

6

VERHALTEN AUSGEWÄHLTER PERSISTENTER UND MOBILE SUBSTANZEN BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

**Marcel Riegel, Nicole Zumbülte,
Michael Merklinger**

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes ZeroPM (Zero pollution of Persistent, Mobile substances, EU Grant Agreement Nr. 101036756) wurde am Beispiel von zwei Wasserwerken, die Trinkwasser aus Uferfiltrat des Rheins erzeugen, das Auftreten von teilweise bislang wenig beachteten, persistenten und mobilen Substanzen (PM-Stoffe) untersucht. Ferner wurde durch analytische Untersuchungen an verschiedenen Stellen der Trinkwasseraufbereitung deren Verhalten bei der Aufbereitung bzw. deren Entfernbarkeit untersucht.

Das Augenmerk der Untersuchungen lag auf den drei Stoffgruppen per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), Triazole und Triazine.

PFAS sind aktuell stark diskutierte Substanzen, für die es in der Trinkwasserverordnung aus dem Jahr 2023 zwei neue Grenzwerte gibt. Dies sind die aufsummierten Konzentrationen von 20 ($\Sigma 20$ PFAS) bzw. 4 ($\Sigma 4$ PFAS) Einzelsubstanzen. Die 20 Einzelstoffe sind hierbei perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren mit Kohlenstoffkettenlängen von 4 bis 13. Der Summengrenzwert dieser 20 PFAS beträgt 0,1 $\mu\text{g/L}$. Bei den 4 PFAS handelt es sich um Perfluorooctansäure (Kohlenstoffkettenlänge C-8), Perfluorononansäure (C-9), Perfluorhexansulfonsäure (C-6) und Perfluorooctansulfonsäure (C-8), für die der Summengrenzwert bei 0,02 $\mu\text{g/L}$ (entspricht 20 ng/L) festgelegt wurde.

Triazole und Triazine sind heterocyclische aromatische Verbindungen, die als Heteroatome jeweils drei Stickstoffatome im Ringsystem enthalten. Die Triazolgrundstruktur besteht dabei aus einem fünfatomigen Ringsystem entsprechend der summarischen Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$. Triazine weisen als Grundstruktur ein sechsatomiges Ringsystem auf mit der entsprechenden summarischen Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$. Substituierte Derivate des symmetrisch aufgebauten 1,3,5-Triazins stellen wirksame Pestizide dar. Ein weiterer klassischer Vertreter stellt Melamin dar, das zur Herstellung von Melaminharzen verwendet wird, aber auch ein Abbauprodukt von Pflanzenschutzmittel in der Umwelt darstellt und regelmäßig in Oberflächengewässern nachgewiesen werden kann. Benzotriazol enthält eine 1,2,3-Triazolstruktur und wird u. a. als Korrosionsschutzmittel eingesetzt und wird ebenfalls regelmäßig in Oberflächengewässern nachgewiesen.

Die jeweils untersuchten Einzelsubstanzen dieser drei Gruppen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Zur Analyse wurden die Proben entweder über Festphasenextraktion (SPE) angereichert und anschließend mittels Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS) analysiert oder aber direkt in die LC-MS/MS injiziert. Bei den PFAS wurden auch ultrakurzkettige Substanzen wie Trifluoacetat (TFA), Perfluorpropionat (PFPrA), Trifluormethansulfonat (TFMSA) und Perfluorpropansulfonat (PFPrS) analysiert, die Kohlenstoffkettenlängen von weniger als 4 C-Atomen aufweisen. Die erreichten Bestimmungsgrenzen (BG) lagen bei der Analytik der PFAS bei 1 ng/L; bei einzelnen Substanzen wie GenX (10 ng/L), PFPrA (2 ng/L), TFMSA und TFA (je 50 ng/L) auch höher. Die BG der Triazole und Triazine lag zwischen 10 und 50 ng/L.

Aufgrund der sehr stabilen chemischen Verbindung zwischen Kohlenstoff und Fluor (C-F) bzw. der aromatischen Ringstruktur sind PFAS, Triazole und Triazine sehr stabil und bauen sich unter üblichen Umweltbedingungen nicht oder nur sehr langsam ab. Daher werden sie auch als persistente Substanzen oder forever chemicals bezeichnet.

Tabelle 6.1: Analytischer Untersuchungsumfang

PFAS	Triazole	Triazine
• Trifluoacetat (TFA)	• Benzotriazol	• Triazine
• Perfluorpropionat (PFPrA)	• 4-Methylbenzotriazol	• Melamin
• Perfluorbutanoat (PFBA)	• 5-Methylbenzotriazol	• Ametryn
• Perfluorpentanoat (PFPeA)	• 1,2,4-Triazol	• Atrazin
• Perfluorhexanoat (PFHxA)	• Bitertanol	• Desethylatrazin (Metabolit)
• Perfluorheptanoat (PFHpA)	• Carfentrazon-ethyl	• Iodosulfuron-methyl
• Perfluoroctanoat (PFOA)	• Cyproconazol	• Metsulfuron-methyl
• Perfluorononoat (PFNA)	• Difenconazol	• Prosulfuron
• Perfluordecanoat (PFDA)	• Epoxiconazol	• Terbuthylazin
• Perfluorundecanoat (PFUnA)	• Fenbuconazol	• Thifensulfuron-methyl
• Perfluordodecanoat (PFDoA)	• Florasulam	• Tribenuron-methyl
• Perfluortridecanoat (PFTrA)	• Ipconazol	
• Trifluormethansulfonat (TFMSA)	• Metconazol	
• Perfluorpropansulfonat (PFPrS)	• Propiconazol	

PFAS	Triazole	Triazine
• Perfluorbutansulfonat (PFBS)	• Propoxycarbazone	
• Perfluorpentansulfonat (PFPeS)	• Prothioconazol	
• Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	• Pyroxulam	
• Perfluorheptansulfonat (PFHpS)	• Tebuconazol	
• Perfluoroctansulfonat (PFOS)	• Tetraconazol	
• Perfluoronansulfonat (PFNS)	• Triticonazol	
• Perfluordecansulfonat (PFDS)		
• Perfluorundecansulfonat (PFUnS)		
• Perfluordodecansulfonat (PFDoS)		
• Perfluortridecansulfonat (PFTrS)		
• GenX		

In den zwei untersuchten Wasserwerken (WW) wird Rohwasser aus mehreren Brunnen gefördert, die neben dem Uferfiltrat des Rheins auch landseitiges Grundwasser beinhalten. Zur Entfernung von organischen Mikroverunreinigungen wird in WW 1 eine Aktivkohlefiltration eingesetzt. Im WW 2 erfolgt zunächst eine Ozonung des Rohwassers, anschließend eine Filtration über Quarzsand und anschließend eine Kornaktivkohlefiltration.

Zur Überprüfung des Vorhandenseins der PM-Substanzen erfolgte eine Beprobung des Rheins. Zudem wurden in den beiden Wasserwerken die Brunnenwässer sowie die Stellen nach den einzelnen Aufbereitungsstufen zur Entfernung der organischen Mikroverunreinigung zu zwei Terminen im Herbst (November 2022) und im Frühjahr (März 2023) beprobt. Von den in Tabelle 7.1 aufgeführten 45 Substanzen konnten im Rhein zu beiden Zeitpunkten mit insgesamt 15 Stoffen nur ein kleinerer Teil oberhalb der Bestimmungsgrenze analytisch nachgewiesen werden. In Tabelle 7.2 sind diese Substanzen mit den jeweils gemessenen Konzentrationen aufgeführt. In den höchsten Konzentrationen im zehntel µg/L-Bereich bzw. dreistelligen ng/L-Bereich wurden TFA, Melamin, Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol ermittelt. Zudem wurden mehrere PFAS nachgewiesen, jedoch in deutlich geringeren Konzentrationen im einstelligen ng/L-Bereich.

Tabelle 6.2: Im Rhein nachgewiesene Konzentrationen der untersuchten Stoffe (links: Ergebnis der März-Probenahme, rechts: der November-Probenahme)

PFAS		Triazole		Triazine	
• TFA: 0,96 µg/L	0,73 µg/L	• Benzotriazol: 0,38 µg/L	0,45 µg/L	• Melamin: 0,79 µg/	0,46 µg/L
• PFPrA: < BG	0,0066 µg/L	• 4-Methylbenzotriazol: 0,14 µg/L	0,14 µg/L		
• PFBA: 0,0021 µg/L	0,002 µg/L	• 5-Methylbenzotriazol: 0,074 µg/L	0,046 µg/L		
• PFPeA: 0,0023 µg/L	0,0033 µg/L	• 1,2,4-Triazol: 0,057 µg/L	0,026 µg/L		
• PFHxA: 0,0024 µg/L	0,0034 µg/L				
• PFHpA: < BG	0,0017 µg/L				
• PFOA: 0,0021 µg/L	0,0025 µg/L				
• PFBS: 0,0014 µg/L	0,0021 µg/L				
• PFHxS: 0,0016 µg/L	0,0019 µg/L				
• PFOS: 0,0042 µg/L	0,011 µg/L				

Bei WW 1 handelt es sich um ein großes Wasserwerk mit mehreren Aktivkohlefiltern, die parallel und mit unterschiedlichen aktuellen Aktivkohlefilter-Laufzeiten betrieben werden, da die Filter zeitlich versetzt mit unbeladener Aktivkohle neu befüllt werden. Die Probenahme nach der Aktivkohle fand im Mischwasser aller Aktivkohlefilterabläufe statt. Die Laufzeiten der Aktivkohlen variierte von Einzelfilter zu Einzelfilter zwischen 1 Monat und 20 Monaten. Dies entspricht spezifischen Beaufschlagungen zwischen 2 und 45 m³/kg bzw. spezifischen Laufzeiten zwischen 750 und 20.000 Bettvolumen (BV, entspricht $\frac{\text{m}^3_{\text{behandeltes Wasser}}}{\text{m}^3_{\text{Aktivkohle}}}$).

In Tabelle 7.3 sind die im November 2022 gemessenen Konzentrationen der über der BG ermittelten PM-Substanzen an den drei Probenahmestellen im Rhein, im Zulauf zum Wasserwerk (Rohmischwasser) sowie nach der Aktivkohlefiltration aufgetragen. Zudem sind die Werte mit einem Drei-Farben-Verlauf hinterlegt, wobei die roten Felder die höchsten und die grünen Felder die niedrigsten Konzen-

trationen anzeigen. Bei einigen Substanzen wie Melamin, Benzotriazol, 4- und 5-Methylbenzotriazol und PFOS wurden im Rohmischwasser deutlich geringere Konzentrationen als im Flusswasser ermittelt. Dies weist auf eine Entfernung dieser Stoffe während der Uferpassage hin. Da die Konzentrationen von organischen Mikroverunreinigungen in Fließgewässern z. B. aufgrund von Niederschlägen und in Abhängigkeit des Flussablaufs stark schwanken können, können Konzentrationen nach der Uferpassage jedoch auch höher sein als zu einzelnen Messzeitpunkten im Fließgewässer.

Tabelle 6.3: Konzentrationen detektierter PM-Substanzen im Verlauf der Aufbereitung mit Aktivkohlefiltration

Konzentrationen in µg/L	Rhein	Rohmischwasser	Nach Aktivkohle
Triazine:			
Melamin	0,46	0,065	< BG
Triazole:			
Benzotriazol	0,45	0,050	< BG
4-Methylbenzotriazol	0,14	0,065	< BG
5-Methylbenzotriazol	0,046	0,016	< BG
1,2,4-Triazol	0,026	0,048	0,042
PFAS:			
Trifluoracetat (TFA)	0,73	0,80	0,85
Perfluorpropionat (PFPrA)	0,0066	0,0057	0,0054
Perfluorbutanoat (PFBA)	0,0020	0,0033	0,0024
Perfluorpentanoat (PFPeA)	0,0033	0,0047	0,0035
Perfluorhexanoat (PFHxA)	0,0034	0,0036	0,0022
Perfluorheptanoat (PFHpA)	0,0017	0,0019	0,0011
Perfluoroctanoat (PFOA)	0,0025	0,0026	< BG
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	0,0021	0,0027	0,0014
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	0,0019	0,0020	< BG
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	0,011	0,0071	0,0021

Bei einigen langkettigen PFAS wie PFHxS oder PFOA sowie bei kurzkettigen PFAS wie PFBA und bei ultrakurzkettigen PFAS wie TFA ist keine Konzentrationsabnahme während der Uferpassage auszumachen. Dies spricht dafür, dass diese Stoffe durch keine adsorptiven Wechselwirkungen bei der Uferpassage beeinflusst werden. Die Ergebnisse der zweiten Probenahme bestätigen den Befund, dass es zu keiner Konzentrationsabnahme bei der Passage durch den Boden kommt.

Durch die Aktivkohlefiltration werden die meisten der detektierten Triazine und Triazole vollständig aus dem Wasser entfernt. Die PFAS werden teilweise durch die Aktivkohlefiltration zurückgehalten, wobei der Rückhalt bei längerer Kettenlänge (z. B. PFOS, PFOA) größer ist als bei Molekülen mit kürzerer Kettenlänge (wie z. B. TFA, PFPrA, PFBA).

Im zweiten Wasserwerk (WW 2) wird zur Entfernung von organischen Mikroverunreinigungen zusätzlich eine Ozonung eingesetzt. Dieser ist ein Quarzsandfilter nachgeschaltet, bevor das Wasser ebenfalls mittels Kornaktivkohle behandelt wird. Pro Aufbereitungsstraße werden in diesem Werk 45 m³/h behandelt. Die Zugabemenge an Ozon betrug 0,9 mg/L. Die Aktivkohle war zum Zeitpunkt der Probenahme knapp ein Jahr im Betrieb, was einer spezifischen Beaufschlagung von 42 m³/kg bzw. einer spezifischen Laufzeit von ca. 19.000 BV entspricht.

In Tabelle 7.4 sind wiederum die Konzentrationen der über der BG detektierten Stoffe an den verschiedenen Stellen der Aufbereitung aufgezeigt. Im Hinblick auf die Bewertung der Bodenpassage (Unterschied zwischen Probenahme Stelle „Rhein“ und „Rohmischwasser“) zeigt sich ein vergleichbares Bild wie oben. Eine Ausnahme stellt Melamin dar, für das keine Konzentrationsänderung durch die Bodenpassage beobachtet werden konnte.

Die Ozonung in dem Wasserwerk bewirkt eine Konzentrationsverringerung der drei Benzotriazole. Hingegen wird die chemische Struktur von Melamin, 1,2,4-Triazol sowie die perfluorierten Verbindungen nicht durch die Ozonung zerstört. Auch während der nachfolgenden Sandfiltration, in der i. d. R. durch biologische Prozesse anoxidierte Substanzen weiter abgebaut werden, findet kein Rückhalt der aufgeführten PM-Stoffe statt. Durch die Aktivkohlefiltration werden zu diesem Zeitpunkt mit einer Laufzeit von 19.000 BV einige Substanzen wie bspw. Melamin und Benzotriazol vollständig zurückgehalten. Bei den kurzkettigen PFAS ist durch die Aktivkohlefiltration bei der aktuellen Laufzeit kein Rückhalt mehr auszumachen. Langkettige PFAS wie PFOS werden hingegen zum Teil noch zurückgehalten.

Tabelle 6.4: Konzentrationen detektierter PM-Substanzen im Verlauf der Aufbereitung mit Ozonung und Aktivkohlefiltration

Konzentrationen in µg/L	Rhein	Rohmisch- wasser	Nach Ozonung	Nach Sandfiltration	Nach Aktivkohle
Triazine:					
Melamin	0,46	0,46	0,45	0,46	< BG
Triazole:					
Benzotriazol	0,45	0,13	0,048	0,047	< BG
4-Methylbenzotriazol	0,14	0,074	< BG	< BG	< BG
5-Methylbenzotriazol	0,046	0,024	< BG	< BG	< BG
1,2,4-Triazol	0,026	0,053	0,053	0,061	0,076
PFAS:					
Trifluoracetat (TFA)	0,73	0,95	0,87	0,88	0,83
Perfluorpropionat (PFPrA)	0,0066	0,0070	0,0068	0,0064	0,0041
Perfluorbutanoat (PFBA)	0,0020	0,0028	0,0031	0,0035	0,0056
Perfluorpentanoat (PFPeA)	0,0033	0,0023	0,0024	0,0023	0,0031
Perfluorhexanoat (PFHxA)	0,0034	0,0018	0,0019	0,0019	0,0023
Perfluorheptanoat (PFHpA)	0,0017	0,0013	0,0013	0,0013	0,0012
Perfluoroctanoat (PFOA)	0,0025	0,0018	0,0020	0,0019	< BG
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	0,0021	0,0024	0,0024	0,0025	0,0020
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	0,0019	0,0016	0,0017	0,0016	< BG
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	0,011	0,0069	0,0070	0,0067	0,0032

Anhand der hier dargestellten analytischen Untersuchungen wird ersichtlich, dass einzelne PM-Substanzen wie TFA, PFPrA oder PFBA durch die etablierten Trinkwasseraufbereitungsstufen Uferpassage, Ozonung und Aktivkohlefiltration nicht aus dem Wasserkreislauf entfernt werden. Mit Ausnahme von TFA lagen die perfluorierten Substanzen meist nur im einstelligen ng/L-Bereich vor. Für die meisten gefundenen Triazine und Triazole stellt die Aktivkohlefiltration hingegen eine effektive Barriere dar.

Danksagung: Die hier dargestellten Daten wurden im Rahmen des EU-Projektes ZeroPM (Zero Pollution of Persistent and Mobile Substances; grant agreement Nr. 101036756) generiert.