± 0,40	49 ± 19
Irbesartan	0,57 ± 0,04	0,15 ± 0,08	70 ± 9
<b>Metoprolol</b>	<b>2,16 ± 0,03</b>	<b>0,17 ± 0,28</b>	<b>92 ± 2</b>
Sulfamethoxazol	0,19 ± 0,06	0,15 ± 0,07	5 ± 25
Ibuprofen	< BG	< BG	-
<b>Hydrochlorothiazid</b>	<b>2,80 ± 0,15</b>	<b>0,67 ± 0,42</b>	<b>74 ± 6</b>
MCCP (Mecoprop)	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,02	42 ± 4
Valsartan	1,20 ± 0,20	0,35 ± 0,40	68 ± 12

## 8 Wiederfindungsexperimente mit dotierter Abwassermatrix

Für das bessere Verständnis der Wiederfindung im Prozess der Probenvorbereitung im WATERTRACE wurden per Einzelstoffanalytik Proben vor und nach der Destillation untersucht. In Abb. 50 sind die ermittelten absoluten Gehalte der drei Benzotriazole im Destillat und den korrespondierenden nicht-destillierten Proben wiedergegeben. Die Zulaufprobe #4 wurde zweimal destilliert und analysiert (#4a und #4b). Für Benzotriazol werden im Destillat Gehalte im Bereich um 2 µg/L bis 5 µg/L gefunden. In unkomplizierten Wassermatrices (z. B. unbelastetes Grundwasser) können solche Gehalte gut über das WATERTRACE erfasst werden. Im Falle der Abwassermatrix wird das Absorptionsspektrum jedoch mit weiteren ins Destillat gelangten Verbindungen überlagert, was eine robuste und spezifische Analytik verhindert oder erschwert.

Eine Möglichkeit, dieses Problem anzugehen, ist die Erweiterung des WATERTRACE um eine zusätzliche Probenvorbereitungsstufe. Dies kann die z. B. im Bericht vorgestellte Online-SPE-Methode in Kombination mit der gestuften Elution und transienten UV-Detektion der adsorbierten Verbindungen sein.



Abb. 50: Gehaltsbestimmungen der drei Benzotriazole zu mehreren Probenahmezeitpunkten aus dem März und April 2019 in Zu- und Ablaufproben mit und ohne Destillation als Probenvorbereitungsschritt.

Werden die Ergebnisse mit und ohne Probenvorbereitung ins Verhältnis gesetzt, lässt sich die Wiederfindung der Destillation errechnen. Die Wiederfindungen zu den Proben sind in Abb. 51 aufgetragen.

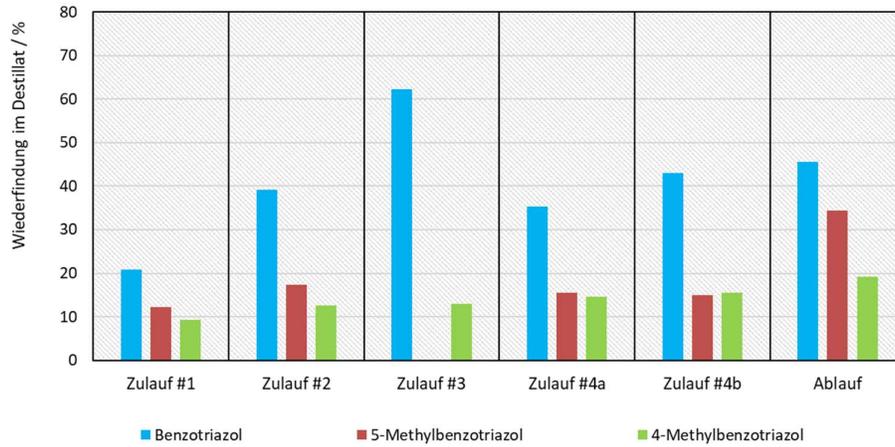


Abbildung 51: Ermittlung der Wiederfindungen des Destillationsprozesses durch Vergleich der Gehalte im Abwasser und im Destillat.

## 9 Laboranalysen zum Ereignis aus dem Juli 2019

Im Juli 2019 wurden in den Ganglinien des WATERTRACE auffällige Veränderungen festgestellt. Ausgelöst durch diese Messungen wurden 24-h-Rückstellproben des Klärwerks und neue Stichproben aus diesem Zeitraum im Labor mit verschiedenen Methoden (UV-VIS-Spektren, LC-DAD, Einzelstoffe der KomS-Liste per LC-ESI-MS/MS und Non-Target-Analytik per LC-ESI-TOF) untersucht. Vom Klärwerk wurde zum Zeitpunkt der Auffälligkeiten ein erhöhter Ammoniumwert festgestellt, was ein Hinweis auf eine gestörte Biologie sein kann. Die SAK254-Detektoren des Klärwerks zeigten keine außergewöhnliche Veränderung in den Ganglinien. In den Proben konnten tatsächlich auffällige Signale von organischen Verbindungen entdeckt werden. Das Vorgehen der Laboruntersuchungen wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

### 9.1 UV-VIS-Spektren

Von den verfügbaren 24-h-Mischproben und den Stichproben wurden nach Filtration der Proben über 0,45 µm mittels eines Laborspektrometers Absorptionsspektren aufgenommen. In Abb. 52 sind in den Mischproben zum Zeitpunkt des Ereignisses deutlich höhere Absorptionswerte im UV-Bereich erkennbar. In der Stichprobe vom 9. Juli liegt die Absorption in weiten Teilen des Spektrums wieder in einem Bereich, wie sie in einer Messung unter „Normalbedingungen“ (März 2019) erhalten wird.

Ergänzend werden in Abb. 53 neben den Spektren der Proben des Zulaufs auch die des Ablaufs wiedergegeben. Die Absorptionen der beiden Mischproben liegen im Ablauf der vierten Reinigungsstufe deutlich niedriger. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die organischen Verbindungen gut mit Pulverkohle aus dem Wasser entfernt werden konnten. Interessant ist, dass die Absorption in der Stichprobe des Ablaufs vom 9. Juni höher als im Zulauf ist. Erklärt werden kann dies ggf. damit, dass zum 9. Juni keine Einleitung mehr erfolgt ist, die Substanz(en) aber an der Kohle sorbiert waren und nun durch Desorptionsprozesse in einem gewissen Teil an das gereinigte Abwasser abgegeben werden.

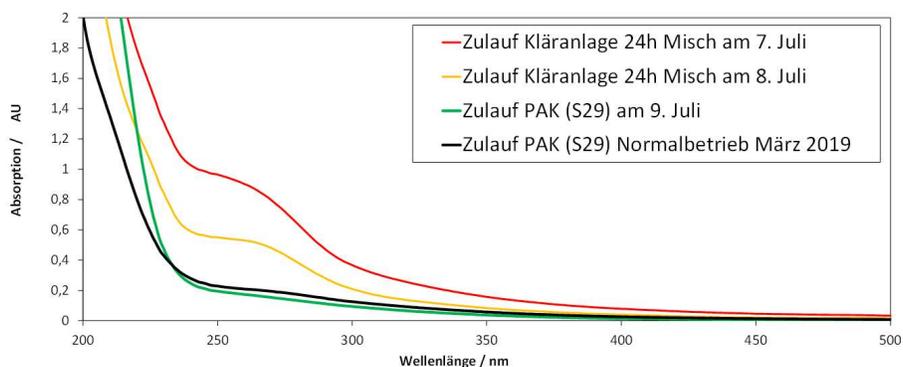


Abbildung 52: UV-VIS-Spektren verschiedener Wasserproben (filtriert) zum Zeitpunkt des Ereignisses Anfang Juli 2019.

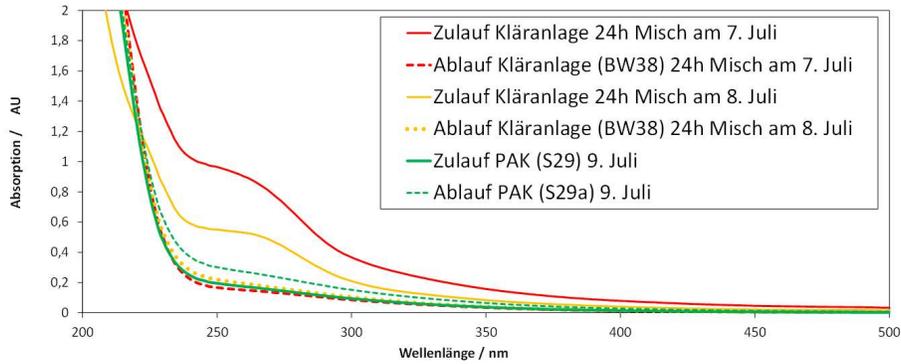


Abbildung 53: UV-VIS-Spektren verschiedener Wasserproben (filtriert) im Vergleich des Zu- und Ablaufs.

## 9.2 LC-DAD-Analytik

Die Aufnahme von UV-VIS-Spektren des filtrierten Abwassers stellt ein Summensignal aller lichtabsorbierenden Verbindungen dar. Um einen besseren Einblick in die Proben zu gewinnen, wurde zusätzlich dazu eine LC-DAD-Methode angewandt, die die Substanzen in den Proben zunächst über eine Reversed-Phase-Chromatographie zeitlich auftrennt und anschließend UV-spektroskopisch untersucht. Es wurde hierzu ein Dioden-Array-Detektor verwendet, der zu jedem Messzeitpunkt ein gesamtes Spektrum aufnimmt. Diese Detektion enthält wesentlich mehr Informationen, wie die Detektion mit nur einer oder wenigen Wellenlängen. Zur Darstellung der Chromatogramme wird jedoch oft eine 2D-Darstellung gewählt, wobei sich auf eine Wellenlänge festgelegt wird.

In den Abb. MMM und NNN sind Messungen mit dieser Methode dargestellt. Zum Vergleich wurden die Messungen der beiden Mischproben mit einer typischen Probe aus dem „Normalbetrieb“ überlagert. Zu mehreren Zeitpunkten können deutlich erhöhte Signale in den Mischproben festgestellt werden. Im Elutionszeitraum zwischen 4 min und 8 min kann eine deutliche Erhöhung des Detektor-signals festgestellt werden. Auf diesem Berg sitzen wenige deutliche Signale im Bereich um 6 min.

Ein sehr hohes Signal wird im Bereich um 1 min gefunden. Es handelt sich vermutlich hier um eine stark polare oder ionische Verbindung, da sie kaum Retention auf der C18-Säule zeigt. Ein Ausschnitt des Chromatogramms in diesem vorderen Bereich ist in Abb. OOO zu sehen. Als Vorwegnahme zu den späteren MS-Messungen sei hier schon gesagt, dass es im Rahmen der Non-Target-Analytik leider nicht geglückt ist, diese Verbindung zu identifizieren.

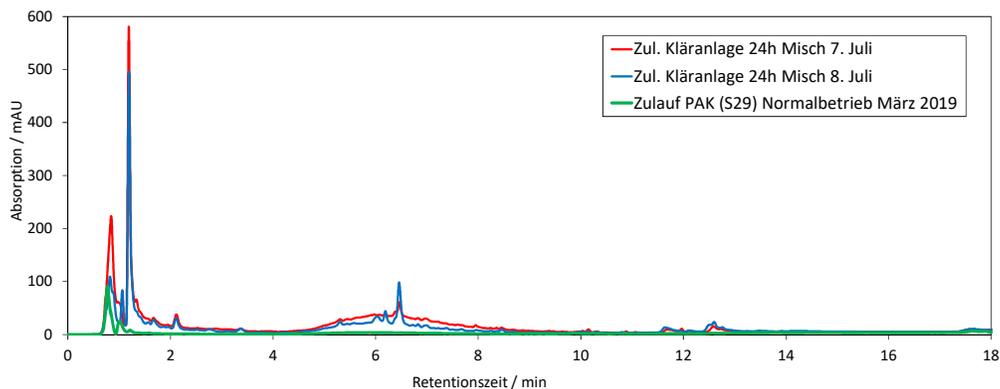


Abbildung 54: Chromatogramme (Detektion bei 228 nm) der beiden 24-h-Mischproben zum Zeitpunkt des Ereignisses im Vergleich mit einer typischen Probe aus dem „Normalbetrieb“

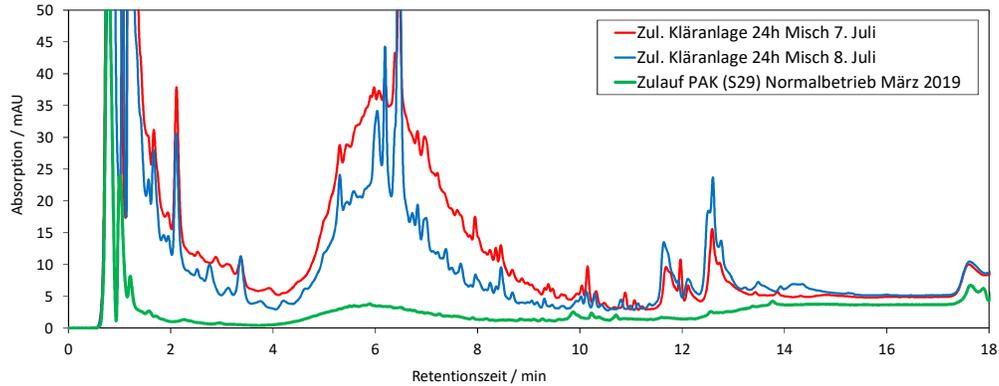


Abbildung 55: Ausschnitt der Chromatogramme (Detektion bei 228 nm) der beiden 24-h-Mischproben zum Zeitpunkt des Ereignisses im Vergleich mit einer typischen Probe aus dem „Normalbetrieb“

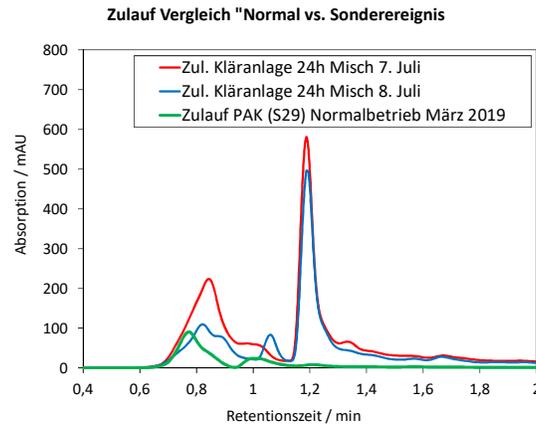


Abbildung 56: Ausschnitt des vorderen Chromatogrammbereichs mit dem dominanten Signal in den beiden Zulauf-Mischproben.

### 9.3 Analytik von Einzelstoffen der KomS-Liste

Zur Ursachenklärung wurden auch die Verbindungen der KomS-Liste mit der etablierten Laboranalytik untersucht. In Abb. PPP sind die Gehalte der Verbindungen aus der KomS-Liste in den untersuchten Proben zu finden. Aus den Werten lässt sich ablesen, dass die Gehalte zwischen den beiden Mischproben und der Stichprobe nicht um Größenordnungen anders liegen und generell die detektierten Gehalte gut vergleichbar mit dem Durchschnitt aus dem Referenzzeitraum März 2019 sind. Anhand einer der untersuchten KomS-Verbindungen kann somit die Auffälligkeit nicht erklärt werden.

Es soll noch kurz auf Gabapentin und Ibuprofen eingegangen werden (magenta-farbener Rahmen). Für Gabapentin werden erhöhte Gehalte in den Zulaufs-Mischproben (ca. 8 µg/L) im Vergleich zum Referenzzeitraum (ca. 1,5 µg/L) festgestellt. Weiterhin werden Gehalte an Ibuprofen ermittelt, wohingegen im Referenzzeitraum Ibuprofen nicht nachweisbar war. Grund für diese beiden Unstimmigkeiten ist der Ort der Probenahme: Für die 24-h-Mischproben (Juli) wurde der Kläranlagen-Zulauf beprobt. Bei den Proben aus dem Referenzzeitraum (März) wurde hingegen der Zulauf zur

vierten Reinigungsstufe beprobt. Über diese unterschiedlichen Probenahmepunkte kann der Unterschied der Ibuprofen-Gehalte gut erklärt werden, da diese Substanz über die biologische Stufe der Kläranlage eliminiert wird. Eine ähnliche Ursache könnte auch für die Gabapentin-Werte vorliegen.

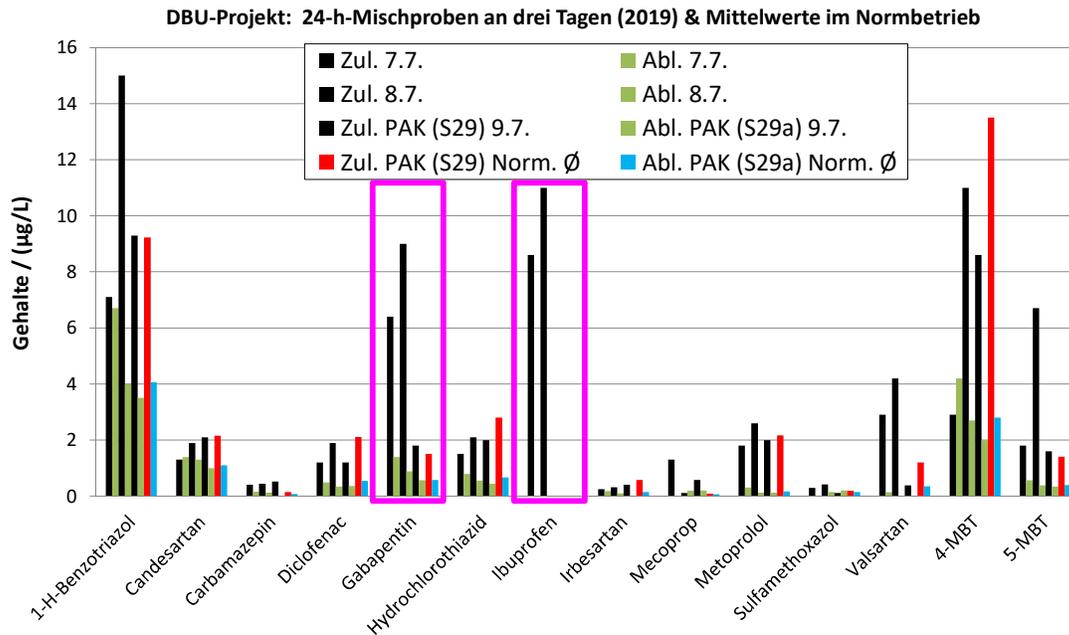


Abbildung 57: Gehalte der Einzelverbindungen der KomS-Liste in den Proben zum Ereignis Anfang Juli und im Vergleich zu Proben aus dem „Normalbetrieb“

## 9.4 Non-Target-Analytik per LC-ESI-TOF

Die bisherigen analytischen Verfahren haben noch nicht die Substanzen aufklären können, die für die Veränderungen im Wasser verantwortlich sind. Zur Untersuchung von Wasserproben mit unbekanntem Inhaltsstoffen bietet sich die Non-Target-Analytik unter Nutzung von hochauflösender Massenspektrometrie an. Über sie können wichtige qualitative Informationen der organischen Substanzen ermittelt werden. Zur Überprüfung der Vermutungen und Quantifizierung des Gehalts sind schließlich aber Vergleichsstandards nötig.

In Abb. 58 sind die Chromatogramme der Zu- und Ablaufproben aus dem Juli im Vergleich zu Proben unter Normalbetrieb aufgetragen. Typischerweise fallen bei einer solchen Darstellung nur Substanzen auf, die in hohen Mengen in der Probe enthalten sind und die sich gut über die Elektrospray-Ionisierung (ESI) ionisieren lassen. Bei der ESI wird dabei zwischen dem negativen Modus und dem positiven Modus unterschieden: Saure Verbindungen (z. B. Carbonsäuren) lassen sich besser im negativen Modus, basische Verbindungen (z. B. Amine) im positiven Modus detektieren. Es gibt jedoch auch genügend Substanzen, die in beiden Modi erfasst werden können. In der Messung im negativen Modus (rote Kurve) fällt ein sehr großes Signal im Bereich um 10 min auf. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um eine Substanz mit hohem Gehalt handelt. Ansonsten kann festgehalten werden, dass sich

auch im TOF ein erhöhter Totalionenstrom (TIC) am Detektor bei der Zulaufprobe aus dem Juli zeigt. Dies deutet ebenfalls auf eine deutlich veränderte Wassermatrix hin.

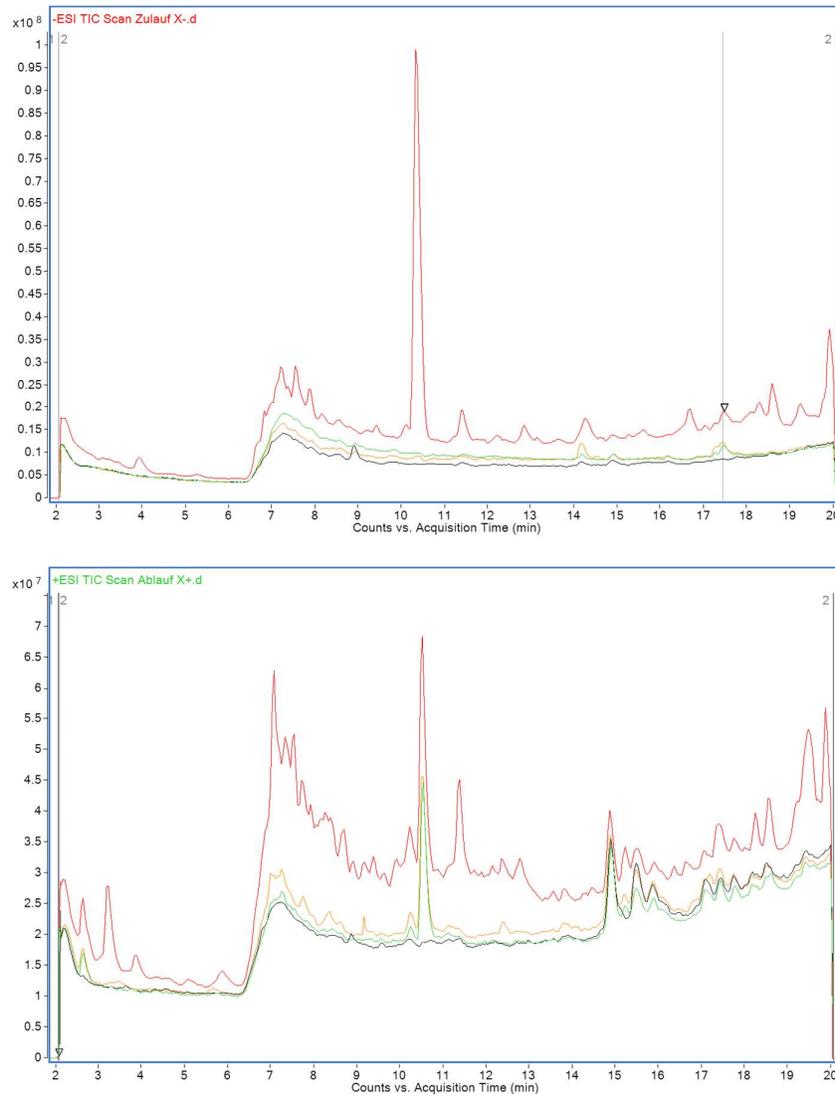


Abbildung 58: Totalionenströme (TIC) der Abwasserproben in der LC-ESI-TOF-Kopplung im negativen Modus (oben) und positiven Modus (unten) [rot = Zulauf Sonderfall; grün = Ablauf Sonderfall; orange = Zulauf Normalbetrieb; schwarz = Ablauf Normalbetrieb].

Nachdem die LC-ESI-TOF-Messungen erfolgt sind, kann über verschiedene Software-Werkzeuge der Datensatz auf Signale durchsucht werden, die von organischen Verbindungen stammen. Letztlich wurden 19 dominante Signale im negativen Modus und 30 dominante Signale im positiven Modus extrahiert. Ihre Retentionszeiten und Signalhöhen sind in Abb. 59 zu sehen. Im Vergleich zu den anderen extrahierten Signalen bestätigt sich auch hier das sehr hohe Signal einer Verbindung im negativen Modus bei einer Retentionszeit von 10,5 min (pink). In den weiteren analytischen Arbeiten wurde primär versucht, diese Substanz zu identifizieren.



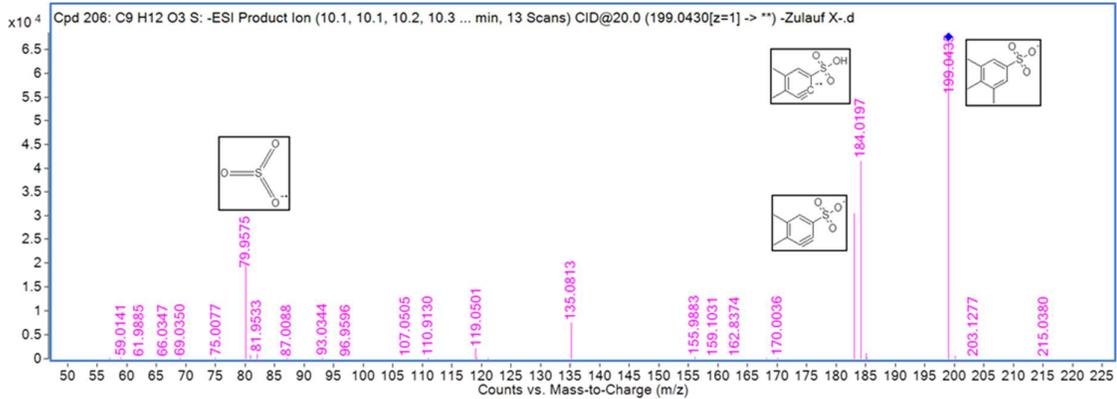


Abbildung 60: Extrahiertes Massenspektrum im negativen Modus der Substanz bei einer Retentionszeit von 10,5 min.

An dieser Stelle sind die Möglichkeiten der Aufklärung per LC-ESI-TOF ohne weitere externe Hilfsmittel größtenteils ausgeschöpft. Durch die Verknüpfung der Messdaten mit Datenbanken können aber weitere Informationen gewonnen werden. In der Datenbank [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com) werden zur angenommenen Summenformel 557 Einträge von Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen gefunden. Zum Auffinden der richtigen Substanz müssen nun mehrere Parameter miteinander kombiniert werden (z. B. Kompatibilität der vorgeschlagenen Struktur mit den gefundenen Fragmentationen, Verhalten auf der Reversed-Phase-Trennsäule, Angaben zur Einsatzmenge der Substanz, Anzahl von Veröffentlichungen zur Substanz). Eine Auswahl an möglichen und unmöglichen Strukturen ist in Abb. 61 enthalten.

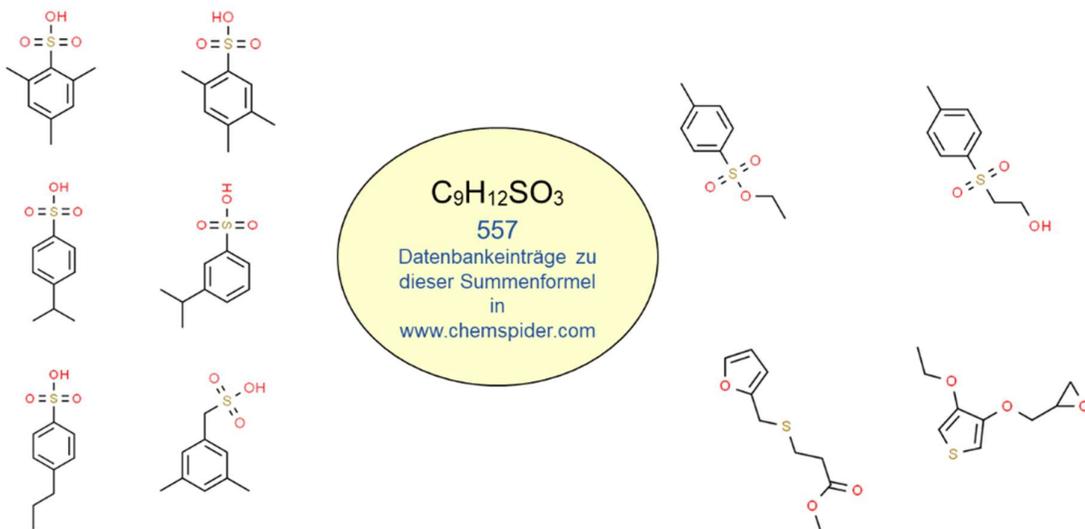


Abbildung 61: Auswahl an möglichen chemischen Strukturen der Datenbank Chemspider zur Summenformel  $C_9H_{12}SO_3$ . Auf der linken Seite sind Beispiele mit potenziell möglichen Strukturen, auf der rechten Seite Beispiele mit unplausiblen Strukturen dargestellt.

Eine Vergleichssubstanz, die zur Aufklärung als Standard bestellt wurde, ist die Mesitylen-2-Sulfonsäure [CAS 835617-36-2]. Aus der chromatographischen Messung geht hervor, dass diese

Substanz eine etwas andere Retentionszeit auf der Trennsäule zeigt und zudem im Massenspektrum in einem Hauptfragment keine Übereinstimmung mit der Substanz der Abwasserprobe zeigt (Abb. 62). Es kann hieraus geschlossen werden, dass es zwar nicht diese Verbindung sein kann, aber eine strukturverwandte Substanz sehr wahrscheinlich ist.

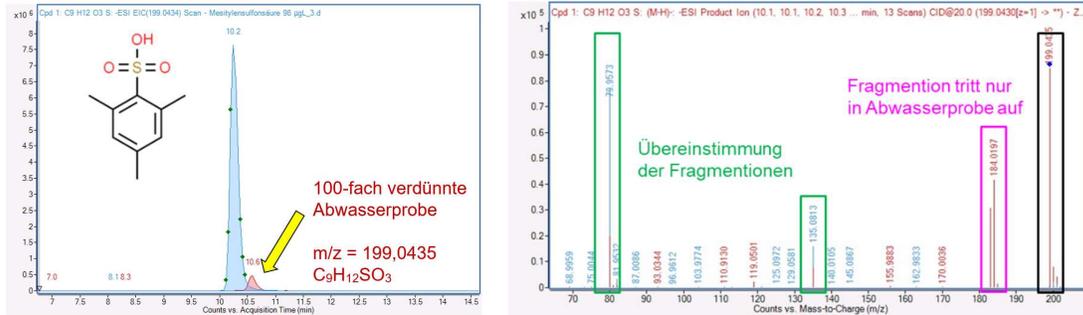


Abbildung 62: Erster Versuch zur Aufklärung der unbekannt Substanz mit dem Referenzstandard Mesitylen-2-sulfonsäure per LC-ESI-TOF-Messung.

Als weitere Vergleichssubstanz wurde 4-Isopropyl-Benzoessäure [CAS 28631-63-2] getestet. In Abb. 63 sind die Chromatogramme und die überlagerten Massenspektren mit Fragmentationen zum Standard und zum Signal bei 10,5 min aus dem Abwasser aufgetragen. Sowohl in der Retentionszeit, als auch bei den drei Hauptfragmenten ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Somit konnte die im Wasser enthaltene Substanz bei R.T. = 10,5 min eindeutig identifiziert werden. Die Substanz selbst ist nicht als typische Kontamination im Wasserbereich bekannt und kann zur Gruppe der Industriechemikalien zugeordnet werden.

Die Substanz könnte aus einer chemischen Synthese stammen und analog wie z. B Tosylate eingesetzt worden sein. Ein solches Tosylat (= reaktive Zwischenverbindung) kann aus der Reaktion eines Sulfonsäurechlorids mit z. B. einem Alkohol hergestellt werden. In einem weiteren Reaktionsschritt mit einer anderen org. Verbindung fungiert dann die aromatische Sulfonsäure als Abgangsgruppe, wodurch eine OH-Gruppe in ein anderes Molekül eingeführt werden kann. Es könnte also vermutet werden, dass diese aromatische Sulfonsäure aus einem größeren chemischen Ansatz stammt.

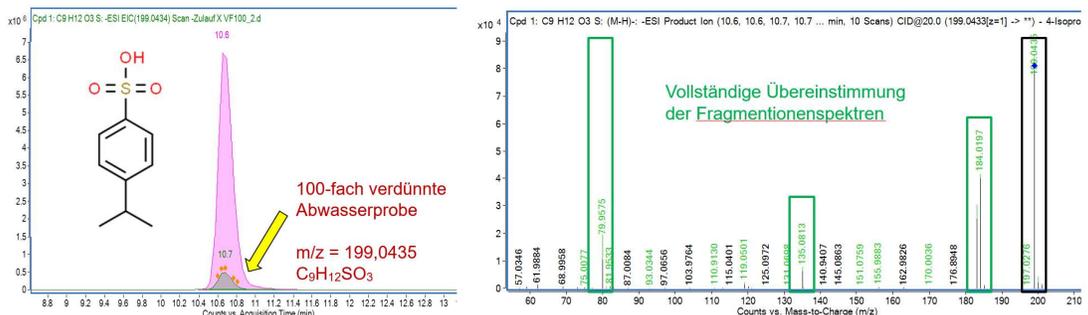


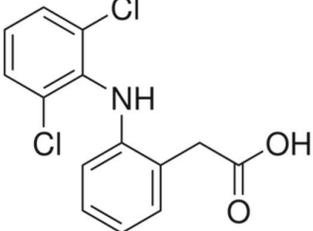
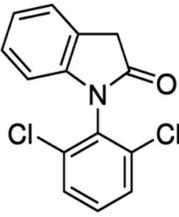
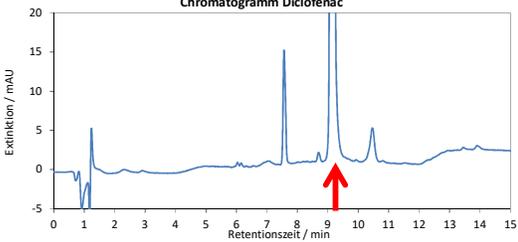
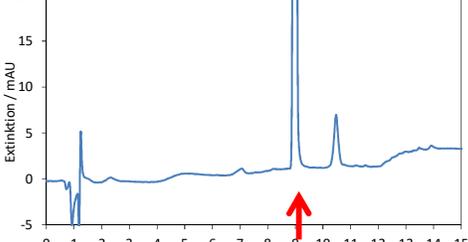
Abbildung 63: Erfolgreiche Aufklärung der unbekannt Substanz mit dem Referenzstandard 4-Isopropylbenzol-Sulfonsäure per LC-ESI-TOF-Messung.

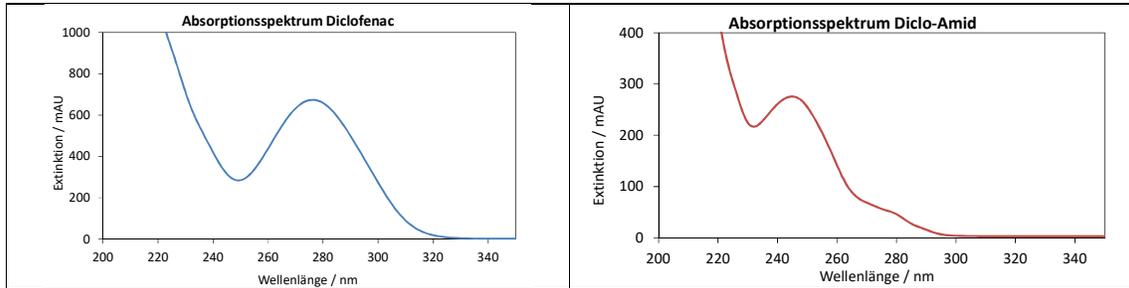
## 10 Diclofenac und sein Ringschluss-Reaktionsprodukt

Die Substanz Diclofenac ist eine Komponente der KomS-Liste und spielt in der Diskussion um eine weitergehende Abwasserreinigung eine wichtige Rolle. Sie kann prinzipiell über das WATERTRACE gemessen werden. Bei eingehenden Untersuchungen fiel aber auf, dass nach dem Probenvorbereitungsschritt eine spektrale Veränderung im Absorptionsspektrum auftritt. Die Änderung ist reproduzierbar und konzentrationsunabhängig, weshalb dennoch eine Quantifizierung des Diclofenacs durchgeführt werden kann.

Zur Aufklärung dieser Signalveränderung wurden Non-Target-Analysen von Wässern durchgeführt, die zuvor mit Diclofenac dotiert und anschließend destilliert wurden. Es wurde ein chromatographisches Signal mit ähnlicher Retentionszeit gefunden, dass ein um 18 amu reduziertes Molekulargewicht im Massenspektrum gezeigt hat. Schließlich konnte die Substanz als eine bereits bekannte Verunreinigung des Diclofenac identifiziert werden (Diclo-Amid). Sie entsteht durch einen Ringschluss zwischen dem Amin und der Carbonsäure unter Wasserabspaltung und Ausbildung eines Lactams (Amidbindung). Diese Reaktion scheint im Prozess der Destillation unter sauren Bedingungen gefördert zu werden. Ein leichtes Ansäuern der Probe ist vorteilhaft, da im neutralen Bereich die Carbonsäuregruppe des Diclofenac ionisch vorliegt und hierüber die Flüchtigkeit verringert würde. In Tabelle BBB sind die Strukturen mit den Chromatogrammen und den Absorptionsspektren zu beiden Verbindungen wiedergegeben.

Tabelle 64: Erfolgreiche Aufklärung der unbekanntens Substanz mit dem Referenzstandard „Diclo-Amid“

<p style="text-align: center;"><b>Diclofenac</b></p> <p style="text-align: center;">CAS: 15307-86-5 M = 296,2 g/mol</p>	<p style="text-align: center;"><b>Diclofenac-Derivat: "Diclo-Amid"</b></p> <p style="text-align: center;">CAS: 15362-40-0 M = 278,1 g/mol</p>
	
<p style="text-align: center;">Chromatogramm Diclofenac</p> 	<p style="text-align: center;">Chromatogramm 5 mg/L Diclo-Amid-Standard</p> 



Zu dieser bekannten Verunreinigung von Diclofenac sind Referenzstandards kommerziell verfügbar. Dies erlaubte eine direkte Bestätigung der in der Non-Target-Analytik vorgeschlagenen Substanz. In Abb. 65 sind die Absorptionsspektren aus der LC-DAD-Analyse eines destillierten Diclofenac-Standards zusammen mit der direkten Messung des Diclo-Amids dargestellt. Sowohl in der Retentionszeit, als auch im Absorptionsspektrum liegt Übereinstimmung vor.

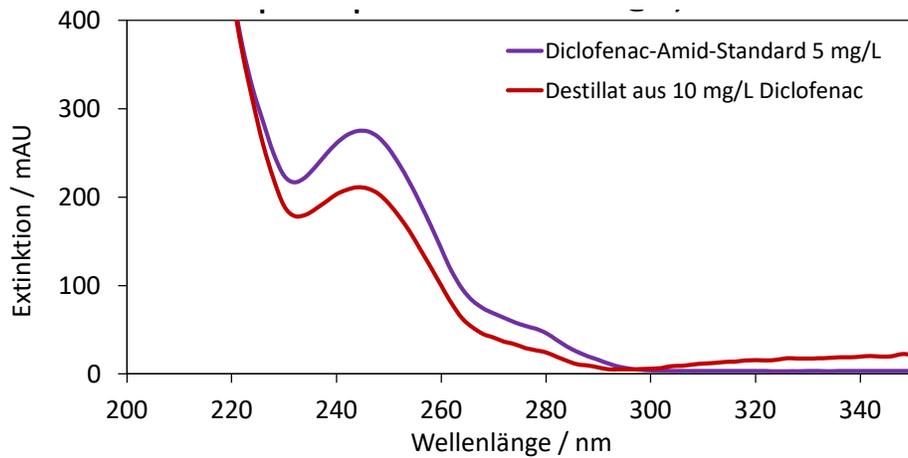


Abbildung 65: Vergleich der extrahierten Absorptionsspektren bei 8,9 min aus LC-DAD-Messungen eines Diclo-Amid-Standards und eines Destillats einer mit Diclofenac dotierten Wasserprobe.

## 11 Entwicklung einer Online-SPE-Methode mit Lösemittel-Gradient

Aus den mittleren DOC-Gehalten (mg/L-Bereich) des Abwassers im Zu- und Ablauf geht klar hervor, dass die untersuchten KomS-Spurenstoffe ( $\mu\text{g/L}$ -Bereich) nur einen sehr kleinen Teil zur gesamten organischen Last beitragen. Im Abwasser sind somit noch große Anteile anderer Verbindungen enthalten, die zu einem gewissen Anteil auch mit dem WATERTRACE erfasst werden. Kriterien für ihre Messung sind ihre Flüchtigkeit im Prozess der Probenvorbereitung und ihre Lichtabsorption im UV-Bereich.

Für die spezifische Einzelstoffanalytik ergeben sich hieraus große messtechnische Herausforderungen, da die Messung der Destillatprobe ein Summenspektrum der Verbindungen ergibt. Beispielhaft soll in Abb. 66 anhand von Modellsubstanzen und unter Nutzung eines Laborspektrometers diese Überlagerung gezeigt werden. Für diesen Versuch wurden die vier Modellsubstanzen Uracil, Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac mit einer Dosierung sowohl als Einzelstandard, als auch als Mischung vermessen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, unterscheiden sich die Absorptionsspektren der Verbindungen deutlich, überlagern sich aber in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 320 nm. Das Absorptionsspektrum der Mischung (blaue Kurve) stimmt sehr gut mit dem durch Addition der einzelnen Extinktionswerte der Einzelstandards ermittelten Summensignal überein (rote gestrichelte Kurve). Folglich kann zwar in der Gesamtprobe ein Summensignal erfasst werden, jedoch wird durch die sehr komplizierte Abwassermatrix und ihre zeitlich schwankende Zusammensetzung eine spezifische Einzelstofftestung kaum möglich sein.

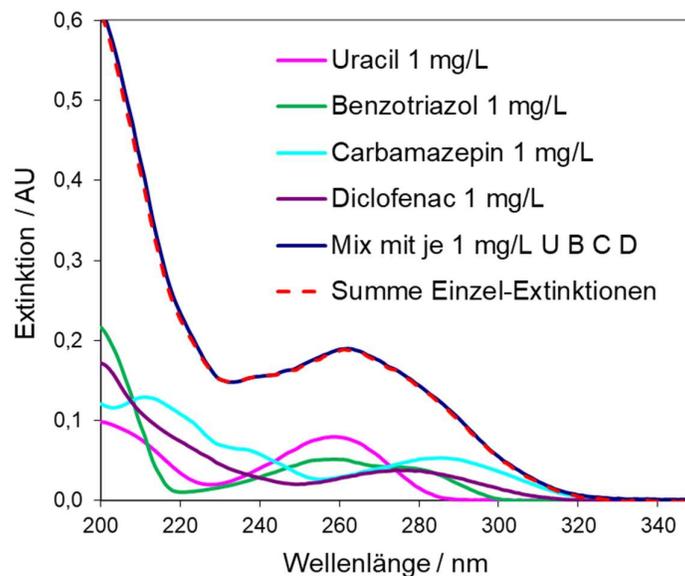


Abbildung 66: UV-Absorptionsspektren von vier Modellverbindungen als Einzelstandards und in Mischung (gemessen und errechnet).

Um neben dem Summensignal auch Gehalte von Einzelstoffen messen zu können, bedarf es weiterer Probenvorbereitungsschritte. Eine primäre Forderung bei möglichen Methoden muss dabei immer bleiben, dass so wenig wie möglich Verbrauchsmaterialien eingesetzt werden und dass ein möglichst langer wartungsarmer und kostengünstiger Betrieb gewährleistet ist.

Als methodische Herangehensweise wird eine Kombination aus der Festphasenextraktion (SPE) und der Chromatographie präferiert. Beide Verfahren sind langjährig in der analytischen Praxis etabliert. Für die Nutzung im Online-Sensorsystem WATERTRACE bedarf es aber mehrerer Modifikationen und Entwicklungen, damit die geforderten Randbedingungen erfüllt werden können. In Abb. 67 ist ein Schema einer möglichen Ausführung dargestellt. Ein definiertes Volumen der destillierten Probe wird über ein SPE-Material gepumpt. Über diesen Prozess kann eine Anreicherung der Verbindungen erzielt werden, was sich positiv auf die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens auswirkt. Im Anschluss erfolgt die Elution der am SPE-Material sorbierten Verbindungen. Werden zur Elution verschiedene Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischungen eingesetzt, kann eine gestufte Elution der Analyte erreicht werden (ähnlich zur Chromatographie). Es findet hierdurch eine zeitlich versetzte Elution von z. B. Benzotriazol, Diclofenac und Verunreinigungen statt. Wird nun während der Detektion die Zeitachse mit berücksichtigt, wird eine wesentlich höhere Selektivität erreicht. Wesentlich für eine lange Standzeit des Festphasenadsorbers ist, dass er nur mit destillierter Probe beaufschlagt wird. Würde das Abwasser ohne Destillationsschritt auf ein SPE-Material gebracht werden, so müsste nach sehr wenigen Zyklen das SPE-Material bereits erneuert werden, da zahlreiche Abwasserkomponenten zu einer schnellen Alterung und zum Kapazitätsverlust führen würden. Durch die Nutzung des Destillats sind aber viele kritische Verbindungen nicht mehr vorhanden (Huminstoffe, Bakterien, Trübstoffe, ...), so dass das Material eine Standzeit über sehr viele Zyklen aufweist.

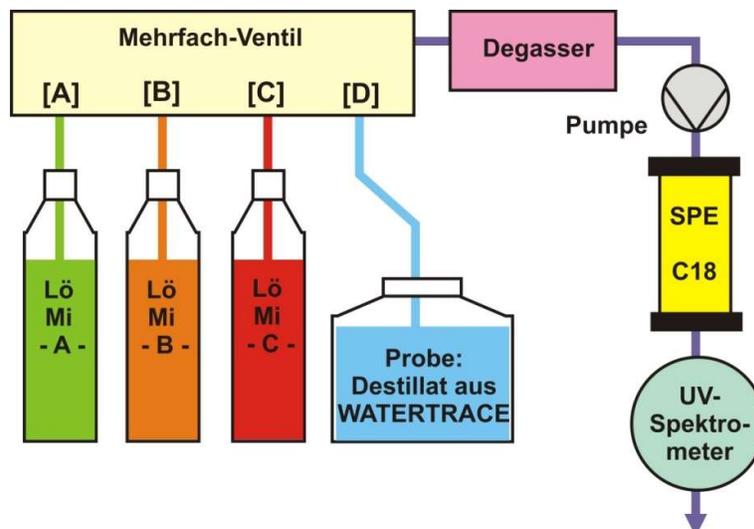


Abbildung 67: Schema zur Online-SPE mit gestufter Elution

Als Beispiel einer solchen Probenvorbereitung ist in Abb. 68 die Trennung der drei Komponenten Chromat, Benzotriazol und Diclofenac zu sehen. Als Versuchsaufbau wurde hier ein Eigenbau aus Ventilen, Pumpe, Degasser und UV-Detektor gewählt. Chromat wurde der Mischung als eine Modellsubstanz beigemischt, die als ionische Verbindung nicht mit typischen SPE-Materialien angereichert werden kann. Aus diesem Grund läuft Chromat während der Anreicherung mit der Probe ohne Retention durch die SPE und erreicht direkt den Detektor. Im Gegensatz dazu können die beiden organischen Verbindungen Benzotriazol und Diclofenac gut über das SPE-Material aus der Proben extrahiert werden. Nach einem Spülschritt mit Reinstwasser erfolgt die Elution durch Lösungsmittel. Dabei eluiert Benzotriazol als erste Substanz (Signal bei 12 min), da die Wechselwirkungen zum SPE-Material schwächer sind. Diclofenac eluiert später (15 min) und ist über das Verfahren somit gut von Benzotriazol abgetrennt.

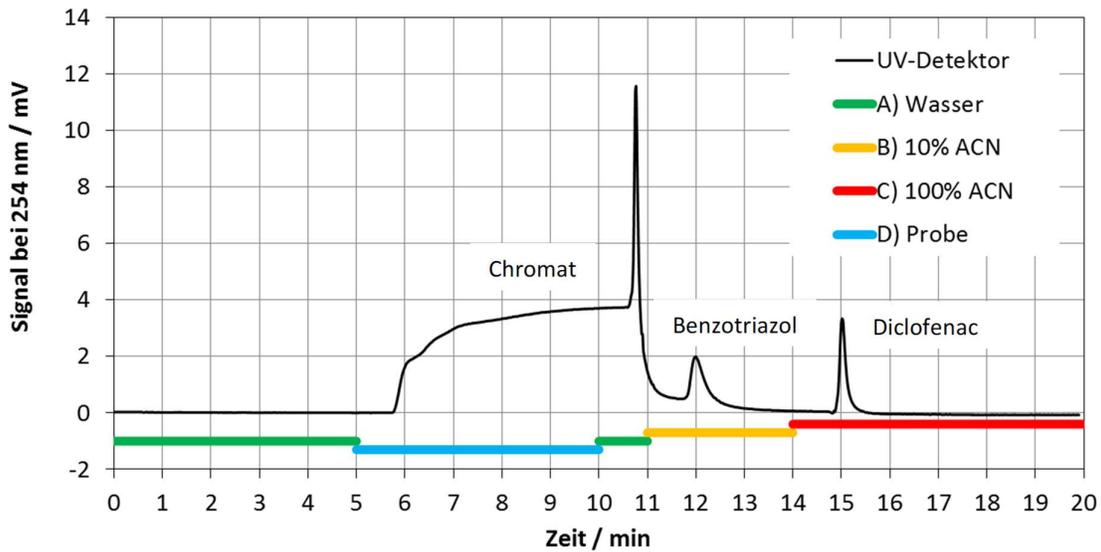


Abbildung Z68: Beispiel zur Online-SPE mit gestufter Elution einer Mischung aus drei Komponenten (Chromat mit 10 mg/L, Benzotriazol und Diclofenac mit je 0,5 mg/L) in Reinstwasser.

Der Programmablauf zur Steuerung der Proben- und Lösungsmittelkanäle wurde über einen Mikrocontroller gesteuert und konnte hierüber leicht verändert werden. Dies ermöglicht einen reproduzierbaren Dauerbetrieb für die Versuchsreihen. In Abb. 69 sind die Integrale von Benzotriazol und Diclofenac im Verlauf von sechs Wiederholungen aufgetragen.

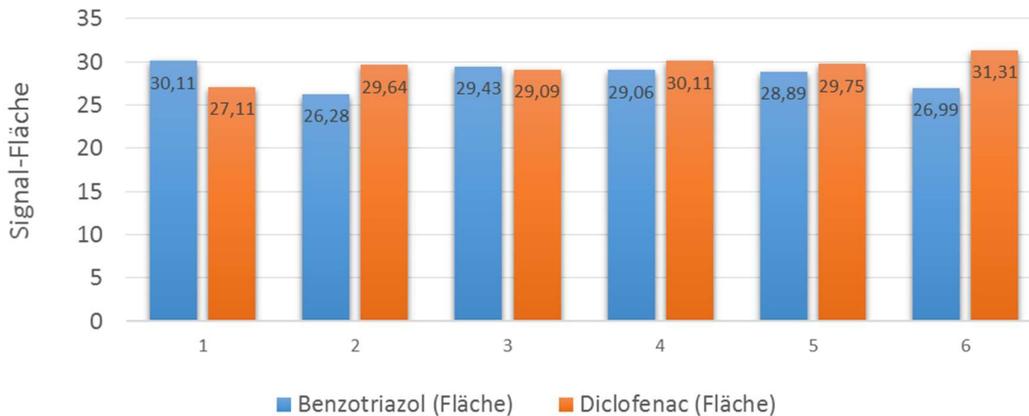


Abbildung 69: Versuch zur Reproduzierbarkeit der Online-SPE mit gestufter Elution

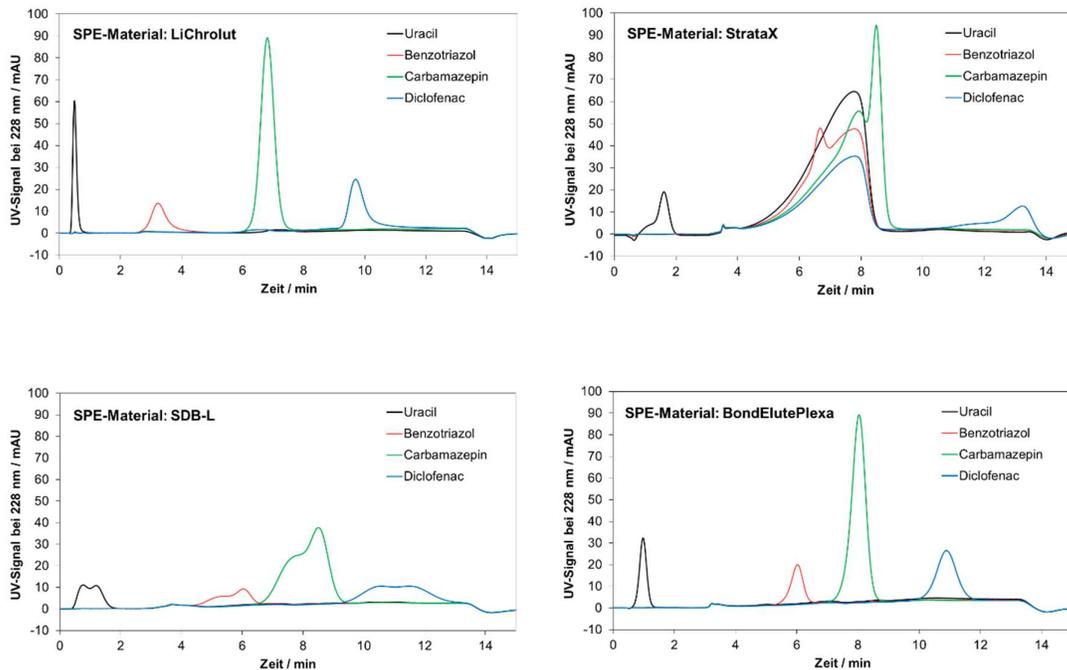
Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden mehrere Parameter variiert und optimiert. Unter anderem haben das SPE-Material, die Konditionierungszeit der SPE-Kartusche, die Anreicherungszeit mit Probe, die Art der Zwischenspülung und die Art der Elution (Lösungsmitteltyp, Gehalt, Stufung, Gradient) einen direkten Einfluss auf das Ergebnis.

## 11.1 Variation des SPE-Materials

Fünf unterschiedliche Materialien wurden über systematische Laborversuche charakterisiert und auf ihre Eignung für das Online-SPE-Verfahren geprüft. Hierzu wurden die Materialien in eine kleine Testsäule gefüllt (50 mm x 4 mm) und quasi als Trennsäule in eine HPLC-Anlage mit DAD-Detektor eingebaut. Als Lösungsmittel wurde ein Acetonitril-Gradient mit einer Flussrate von 1 mL/min eingesetzt. Anhand von zwölf Testsubstanzen, von denen als Einzelstandards je 100 µL aufgegeben wurden, konnte die Eignung des SPE-Materials überprüft werden. Die Auswahl wurde so getroffen, dass die Modellverbindungen einen breiten Polaritätsbereich überdecken. Für die Versuche wurden verwendet:

Uracil, Amidotrizoesäure, Acesulfam, Benzotriazol, Sulfamethoxazol, Valsartansäure, Carbamazepin, Bisphenol-A, 2,4-D, Diclofenac, Metolachlor und Fluoranthene.

In Abb. 70 sind Elutionsprofile der fünf Materialien zu den vier Modellsubstanzen Uracil, Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac aufgetragen. Uracil ist eine sehr polare Substanz, die sich nicht über typische SPE-Materialien anreichern lässt. Sie durchläuft die SPE-Kartusche somit ohne Wechselwirkung und kommt als erstes Signal zum Detektor. Als Materialien kamen ein C18- und vier polymerbasierte Austauscher zum Einsatz. Das C18-Material weist eine saubere Basislinie auf und liefert gut auswertbare Signale bei allen vier Modellsubstanzen. Bei den polymerbasierten Materialien treten teilweise Störungen in der Basislinie auf (Strata-X), wobei vermutet wird, dass diese Verunreinigungen aus dem SPE-Material selbst stammen. Weiterhin gibt es Materialien, die weniger schöne Signale liefern (z. B. SDB-L). Durch eine breite Signalform verringert sich die Selektivität und Nachweisgrenze der Substanz. Die beste Basislinie und die besten Signalformen der Modellverbindungen zeigt BondElutePlexa unter den polymerbasierten Materialien.



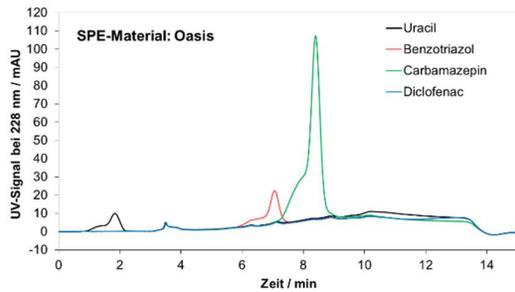


Abbildung 70: Elutionsverhalten verschiedener SPE-Materialien bei vier Modellsubstanzen

Wie bereits erwähnt, wurden die SPE-Materialien mit zwölf Modellsubstanzen unter gleichen Versuchsbedingungen charakterisiert. Zur zahlenmäßigen Beschreibung der Unterschiede wurden Kenngrößen verwendet, wie sie auch bei chromatographischen Verfahren eingesetzt werden. In Abb. 71 werden die Signalbreiten der Modellsubstanzen in Form einer Box-Plot-Darstellung gezeigt. Dabei ist für die Interpretation zu beachten, dass ein schmales Signal besser von anderen Signalen getrennt ist und zu niedrigeren Bestimmungsgrenzen führt. Im Vergleich der Materialien zeigen LiChrolut und BondElutePlexa die besten Werte.

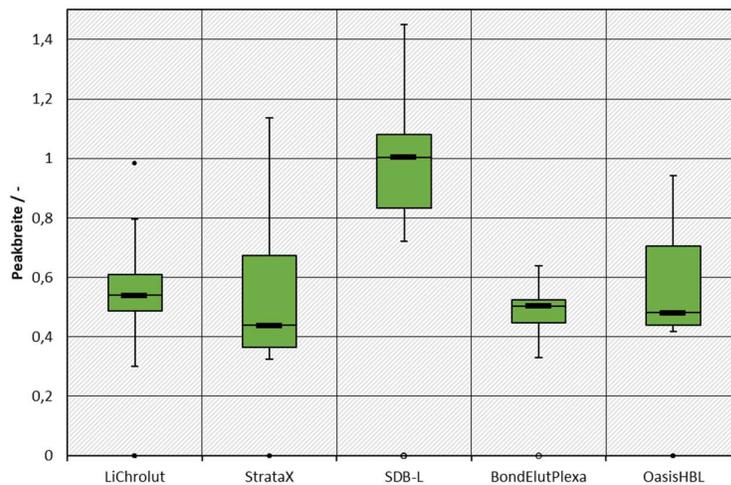


Abbildung 71: Box-Plot-Darstellung zum Vergleich von fünf Adsorbentmaterialien in Bezug auf die Signalbreite

Ein anderes Maß zur Charakterisierung ist die Symmetrie des Signals (Abb. 72). Typischerweise werden symmetrische Signale (gaussförmige Signalverläufe) besser ausgewertet werden. Auch bei diesem Parameter zeigen die Materialien LiChrolut und BondElutePlexa die besten Werte. Diese Ergebnisse stimmen mit dem subjektiven Eindruck beim Betrachten der einzelnen Messkurven überein (Daten nicht dargestellt).

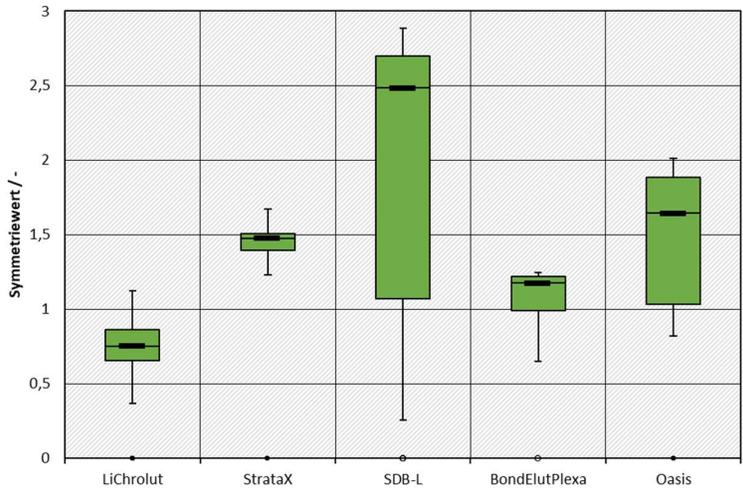


Abbildung 72: Box-Plot-Darstellung zum Vergleich von fünf Adsorbentmaterialien in Bezug auf die Symmetrie der Signale

## 11.2 Beispielhafte Entmischung einer 4er-Modelllösung

Zu Beginn des Kapitels wurde anhand einer Mischung aus Uracil, Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac gezeigt, dass die Substanzen zwar alle unterschiedliche Absorptionsspektren haben, die Absorptionen aber im gleichen Spektralbereich liegen und somit in Mischung ein schwer interpretierbares Summensignal resultiert. Dann wurde gezeigt, dass über die Online-SPE mit gestufter Elution ein Verfahren vorliegt, dass dieses Problem lösen kann.

Wie von einer Mischung ausgehend wieder die Einzelspektren der Substanzen erhalten werden können, soll anhand des folgenden Beispiels mit den gleichen vier Modellverbindungen vorgestellt werden. Die gleiche Mischung, wie sie auch im UV-Spektrometer zur Aufnahme der Spektren verwendet wurde, wurde über die SPE-Methode gestuft eluiert. Das Ergebnis ist in Abb. 73 zu sehen. Uracil als stark polare Komponente erfährt keine Retention auf dem SPE-Material und gelangt somit direkt in den Detektor. Die drei anderen Substanzen eluieren über einen Lösungsmittelgradienten zeitlich versetzt. Unter den gewählten Bedingungen konnte es erreicht werden, die Substanzen basisliniengetrent voneinander zu detektieren. Zudem konnte auch eine Trennung zu zwei System-Signalen erreicht werden.

Die Messungen erfolgten an einer HPLC-Anlage mit DAD-Detektor, der zu jedem Zeitpunkt ein UV-Spektrum aufnimmt. Durch Extraktion der Spektren zu den jeweiligen Elutionszeitpunkten kann das Absorptionsspektrum der einzelnen Substanzen erhalten werden (Abb. 74). Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass über die zusätzliche SPE-Methodik ein kompliziertes UV-Mischspektrum wieder entmischt werden kann, was die Identifizierung und Quantifizierung von Einzelstoffen ermöglicht.

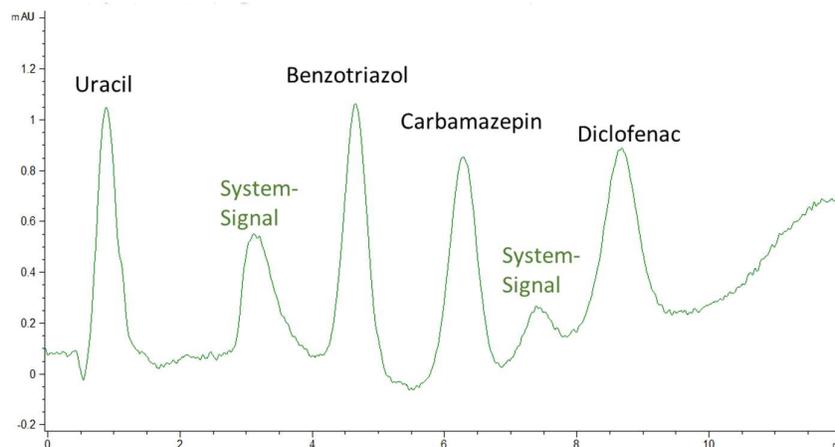


Abbildung 73: Gestufte Elution einer 4er-Mischung von einem polymerbasierten SPE-Material (Multistandard mit je 1 mg/L, Injektionsvolumen war 100 µL, Detektion bei 278 nm).

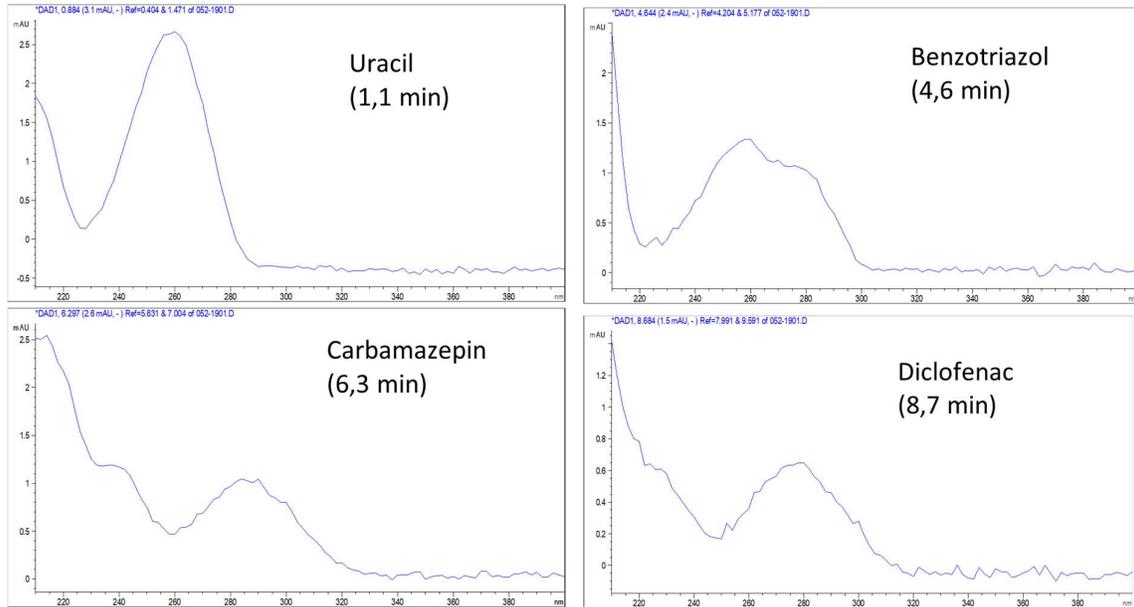


Abbildung 74: Extrahierte UV-Spektren der vier Modellsubstanzen zu den jeweiligen Elutionszeitpunkten

Abschließend soll noch eine Abschätzung gegeben werden, wie sich durch Einsatz dieser Methode die Verbrauchsmaterialien erhöhen.

- Da das SPE-Material nur mit destillierten Proben beaufschlagt wird, wird eine lange Standzeit des Materials (hunderte von Anreicherungen und Elutionen mit einer Füllung) vermutet. Die Standzeit über mehrere Versuchstage konnte bereits bestätigt werden. Durch Vorbereiten der Kartuschen in Säulchen mit standardisierten Schraubverbindungen lässt sich der Austausch leicht durchführen, sodass hier kein großer Wartungsaufwand entsteht.
- Zur Elution werden in dieser Methode Lösungsmittel verwendet (z. B. Methanol, Acetonitril). Diese Lösungsmittel müssen die notwendige Qualität (d. h. für die Chromatographie geeignet) aufweisen. In einer Verbrauchsabschätzung werden für einen Anreicherungs-Elutions-Prozess per Gradientenelution ca. 2,5 mL reines Lösungsmittel verbraucht (Flussrate = 0,4 mL/min). Wenn jede halbe Stunde eine Messung erfolgen würde, würden ca. 120 mL/d Lösungsmittel benötigt. Dies entspricht einem Preis von ca. 5 €/d einer für die Chromatographie geeigneten Qualitätsstufe. Diese zusätzlichen Kosten sind – verglichen mit dem Mehrgewinn an Information – gut zu rechtfertigen.

## 12 SPE-Anreicherung kombiniert mit der Elution über einen Temperaturgradienten

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie über die Online-SPE mit gestufter Elution aus komplizierten Stoffgemischen eine bessere Selektivität erhalten werden kann. Für die Elution wurden Lösungsmittel in unterschiedlichen Wasser-Mischungsverhältnissen bzw. als Gradientenelution verwendet. Eine wichtige Maxime des Online-Sensors ist der möglichst wartungsfreie Betrieb mit möglichst wenigen Verbrauchsmaterialien. Diese Forderung wird über die Nutzung von Lösungsmitteln etwas eingeschränkt. Abschätzungen haben ergeben, dass pro Tag und halbstündlichen Messungen ca. 120 mL Lösungsmittel verbraucht werden. Über ausreichend große Vorratsgefäße kann durchaus ein Betrieb über einige Wochen realisiert werden. Besser wäre es aber, wenn der Lösungsmittelverbrauch stark verringert oder vermieden werden könnte.

Auf der Suche nach technischen Lösungen wurden im Rahmen des Projekts erste orientierende Experimente mit der Hochtemperatur-Elutionstechnik durchgeführt, so wie sie für chromatographische Trennungen bereits bekannt ist. Bei diesen Techniken wird statt Lösungsmittel reines Wasser verwendet, das bei hohen Temperaturen (Bereich bis ca. 200 °C) einen lösungsmittelähnlichen Charakter annimmt und die an dem Adsorbentmaterial sorbierten Substanzen eluiert. Bei einer Temperatur von 150 °C nimmt Wasser beispielsweise den Charakter einer 50%igen methanolischen Lösung an. Dem entstehenden Überdruck des Wassers (Bereich um 10 bar) muss über angepasste Kapillaren am Säulenausgang entgegengewirkt werden, so dass in der Säule das Wasser in seiner flüssigen Phase verbleibt.

Für grundlegende Informationen zur Technik sei auf einen Übersichtsartikel von McNeff *et al.* verwiesen (C.V. Mc Neff, B. Yan, D.R. Stoll, R.A. Henry, Review: Practise and theory of high temperature liquid chromatography, *J. Sep. Sci.*, **2007**, *30*, 1672-1685.). Darin werden die theoretischen Grundlagen des Verfahrens vorgestellt und mit Anwendungsbeispielen die Einsatzfähigkeit des Verfahrens vorgeführt.

Falls sich diese Technik als zielführend erweist, wirkt sich das auf mehrere Aspekte positiv aus:

- Der Lösungsmittelbedarf wird stark reduziert bzw. entfällt
- Die Verbrauchsmittelkosten reduzieren sich stark (keine hochreinen Lösungsmittel nötig)
- Der Wartungsaufwand wird verringert
- Es müssen keine größeren Mengen an brennbaren Lösungsmitteln gelagert werden
- Das Verfahren kann als „nachhaltig“ eingestuft werden

Um die Machbarkeit dieser Hochtemperatur-Variante zu prüfen, wurde im Rahmen des Projekts ein neuer SPE-Aufbau entwickelt, dessen Schema in Abb. 75 zu sehen ist. Neben der Probe (destilliertes Abwasser) wird im Idealfall nur ein weiteres Gefäß mit Reinstwasser benötigt. Über ein Elektroventil kann zwischen beiden Kanälen ausgewählt werden. Zunächst wird eine definierte Zeit die Probe über die SPE-Kartusche gegeben, die sich auf Raumtemperatur befindet. Hierbei werden die organischen Verbindungen aus der Probe extrahiert. Im Anschluss daran kann die SPE-Kartusche ggf. mit Reinstwasser gespült werden, um nicht-sorbierende Verbindungen der Wassermatrix zu entfernen. Bis zu diesem Punkt unterscheidet sich das Vorgehen nicht von der Variante, bei der Lösungsmittel zur

Elution eingesetzt werden. Nach dem Spülen wird die Säule, welche sich in einem Säulenofen befindet, über eine elektrische Widerstandsheizung erwärmt. Es wird hierbei ein Temperaturgradient über mehrere Minuten bis zu einer Endtemperatur gefahren. Währenddessen läuft vortemperiertes Wasser durch die Säule. Dieses Wasser nimmt – in Abhängigkeit der Temperatur – zunehmend einen „organischen Charakter“ an und eluiert die Substanzen vom Adsorber. Sobald das Temperaturprogramm die Endtemperatur erreicht und für eine definierte Zeit gehalten hat, ist der Prozess beendet. Ab diesem Zeitpunkt wird die Heizung ausgeschaltet und über einen Kühlwasserkreislauf wird erreicht, dass innerhalb weniger Minuten die Anreicherungssäule wieder Raumtemperatur erreicht. Ab diesem Zeitpunkt kann über die Aufgabe von Probe ein neuer Zyklus starten.

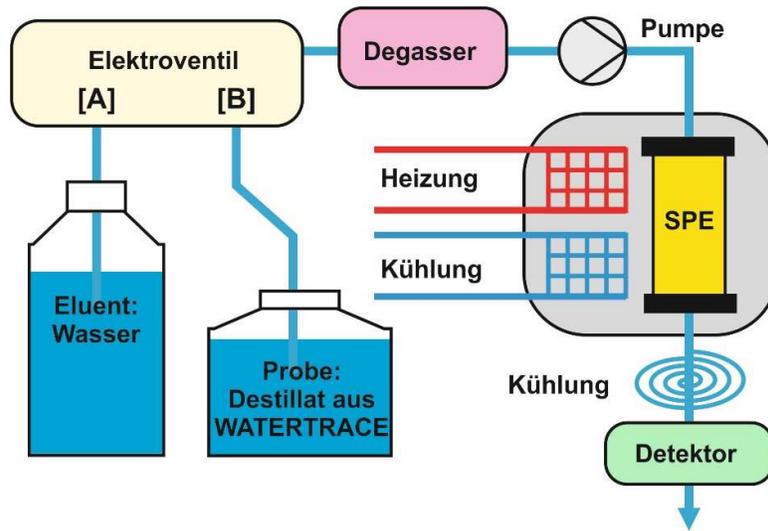


Abbildung 75: Schema der Online-SPE-Technik in Kombination mit der Hochtemperatur-Elution.

In der Werkstatt des TZW wurde ein entsprechender Halter aus Aluminium gefräst, der eine Edelstahlsäule mit dem Adsorbentmaterial, sowie die elektrische Heizung und die Kühlwasserschläuche aufnimmt (Abb. 76). Mit Hilfe eines Mikrokontrollers (Arduino) wurden die Heizung, das Ventil und das Kühlwasser entsprechend den Programmvorgaben gesteuert. Als Detektor wurde für die orientierenden Laborversuche ein UV-Durchflussspektrometer verwendet, das nur bei 254 nm messen kann. Für die ausgewählten Testsubstanzen ist diese Wellenlänge nicht immer optimal, weshalb ggf. nicht die besten Bestimmungsgrenzen erreicht werden. Da es hier aber um den prinzipiellen Prozess der SPE-Anreicherung mit anschließender Elution durch einen Temperaturgradienten ging, waren die Stoffgehalte nur von sekundärer Bedeutung.

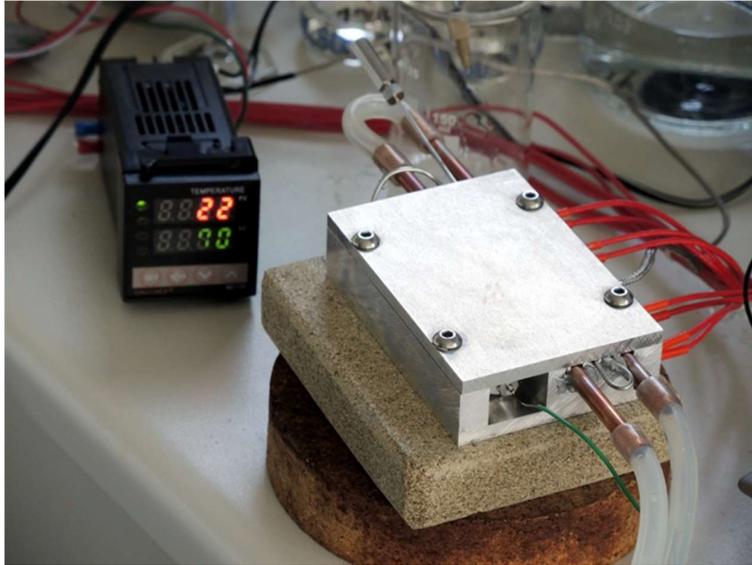


Abbildung 76: Foto des Säulenhalters mit Heizung und Kühlung im provisorischen Laboraufbau.

Als Probe wurde eine 3er-Mischung aus Uracil, Benzotriazol und Carbamazepin verwendet. Diclofenac wurde in diesen zunächst Versuchen nicht berücksichtigt, da es stark an das verwendete Material bindet und unter den gewählten Temperaturbedingungen noch nicht als scharfes Signal mit reinem heißen Wasser eluiert werden konnte. In Abb. 77 ist das Ergebnis einer solchen Elution über einen Temperaturgradienten mit rein wässrigem Eluenten zu sehen. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, dient Uracil als eine Modellsubstanz, die sich mit typischen SPE-Materialien nicht anreichern lässt und somit direkt zum Detektor läuft. Es bildet sich dabei ein trapezförmiges Signal aus, aus dessen Breite die Anreicherungszeit abgelesen werden kann. Benzotriazol und Carbamazepin lassen sich hingegen am Material anreichern. Nach einer kurzen Spülung mit Reinstwasser wurde der Temperaturgradient gestartet. Ähnlich zur Methode mit Lösungsmitteln wird auch bei der temperaturbasierten Elution zunächst Benzotriazol eluiert. Das Signal zu Carbamazepin wird basisliniengetrennt einige Minuten später detektiert.

Die prinzipielle Einsetzbarkeit der temperaturbasierten Elution mit reinem Wasser konnte über dieses Experiment bestätigt werden. Davon ausgehend sind in weiteren Experimenten noch zusätzliche Details zur Materialauswahl und zum Programmablauf zu optimieren. Im Rahmen des DBU-Projekts wurden erste weitergehende Versuche dazu unternommen.

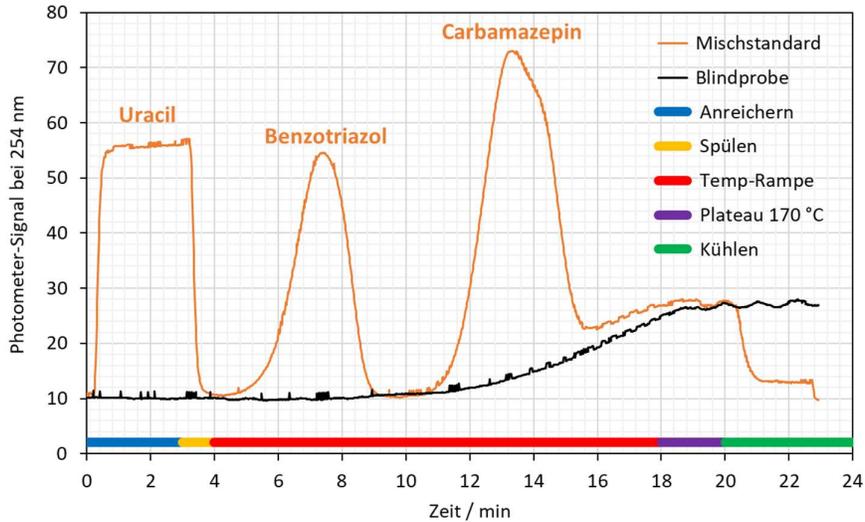


Abbildung 77: Online-SPE mit Heißwasserelution einer Testsubstanz-Mischung aus Uracil (1 mg/L), Benzotriazol (1 mg/L) und Carbamazepin (3 mg/L). Flussrate: ca. 2,2 mL/min. Eluent: Wasser. Temperaturrampe von ca. 20 °C auf 170 °C in rund 14 Minuten.

Eine wichtige Frage ist, ob das verwendete SPE-Material eine ausreichend hohe Zyklusstabilität bei hohen Temperaturen behält. Hierzu wurden die erhaltenen Integrale aus 13 Messungen zu Uracil und Benzotriazol bei Temperaturen bis 170 °C in Abb. 78 aufgetragen. Als relative Standardabweichungen der Signale wurden für Uracil und Benzotriazol in beiden Fällen 2,1 % erhalten. Anhand der gleichbleibenden Signal-Flächen kann eine Temperaturstabilität angenommen werden. Die gleiche Säule wurde noch mehrere Tage in anderen Versuchen eingesetzt, wobei sich keine Alterungserscheinungen gezeigt haben.

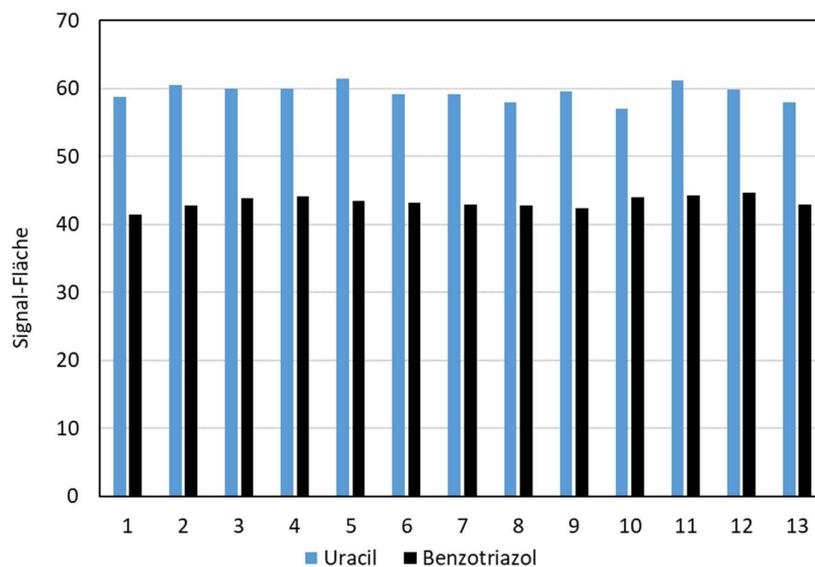


Abbildung A78: Versuch zur Zyklusstabilität des SPE-Materials bei 170 °C und rein wässrigen Elutionsbedingungen.

In einem weiteren Versuch wurde der Mikrocontroller so programmiert, dass er mit jedem erneuten Zyklendurchgang die Anreicherungszeit um 2 min verlängert. Hierüber wird auch stufenweise die auf die SPE-Kartusche aufgebrauchte Menge erhöht. Ausgehend von der Nullprobe wurden Anreicherungen bis 20 min durchgeführt. Die weiteren Programmschritte (Spülen, Temperaturrampe, Plateau, Kühlen) blieben hingegen unverändert. Als Probe wurde eine Mischung aus Uracil und Benzotriazol mit je 50 µg/L eingesetzt.

In Abb. 79 ist das transiente Signal des UV-Detektors zu sehen. Es kann gut abgelesen werden, dass sich mit zunehmender Anreicherungszeit das Uracil-Signal in der Höhe nicht verändert, aber dass die Breite der ausgewählten Zeit entsprechend zunimmt. Es bildet sich ein kasten- bzw. trapezförmiges Signal aus. Im Gegensatz dazu bleibt beim Benzotriazol-Signal die Breite konstant, wohingegen sich die Signalthöhe proportional zur Anreicherungszeit erhöht.

Die Ergebnisse zeigen, dass über das durchgesetzte Probevolumen die absolute Menge des Benzotriazols auf dem SPE-Material gesteuert werden kann. Für den Anreicherungsfaktor sind die Anreicherungszeit, die Flussrate der Probenaufgabe sowie die gewählte Säulendimension von entscheidender Bedeutung. Für die Elution stellen das gewählte Adsorbentmaterial, die Temperaturrampe und auch die Flussrate wichtige Einflussgrößen dar. Abschließend soll noch erwähnt werden, dass auch erste Versuche mit einer geringen Zumischung von Lösungsmitteln kombiniert mit der temperaturbasierten Elution durchgeführt wurden. Durch Kombination dieser beiden Elutionsprozesse lassen sich auch schlechter eluierende Substanzen wieder in die mobile Phase überführen.

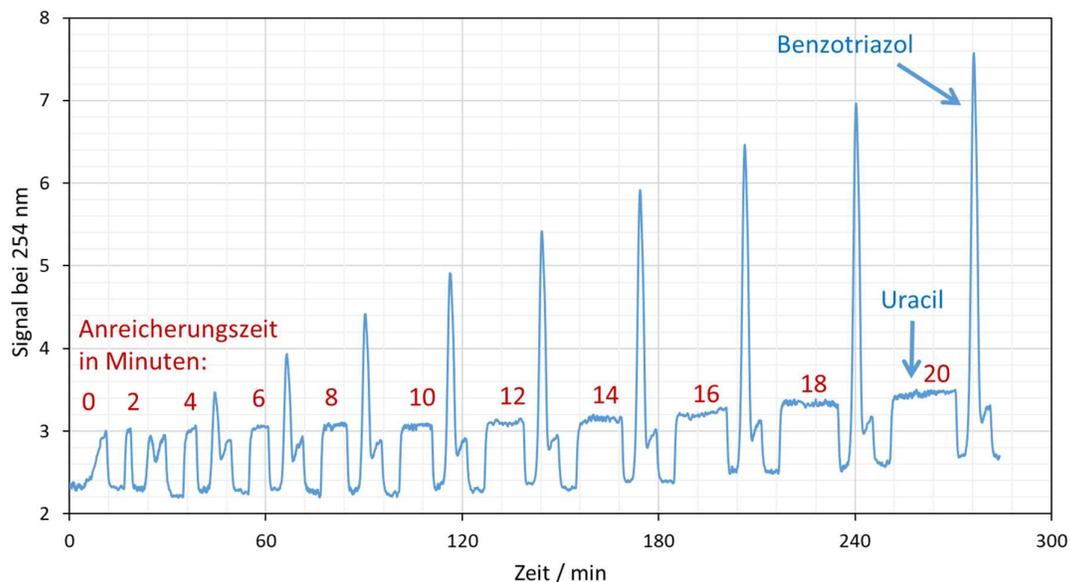


Abbildung 79: Einfluss der Anreicherungszeit auf die Signale von Uracil und Benzotriazol (Mischung mit je 50 µg/L).