

# Abschlussbericht

an das



Ministerium für Umwelt  
und Naturschutz, Landwirtschaft  
und Verbraucherschutz des  
Landes Nordrhein-Westfalen

**NRW.**

zum Forschungsvorhaben

Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung  
von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen Teil 2b und 3

Gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und  
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: 13.05.2005 – 31.05.2006

August 2006

Projektleitung:

Universität Dortmund,  
Fachbereich Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik  
Deutsche Projekt Union GmbH (stellvertretende Projektleitung)

Inhaltliche Bearbeitung:

Universität Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik, Dortmund  
Deutsche Projekt Union GmbH, Köln  
Universität Duisburg / Essen, Duisburg

In Zusammenarbeit mit:

Institut für Umweltforschung, Universität Dortmund, Dortmund  
Universität Frankfurt am Main, Aquatische Ökotoxikologie, Frankfurt  
ITT WEDECO, Herford  
Landesumweltamt NRW, Düsseldorf  
Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf  
Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Emschergenossenschaft / Lippeverband

# Impressum

## Inhaltliche Bearbeitung

Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik

### **Prof. Dr.-Ing. Hans Fahlenkamp**

Emil-Figge-Str. 70, Gebäude G2, Raum 6.16  
44227 Dortmund  
fon: 0231 / 7 55 23 22  
mail to: h.fahlenkamp@bci.uni-dortmund.de

### **Dipl.-Ing. Tobias Nöthe**

Emil-Figge-Str. 70, Gebäude G2, Raum 1.09a  
44227 Dortmund  
fon: 0231 / 7 55 73 79  
mail to: t.noethe@bci.uni-dortmund.de

Grontmij DPU

### **Dipl.-Ing. Christoph B. Hannich**

Graeffstr. 5, 50823 Köln  
fon: 0221 / 57 40 27 60  
mail to: christoph.hannich@grontmij.de

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM)

### **Prof. Dr. Clemens von Sonntag**

Permoserstr. 15, 04303 Leipzig

Universität Essen Duisburg, Fachgebiet Instrumentelle Analytik

### **Prof. Dr. Alfred Golloch, Dr. Myint Myint Sein**

Lotharstr. 1, 47048 Duisburg

## Beteiligte Laboratorien:

Universität Frankfurt am Main, Aquatische Ökotoxikologie  
Prof. Dr. Jörg Oehlmann

Universität Dortmund, Institut für Umweltforschung (INFU)  
Prof. Dr. Michael Spittler, Dr. Sebastian Zühlke, Dr. Axel P. Ligon

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)  
Rolf Reupert, Dr. Hans-Dieter Stock

Weitere Projektbeteiligte:

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf  
Chemisch Biologische Laboratorien  
Dr. Bernd Pehl

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Abwasserinstitut  
Dr. Andrea Poppe

Emschergenossenschaft / Lippeverband (EGLV)  
Peter Jagemann

ITT Wedeco, Herford  
Dr. Achim Ried, Dipl.-Ing Martin Kampmann

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Veranlassung und Motivation	1
1.2	Thema und Ziel des Forschungsvorhabens	2
<b>2</b>	<b>Projektablauf</b>	<b>4</b>
2.1	Inhalte der einzelnen Projektphasen	4
2.2	Beteiligte Institutionen	5
<b>3</b>	<b>Physikalisch / chemische Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen</b>	<b>7</b>
3.1	Physikalische Verfahren	7
3.2	Chemische Oxidationsverfahren	8
<b>4</b>	<b>Bewertung der Ozonung gegenüber AOP-Verfahren</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Grundlagen zur Ozonung von Wasserinhaltsstoffen</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Untersuchungen für ausgewählte Spurenstoffe im Reinwasser</b>	<b>13</b>
6.1	Begründung der kinetisch / mechanistischen Untersuchungen	13
6.2	Abschätzmethode zur Bestimmung von $k(\text{O}_3)$ nach der Freien-Linearen-Energie-Beziehung	13
6.3	Bestimmung der $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute mit tert-Butanol als Radikalfänger	16
6.4	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{O}_3)$ für die Reaktion von polyzyklischen Moschusverbindungen mit Ozon	20

6.4.1	Ergebnis der Abschätzung zur Bestimmung von $k(\text{O}_3)$ nach der Freien-Linearen-Energie-Beziehung	20
6.4.2	Versuchsaufbau und Durchführung zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{O}_3)$	21
6.4.3	Versuchsergebnis	22
<b>6.5</b>	<b>Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante <math>k(\text{OH})</math> für die Reaktion von polyzyklischen Moschusverbindungen mit OH-Radikalen</b>	<b>24</b>
<b>6.6</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung zu weiteren Reinwasseruntersuchungen</b>	<b>25</b>
<b>6.7</b>	<b>Untersuchungen zu Triclosan</b>	<b>27</b>
<b>6.8</b>	<b>Untersuchungen zu Clarithromycin</b>	<b>29</b>
<b>6.9</b>	<b>Untersuchungen zu Diclofenac</b>	<b>34</b>
<b>6.10</b>	<b>Untersuchungen zu Metoprolol</b>	<b>43</b>
<b>6.11</b>	<b>Untersuchungen zu Clofibrinsäure</b>	<b>52</b>
<b>6.12</b>	<b>Untersuchungen zu den Estrogenen</b>	<b>55</b>
<b>6.13</b>	<b>Untersuchungen zu Tris-(1-chloro-2-propyl)-phosphat (TCPP)</b>	<b>55</b>
<b>6.14</b>	<b>Untersuchungen zu Tributylphosphat</b>	<b>56</b>
<b>6.15</b>	<b>Untersuchungen zum Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)</b>	<b>60</b>
<b>6.16</b>	<b>Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen</b>	<b>61</b>
<b>6.17</b>	<b>Zusammenfassung der Kinetikkonstanten <math>k(\text{O}_3)</math> und <math>k(\text{OH})</math> für alle relevanten Spurenschadstoffe</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>Einfluss von Ozon auf die Abwassermatrix (DOC)</b>	<b>72</b>

<b>7.1</b>	<b>Charakterisierung der Abwassermatrix mittels Gelpermeations-chromatographie (GPC)</b>	<b>72</b>
7.1.1	Vorbemerkungen zur Abwassermatrix	72
7.1.2	Einsatz der Gelpermeations-Chromatographie zur Charakterisierung der Reststoffe im Abwasser	72
7.1.3	Aufbau des Systems zur GPC und Versuchsbedingungen	74
7.1.4	Zielsetzung der Abwasseruntersuchung mittels GPC	75
7.1.5	Untersuchte Abwasserproben aus verschiedenen Kläranlagen	76
7.1.6	Ergebnisse der Gelpermeations-Chromatographie verschiedener Abwässer	77
7.1.7	Untersuchung der Abwässer mittels GPC nach Ozonung	85
7.1.8	Zusammenfassung der Ergebnisse der GPC- Untersuchungen	91
<b>8</b>	<b>Elimination der im biologisch gereinigten Abwasser enthaltenen Wasserinhalts- und Spurenstoffe mit Ozon</b>	<b>93</b>
<b>8.1</b>	<b>Messprogramm</b>	<b>94</b>
<b>8.2</b>	<b>Begriffsbestimmung</b>	<b>95</b>
8.2.1	Ozonung	95
8.2.2	Applizierte Ozondosis	95
8.2.3	Ozoneintrag bzw. Ozonzehrung	95
8.2.4	Spezifische Ozonzehrung	95
<b>8.3</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>96</b>
8.3.1	Semi-Batch-Ozonreaktor	96
8.3.2	Angaben zur Versuchsdurchführung	97
8.3.3	Bestimmung des Oxidationsmittelverbrauchs	98
8.3.4	Beschreibung der verwendeten Wässer zur Entfernung der Spurenstoffe im Blasensäulenreaktor	99
<b>8.4</b>	<b>Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe</b>	<b>100</b>
8.4.1	Summenparameter DOC, CSB, BSB <sub>5</sub>	100

<b>8.5</b>	<b>Messergebnisse zum Spurenstoffabbau im Klarlauf der Untersuchungskläranlagen mittels Ozon</b>	<b>103</b>
8.5.1	Abbau von Pharmaka	104
8.5.2	Abbau von Röntgenkontrastmitteln (Iopromid, Iopamidol, Iomeprol, Amidotrizesäure)	113
8.5.3	Abbau von Personal Care Produkten (Galaxolid, Tonalid, Triclosan)	120
8.5.4	Abbau von Industriechemikalien (TiBP, TnBP, TBEP, Bisphenol A)	127
8.5.5	Abbau chlorierter Organophosphate (TDCP, TCPP, TCEP)	132
8.5.6	Abbau von Alkylphenolen (Nonylphenol, Oktylphenol)	134
8.5.7	Abbau zinnorganischer Verbindungen (Mono-, Di-, Tri-butylzinn)	136
8.5.8	Phthalate (DEHP)	138
<b>8.6</b>	<b>Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in der Abwassermatrix von Klarwasserabläufen konventioneller Kläranlagen</b>	<b>139</b>
<b>8.7</b>	<b>Einfluss der spezifischen Ozonzehrung auf den Spurenstoffabbau</b>	<b>142</b>
<b>9</b>	<b>Risikobewertung zu organischen Spurenstoffen</b>	<b>145</b>
<b>9.1</b>	<b>Datenlage zu organischen Spurenstoffen im Abwasser</b>	<b>145</b>
9.1.1	Ablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen	145
9.1.2	Ablaufkonzentrationen der oxidativen Behandlung mit Ozon	149
<b>9.2</b>	<b>Datenlage zu möglichen Zielwerten</b>	<b>154</b>
9.2.1	Vorbemerkungen	154
9.2.2	Existierende Qualitätsziele und Zielvorgaben für Gewässer	154
9.2.3	PNEC-Werte	155
9.2.4	Abgeleitete Zielwerte	157
9.2.5	Pauschales Bewertungskriterium	158
<b>9.3</b>	<b>Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen</b>	<b>159</b>
9.3.1	Bewertung der Abwasserkonzentrationen ohne Nachbehandlung	159
9.3.2	Bewertung der Abwasserbehandlung nach oxidativer Behandlung	162



9.3.3	Zusammenfassung und Bewertung der stoffspezifischen Relevanzbetrachtung	168
<b>9.4</b>	<b>Relevanzbetrachtung von Kombinationswirkungen</b>	<b>168</b>
9.4.1	Vorbemerkungen	168
9.4.2	Estrogene und estrogenartig wirkende Industriechemikalien	169
9.4.3	Betablocker	173
<b>9.5</b>	<b>Relevanzbetrachtung anhand von Summenparametern</b>	<b>176</b>
9.5.1	Vorbemerkungen	176
9.5.2	YES-Assay	181
9.5.3	YAS-Assay	186
9.5.4	Zytotoxizität	193
9.5.5	Mutagenität	193
9.5.6	Daphnien- und Leuchtbakterientests	194
<b>9.6</b>	<b>Relevanzbetrachtung zur Oxidation von Clarithromycin</b>	<b>194</b>
<b>10</b>	<b>Kostenschätzung für eine großtechnische Ozonbehandlung</b>	<b>197</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>204</b>
11.1	Ergebnis der Reinwasserversuche	204
11.2	Einflüsse der Abwassermatrix auf die Ozonung	205
11.3	Ergebnisse der Untersuchungen an realen Abwässern	205
11.3.1	Entwicklung der Summenparameter DOC, CSB und BSB <sub>5</sub>	205
11.3.2	Elimination der im Abwasser befindlichen Spurenstoffe mit Ozon	206
11.4	Risikobewertung	206
11.5	Kostenschätzung	208
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>209</b>
<b>13</b>	<b>Anhang</b>	<b>218</b>

<b>13.1</b>	<b>Anhang zu Kapitel 6.4.2 (Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante <math>k(\text{O}_3)</math> für die Reaktion von polyzyklischen Moschusverbindungen mit Ozon)</b>	<b>218</b>
13.1.1	Technische Daten des GC/MS	218
13.1.2	Relativer Fehler und Wiederfindung der HHCB-Analytik	219
13.1.3	Relativer Fehler und Wiederfindung der AHTN-Analytik	220

# 1 Einleitung

## 1.1 Veranlassung und Motivation

Verschiedene kommunale Kläranlagen wurden in der jüngsten Vergangenheit auf ihre Reinigungsleistung bezüglich organischer Spurenstoffe untersucht. Dabei wurde eine Vielzahl von Verbindungen im Ablauf der Kläranlagen detektiert und somit die Kläranlage für viele Stoffe als Haupteintragspfad in die aquatische Umwelt identifiziert. Zu diesen Stoffen zählen neben verschiedenen Industriechemikalien auch Verbindungen, die insbesondere über das häusliche Abwasser eingetragen werden, wie z. B. Pharmaka oder synthetische Duftstoffe [MUN06], [BLAC03].

Herkömmliche kommunale Kläranlagen erreichen aufgrund der Persistenz und Mobilität dieser Stoffe keine ausreichende Elimination, so dass die verbleibenden Restkonzentrationen zum Teil die bekannten Wirkkonzentrationen für aquatische Lebewesen überschreiten [MUN06], [BLAC03].

Eine grundsätzliche Eintragsvermeidung in das kommunale Abwasser erscheint für viele Stoffe wegen ihrer vielfältigen Nutzung nicht realistisch. Zusätzlich erfolgt der Eintrag, wie beispielsweise für die Pharmaka, oftmals über das häusliche Abwasser, so dass eine dezentrale Behandlung am Ort des Entstehens nicht möglich erscheint. Somit bleibt die Kläranlage neben Regenentlastungsanlagen eine Punktquelle für zahlreiche Stoffe.

Die vorangegangenen Untersuchungen [MUN06] zeigten, dass bei einem optimierten Betrieb einer biologischen Behandlungsstufe, beispielsweise mit erhöhtem Schlammalter oder als Biomembranreaktor, zwar eine verbesserte Elimination für bestimmte organische Spurenstoffe auftritt, jedoch die Ablaufkonzentrationen im Vergleich zu möglichen Zielwerten annähernd die gleiche Relevanz behalten.

Eine deutliche Verbesserung der Eliminationsleistung der Kläranlage erscheint daher nur durch eine weitergehende Behandlung möglich. Ein in Frage kommendes Verfahren ist die oxidative Behandlung des Kläranlagenablaufs, wobei sich insbesondere Ozon in vorhergehenden Untersuchungen als effektives Oxidationsmittel gezeigt hat [MUN06]. Das im Folgenden vorgestellte Forschungsvorhaben beschäftigt sich somit mit dem Einsatz und der Wirkungsweise oxidativer Verfahren (insbesondere der Ozonung) zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen.

## 1.2 Thema und Ziel des Forschungsvorhabens

Das Forschungsvorhaben „Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen“ hatte als Zielsetzung die Leistungsfähigkeit, Risiken und Wirtschaftlichkeit oxidativer Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen aus dem gereinigten Abwasser zu untersuchen und zu bewerten.

Im Wesentlichen war die Klärung folgender Fragen beabsichtigt:

### Teil 1 des Forschungsvorhabens (Literaturrecherche)

- Welche Kenntnisse liegen bisher zur Oxidation von Spurenschadstoffen im Wasser vor?
- Wie hoch waren die erreichten Eliminationsraten und wie waren die Reaktionsbedingungen?
- Welche Reaktivität ist für die nicht untersuchten Verbindungen zu erwarten?
- Wo liegt der weitere Untersuchungsbedarf?

### Teil 2a und Teil 2b des Forschungsvorhabens

- Wie verhalten sich Spurenschadstoffe bei der Behandlung mit Ozon?
- Wie hoch ist die Elimination für die relevanten Spurenschadstoffe im gereinigten Abwasser durch die Behandlung mit Ozon?
- Wie ist der Einfluss des CSB auf die Elimination und die Kosten der oxidativen Behandlung von organischen Spurenstoffen?
- Wie ist die Molekulargewichtsverteilung des CSB nach und vor der Oxidation?
- Welche Rückschlüsse auf die Oxidationswirkung bezüglich des CSB ergeben sich?

### Teil 3 des Forschungsvorhabens

- Wie sind die Reaktionsprodukte der oxidierten Schadstoffe und Spurenschadstoffe in ihrer Gesamtheit bezüglich ihrer toxikologischen Relevanz einzuschätzen?
- Entstehen aus bestimmten im Abwasser vorhandenen Stoffen durch die Ozonung neue als kritisch einzustufende Stoffe?

- Wie sind die Kosten für die großtechnische Anwendung der Ozonung zur Elimination von Spurenstoffen aus dem gereinigten Abwasser zu beurteilen?

## 2 Projektablauf

### 2.1 Inhalte der einzelnen Projektphasen

Wie in Kapitel 1.2 bereits angedeutet, wurde das Forschungsvorhaben in insgesamt vier Phasen, aufgeteilt in drei Themenblöcke, bearbeitet:

- Teil 1: Literaturstudie (abgeschlossen im August 2004)
- Teil 2a: Untersuchungen zur Elimination relevanter Spurenschadstoffe im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd und begleitende Reinwasserversuche (abgeschlossen im März 2005)
- Teil 2b: Untersuchungen zur Elimination relevanter Spurenschadstoffe im Abwasser der Klärwerke Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop (abgeschlossen im Mai 2006)
- Teil 3: Bewertung der Risiken der Oxidation mittels geeigneter Summentests und Untersuchungen zum Verhalten ausgewählter Einzelstoffe. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Oxidation (abgeschlossen im Mai 2006)

Im ersten Teil des Projektes erfolgte eine Literaturstudie. Darin wurden die bereits verfügbaren Ergebnisse zur oxidativen Behandlung von organischen Spurenstoffen zusammengestellt und bewertet. Zur Bewertung wurden neben der erreichten Elimination auch die jeweiligen Randbedingungen bei der Oxidation, d. h. Ausgangs- und Endkonzentration, Versuchsmedium und Versuchsablauf berücksichtigt. Aus der Bewertung der verfügbaren Ergebnisse wurde der Untersuchungsbedarf für das weitere Forschungsvorhaben aufgezeigt. Aus der Literaturstudie ergab sich auch, dass in den weiteren Untersuchungen insbesondere die Anwendbarkeit von Ozon als Oxidationsmittel untersucht werden sollte, da für den Einsatz von Ozon ein hohes Potential für die Zukunft deutlich wurde.

Im zweiten Themenblock, aufgeteilt in die Teile 2a und 2b, erfolgte die Bewertung einzelner Verbindungen hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Oxidierbarkeit mittels Ozon sowie die Abschätzung der Effektivität der Oxidation bei der Anwendung im Abwasser. Dazu wurden für ausgewählte Verbindungen Reinwasserversuche im Labormaßstab sowie Oxidationsversuche im Technikumsmaßstab mit realen Abwässern durchgeführt. Die Reinwasserversuche im Labor dienten zur Ermittlung bisher unbekannter Reaktionskinetiken bezüglich der Oxidation mittels Ozon, um die Reaktivität verschiedener Verbindungen zu beschreiben. Dazu wurden Lösungen mit erhöhten

Spurenstoffkonzentrationen eingesetzt (siehe Kapitel 6). Die Versuche mit realem Abwasser erfolgten in einer Blasensäule im Batchbetrieb. Mit diesen Versuchen konnte die erreichbare Elimination mittels Ozonung bei real vorkommenden Konzentrationen der Spurenstoffe und der Abwassermatrix ermittelt werden. Dabei wurde neben der Behandlungsdauer auch die eingesetzte Ozonmenge variiert sowie der Einfluss der Abwassermatrix auf die Behandlungsergebnisse spezifiziert (siehe auch Kapitel 8).

Ebenfalls im zweiten Themenblock erfolgten die Untersuchungen zur Molekularverteilung des CSB vor und nach der Ozonung. Dazu wurde die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) eingesetzt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 diskutiert.

Im dritten Themenblock erfolgte eine Risikobewertung der organischen Spurenstoffe für die aquatische Umwelt vor und nach der Ozonbehandlung auf Basis aktueller ökotoxikologischer Daten. Dazu wurden neben einer stoffspezifischen Betrachtung auch geeignete Summentests angewendet, die eine Bewertung der Mischung Abwasser in seiner Gesamtheit ermöglichen (siehe Kapitel 9). Zusätzlich durchgeführt wurden detaillierte Untersuchungen zum Verhalten ausgewählter Einzelstoffe bei der Ozonung (Kapitel 6). Dabei sollten die durch die Ozonung entstehenden Abbauprodukte der Ursprungssubstanz ermittelt werden. Zuletzt erfolgt anhand der im Rahmen der Untersuchungen ermittelten Betriebsparameter eine erste Kostenschätzung für die Anwendung der Ozonung zur Nachbehandlung von Kläranlagenabläufen im großtechnischen Maßstab (siehe Kapitel 10).

## **2.2 Beteiligte Institutionen**

Das vorliegende Forschungsvorhaben wurde unter der Gesamtleitung der Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik, durchgeführt. Darüber hinaus beteiligt waren die Deutsche Projekt Union GmbH, Köln und die Universität Duisburg / Essen (Standort Duisburg), Fachbereich Chemie, Instrumentelle Analytik.

Die ökotoxikologische Bewertung der Ergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Ökologie, Evolution und Diversität, Abteilung Aquatische Ökotoxikologie der Universität Frankfurt.

Durch die Konstellation der Projektbeteiligten konnte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Verfahreningenieuren, Chemieingenieuren, Chemikern und Biologen gewährleistet werden.

Die Abwasserproben stammen aus den Abläufen der Kläranlagen Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop.

Die Analyse der Abwasserproben erfolgte wegen der Vielzahl der parallel durchzuführenden Analysen und des sich daraus ergebenden Arbeitsaufwands in mehreren Laboratorien. Somit konnte gewährleistet werden, dass die Probenaufbereitung und Stabilisierung möglichst zeitnah nach der Probenahme erfolgte. Folgende Laboratorien waren beteiligt:

- Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund
- GALAB Laboratories for Analytical Services, Geesthacht
- Labor des Fachbereichs Chemie, Instrumentelle Analytik, Universität Duisburg

Bei den beauftragten Laboratorien handelt es sich um Institute, die Kenntnisse bei der Analytik der beauftragten Substanzen besitzen und über Erfahrungen mit der Matrix Abwasser verfügen. Detailinformationen zur Analytik der Spurenstoffe können dem Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen Teil 2“ entnommen werden.

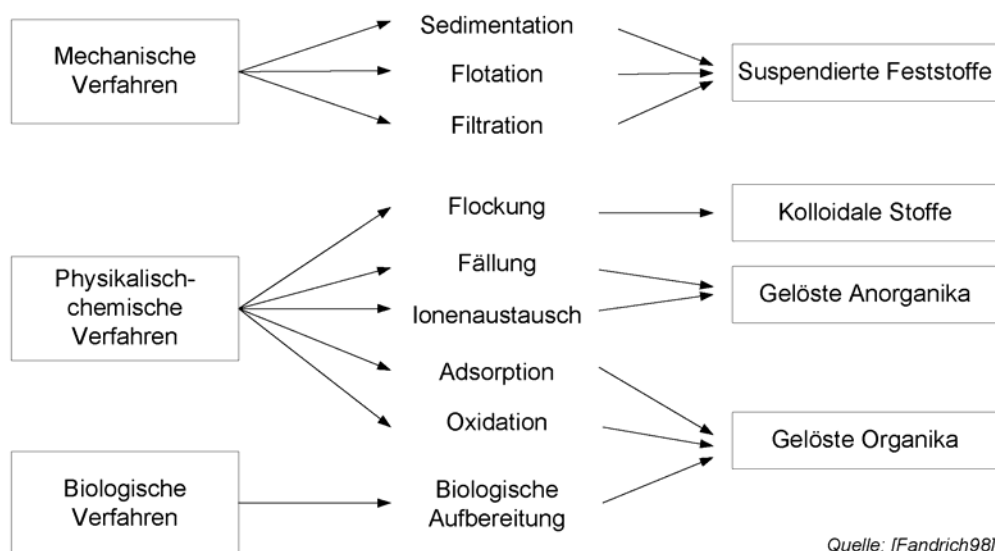


### 3 Physikalisch / chemische Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen

#### 3.1 Physikalische Verfahren

Grundsätzlich stehen zur Entfernung von Wasserverunreinigungen, wie organischen und anorganischen partikulären als auch gelösten Stoffen, auf unterschiedlichsten Prinzipien basierende Techniken zur Verfügung. Mechanische, physikalisch-chemische und biologische Verfahren sind hier zu erwähnen. Im Einzelnen zählen hierzu die Sedimentation und Filtration, die Fällung und Flockung, die Membranfiltration (Mikro-, Ultra- und Nanofiltration) und Umkehrosmose, die Adsorption an Aktivkohle und die chemische Oxidation. Zur Einhaltung der Wasserqualität arbeiten diese Verfahren häufig auch in Kombination.

Während bei den meisten Verfahren lediglich eine Abtrennung der Schadstoffe aus dem Wasserweg erfolgt, führen die oxidativen Verfahren zu einem Abbau der entsprechenden Stoffe. Diese werden durch Umwandlungsprozesse aus der Wasserphase entfernt, so dass u.U. zusätzliche Behandlungsschritte entfallen.



**Abbildung 3-1** Verfahren zur Entfernung von Wasserverunreinigungen [Fan98]

Zur Eliminierung persistenter, biologisch wenig abbaubarer organischer Spurenverunreinigungen scheinen neben der Adsorption, vor allem auch die chemisch oxidativen Verfahren viel versprechende Wirkung zu zeigen [Ter03, Hub05].

### 3.2 Chemische Oxidationsverfahren

Im Folgenden werden die zur Zeit am häufigsten angewandten Verfahren zur nass-chemischen Aufbereitung von Grund-, Trink- und Abwasser vorgestellt. Die Zerstörung der Schadstoffe wird in allen Fällen durch Oxidation der organischen und zum Teil auch anorganischen Wasserinhaltsstoffe erreicht. Es sind dies die Verfahren mit:

- Ozon
- Ozon und Wasserstoffperoxid (Peroxon Prozess)
- Fenton-Reaktion und UV/Fenton-Reaktion (Photo-Fenton)
- UV/Wasserstoffperoxid
- UV/Ozon
- UV/Wasserstoffperoxid/Ozon
- Photokatalyse

Effektive Verfahren, im Hinblick auf die Aufbereitung sehr großer Wasserströme im kontinuierlichen Betrieb und darin die Zersetzung organischer Komponenten geringer Konzentration, sind die Ozonung und die Wirkstoffkombination  $O_3/H_2O_2$  als sog. *Advanced Oxidation Process* (AOP).

Ozon wird seit 1886 zur Desinfektion im Trinkwasserbereich angewendet [Lan99]. Die Desinfektion von Trink- und Abwasser durch Ozon hat gegenüber dem Abbau von Wasserinhaltsstoffen in der Vergangenheit ein sehr viel größeres Interesse gefunden, und wird in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben und diskutiert.

Mit der chemischen Oxidation können die biologisch nicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen so in ihrer Struktur verändert werden, dass die Ausgangssubstanz vollständig eliminiert wird. Die strukturell veränderten Abbauprodukte sind dann häufig biologisch verfügbar, so dass sie in einer zusätzlichen biologischen Reinigungsstufe oder im Gewässer weiter abgebaut werden können oder zumindestens ihre spezifische nachteilige Wirkung auf die Umwelt verloren haben. Eine geschickte Kombination der chemischen Oxidation mit einer biologischen Nachreinigung z.B. in Form eines biologisch aktivierten Filters, bietet somit die Möglichkeit, den Aufwand für die energieintensive Oxidationsstufe zu optimieren.

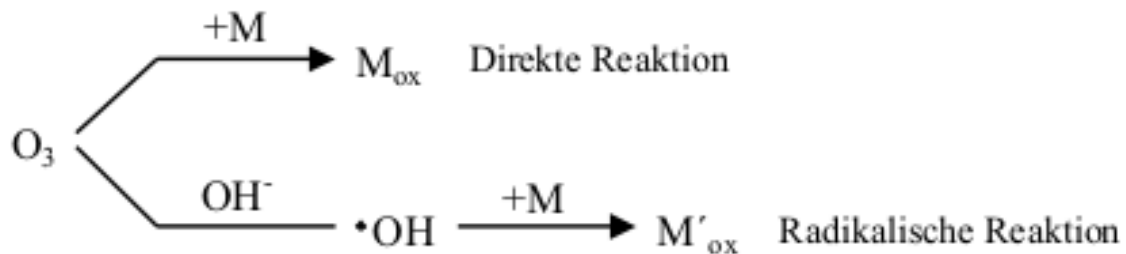
## 4 Bewertung der Ozonung gegenüber AOP-Verfahren

Wie in Kapitel 5 näher ausgeführt, zeigt das Ozon eine hohe Reaktivität gegenüber Phenolen, Aminen und elektronenreichen Olefinen und damit eine hohe Selektivität gegenüber der Wassermatrix, die über den CSB bzw. DOC erfasst wird. Diese Verbindungstypen finden sich in einer Reihe von Pharmaka und anderen kritischen Mikroverunreinigungen (z. B. vielen endokrinen Verbindungen) wieder, so dass diese durch eine Ozonung sehr gut, das heißt praktisch quantitativ, eliminiert werden. Alle AOP-Verfahren basieren auf der Bildung und den Reaktionen von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen. Da diese weitgehend indiskriminierend rasch mit den meisten Wasserinhaltsstoffen reagieren, fängt die Wassermatrix einen guten Teil der  $\cdot\text{OH}$ -Radikale ab, und es gelingt nie, die Mikroverunreinigungen völlig zu eliminieren. Jedoch ist es möglich, deren Konzentrationen merklich zu erniedrigen, zumal dann, wenn sie sich durch eine ungewöhnlich hohe Geschwindigkeitskonstante gegenüber den  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen auszeichnen. Ist dieses intendiert, ist die Kombination von Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  das AOP der Wahl, da bei geeigneter Reaktionsführung das Ozon erst die oben erwähnten ozonreaktiven Mikroverunreinigungen eliminiert und in einer späteren Phase die ozonrefraktären Mikroverunreinigungen in ihrer Konzentration merklich reduziert werden. Einen Teil dieses Phänomens sieht man schon bei einigen ozonrefraktären Mikroverunreinigungen mit hoher  $\cdot\text{OH}$ -Geschwindigkeitskonstante, z. B. dem Tributylphosphat, bei der Ozonung des Abwassers. Hier wirkt die intrinsische  $\cdot\text{OH}$ -Bildungsrate aus der Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen als AOP. Da der Aspekt der Reduktion ozonrefraktärer Mikroverunreinigungen von großem Interesse ist, sollte der Möglichkeit einer zeitlich leicht verzögerten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe zum ozonisierten Abwasser in Zukunft Beachtung geschenkt werden.

## 5 Grundlagen zur Ozonung von Wasserinhaltsstoffen

Ozon ist im Wasser nicht stabil und zerfällt unter Bildung von Hydroxid-Radikalen ( $\bullet\text{OH}$ ). Dabei beeinflussen viele Parameter wie pH, Carbonathärte, Konzentration und Art der Wasserinhaltsstoffe (DOC), und Ozonkonzentration die Kinetik dieses Vorgangs.

Folglich ist Ozon in der Lage sowohl direkt mit einem Stoff (M) zu reagieren als auch zunächst Hydroxylradikale zu bilden, die dann mit einem Stoff eine Reaktion eingehen. Diese beiden Reaktionsmechanismen (direkte und indirekte Oxidation) entsprechen der Ozonung (siehe Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1** Reaktivität von Ozon in wässrigen Lösungen

Die direkte Reaktion von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen ist sehr selektiv. Die Geschwindigkeitskonstanten variieren über 12 Zehnerpotenzen, d. h. zwischen  $10^9$  und  $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Net88]. Verbindungen, die protoniert oder deprotoniert werden können, zeigen eine starke pH-Abhängigkeit in ihrer Geschwindigkeitskonstante. So reagieren Amine mit einer typischen Geschwindigkeitskonstante von  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , während die protonierten Amine nur äußerst langsam reagieren [Mun00]. Bei den Phenolen, die aus sich heraus schon moderat rasch mit Ozon reagieren, findet man auch eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um etwa sechs Zehnerpotenzen beim Übergang zum Phenolat-Ion. Das bedeutet, dass bei pH 7 der im Gleichgewicht vorhandene Phenolatanteil des Phenols der Reaktionspartner des Ozons ist [Mvu03].

Bei pH-Werten  $> 10$  kommt die indirekte Oxidation auf Grund höherer Konzentrationen an Hydroxid-Ionen, welche als (langsame) Initiatoren für den Ozonzerfall wirken, merklich ins Spiel. Auch viele Wasserinhaltsstoffe liefern mit merklichen Ausbeuten  $\bullet\text{OH}$ -Radikale. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 5-1.

**Tabelle 5-1** Wasserinhaltstoffe die den radikalischen Reaktionsweg beeinflussen

Initiatoren I	Promotoren P	Scavenger S
OH <sup>-</sup>	prim. & sek. Alkoholverbindungen	Bicarbonat / Carbonat
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Huminstoffe	Alkylverbindungen
Fe <sup>2+</sup>	Ameisensäure (Formiat)	tert.-Butanol
Huminstoffe		

Die OH-Radikalreaktionen mit Wasserinhaltstoffen sind sehr unspezifisch und schnell ( $k = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [Bux88].

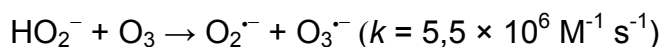
In natürlichen Wässern (Abwasser) treten beide Reaktionen auf; deshalb soll an dieser Stelle der indirekte Reaktionsweg kurz anhand der Hauptreaktionen beschrieben werden (zu Details siehe [Von06]).

### Ozon-induzierte Radikalreaktionen

Ozon hat ein hohes Reduktionspotential und kann daher (allerdings meist nur in einer Nebenreaktion) mit leicht oxidierbaren organischen Verbindungen eine Einelektronentransferreaktion eingehen.



Auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welches ein häufiges Reaktionsprodukt von Ozonreaktionen ist [Dow98], zeigt als Anion ( $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6$ ) diesen Reaktionstyp.

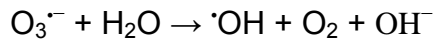


Auch das Hydroxidion, OH<sup>-</sup>, kann die Radikalbildung starten. Es wird im Allgemeinen angenommen, dass dieses über die endotherme ( $\Delta G = 26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) O-Transferreaktion (mit Singuletsauerstoff, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, als Produkt) reagiert. Wenn das als Primärprodukt zu postulierende Addukt jedoch zu <sup>3</sup>O<sub>2</sub> (Grundzustand) zerfällt, wird die Reaktion exotherm ( $\Delta G = -67,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), und die geringe Geschwindigkeitskonstante wäre auf die (verbotene) Spinumkehr zurückzuführen (von Sonntag, unveröffentlicht).

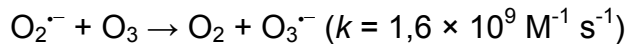


Die Radikalbildung verläuft dann über das HO<sub>2</sub><sup>-</sup> wie oben beschrieben.

Das Ozonid-Radikalanion,  $O_3^{\cdot-}$ , ist nur im stark Alkalischen stabil und zerfällt in den hier interessierenden pH-Bereichen rasch in  $\cdot OH$ -Radikale.

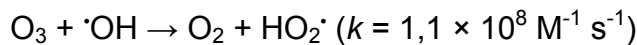


Das Superoxidradikal,  $O_2^{\cdot-}$ , überträgt rasch ein Elektron auf das Ozon, wobei ein weiteres  $O_3^{\cdot-}$  gebildet wird.



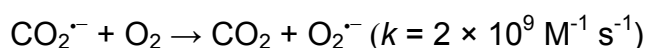
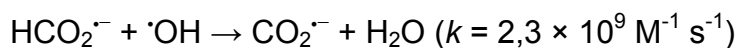
Die konjugierte Säure des  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  hat einen  $pK_a$  Wert von 4.8, so dass in dem hier interessierenden pH-Bereich, das  $O_2^{\cdot-}$  die dominierende Spezies ist.

Da das Ozon mit  $\cdot OH$ -Radikalen unter O-Transfer reagiert,



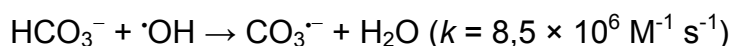
kann das Ozon über eine Radikalkettenreaktion abgebaut werden. Diese zu  $O_2$  führende ozonzehrende Reaktion ist unerwünscht und sollte, wenn möglich, durch eine geeignete Reaktionsführung vermieden werden.

Hoigné hat in diesem Zusammenhang den Begriff der Promotoren eingeführt [Sta85]. Diese sind Verbindungen, die nach  $\cdot OH$ -Angriff  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$  freisetzen können. Als Beispiel mag hier das Formiat-Ion dienen.



Die  $O_2^{\cdot-}$ -Bildung aus  $\cdot OH$ -Radikalreaktionen mit organischen Substraten in Gegenwart von  $O_2$  ist gut bekannt [Von97].

In Konkurrenz zu diesen Reaktionen kann das  $\cdot OH$ -Radikal z. B. durch Bikarbonat abgefangen werden.



Das  $CO_3^{\cdot-}$  reagiert nicht mit  $O_2$  und Ozon. Seines moderaten Reduktionspotentials ( $E = 1,6 \text{ V}$  [War89]) wegen vermag es nur mit Verbindungen zu reagieren, die auch mit Ozon überaus rasch reagieren. Aus diesem Grund kann es zum Abbau der Mikroverunreinigungen kaum einen Beitrag leisten.

## 6 Untersuchungen für ausgewählte Spurenstoffe im Reinwasser

In den Kapiteln 6.3 bis 6.14 werden für die unten aufgeführten, relevanten Spurenstoffe bzw. Stoffgruppen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ozon ermittelt.

- |                  |                  |                    |
|------------------|------------------|--------------------|
| ▪ Galaxolid      | ▪ Diclofenac     | ▪ Tributylphosphat |
| ▪ Tonalid        | ▪ Metoprolol     | ▪ DEHP             |
| ▪ Triclosan      | ▪ Clofibrinsäure | ▪ Zinnorganika     |
| ▪ Clarithromycin | ▪ TCPP           | ▪ Estrogene        |

### 6.1 Begründung der kinetisch / mechanistischen Untersuchungen

Für eine Beurteilung der Reaktivität eines Wasserinhalstoffes mit Ozon bedarf es der genauen Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Aus diesem Grund soll hier etwas detaillierter auf diesen Punkt eingegangen werden.

Wie in Kapitel 5 (Reaktionsmechanismen der Ozonierung) bereits erläutert wurde, reagieren die Wasserinhalstoffe auf dem direkten Reaktionsweg mit Ozon und speziell in höher belasteten Abwässern in Gegenwart organischer Verbindungen die radikalbildend wirken auch auf dem indirekten Reaktionsweg mit OH-Radikalen. Somit müssen zur Quantifizierung der Reaktivität beide Geschwindigkeitskonstanten bekannt sein.

### 6.2 Abschätzmethode zur Bestimmung von $k(\text{O}_3)$ nach der Freien-Linearen-Energie-Beziehung

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Ozon können über eine Freie-Lineare-Energie-Beziehung (LFER = **L**inear **F**ree **E**nergy **R**elationsship) abgeschätzt werden, die eine Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität eines Moleküls herstellt.

Ozon als elektrophiles Reagenz reagiert bevorzugt mit elektronenreichen Verbindungen.

Die Dissoziationskonstanten verschiedener substituierter Benzoessäuren dienen zur Grundlage eines Korrelationssystems, mit dem chemische und physikalische Eigenschaften verknüpft werden können. Hieraus wird eine empirische Gleichung abgelei-

tet, die für Verbindungen der nachstehenden Struktur den Einfluss des Substituenten R auf die Reaktionen von Y beschreibt (siehe Abbildung 6-1).



**Abbildung 6-1** Schema einer Reaktion am substituierten Aromaten

Die sogenannte Hammett-Gleichung verknüpft die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion substituierter Verbindungen mit den entsprechenden Konstanten der zugehörigen unsubstituierten Verbindungen für einen bestimmten Reaktionstyp, wie z.B. der elektrophilen Substitution am Aromaten [Ern72].

Über Gl. 6-1 kann dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgeschätzt werden.

$$\log_{10} \left( \frac{k}{k_0} \right) = \sigma \cdot \rho \quad \text{Gl. 6-1}$$

Unter  $k/k_0$  sind hierbei die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit der nicht substituierten Ausgangssubstanz und der substituierten Substanz zu verstehen.

Die Konstante  $\sigma$  wird Substituenten- bzw. Hammett-Konstante genannt. Sie ist ein Maß für das Angebot von Elektronen aus dem nicht reagierenden Teil des Moleküls in der Reaktionszone. Im Falle von Mehrfachsubstitutionen verhalten sich die einzelnen Effekte der Substituenten additiv. Die Größe und das Vorzeichen von  $\sigma$  hängen von dem Einfluss ab, den der Substituent R auf die Elektronendichte des aromatischen Systems und auf die Reaktionen von Y hat. Elektronenziehende Substituenten erhöhen die Azidität des aromatischen Systems, ihre  $\sigma$ -Werte sind als positiv definiert. Elektronenspendende Substituenten verringern die Azidität und führen zu negativen  $\sigma$ -Werten. Als Referenz zur Bestimmung der  $\sigma$ -Werte wird die Ionisationskonstante von substituierten Benzoesäuren in Wasser bei 25°C herangezogen [Ham72], [MSU05].

Der  $\rho$ -Wert wird als Reaktionskonstante bezeichnet und ist spezifisch für einen bestimmten Reaktionstyp. Sie ist ein Maß dafür, wie empfindlich der betreffende Reaktionstyp auf polare Substituenteneinflüsse anspricht. Ist  $\rho$  positiv, handelt es sich um eine nukleophile Reaktion, die durch elektronenziehende Substituenten begünstigt wird. Ist  $\rho$  hingegen negativ, so handelt es sich um eine elektrophile Reaktion die



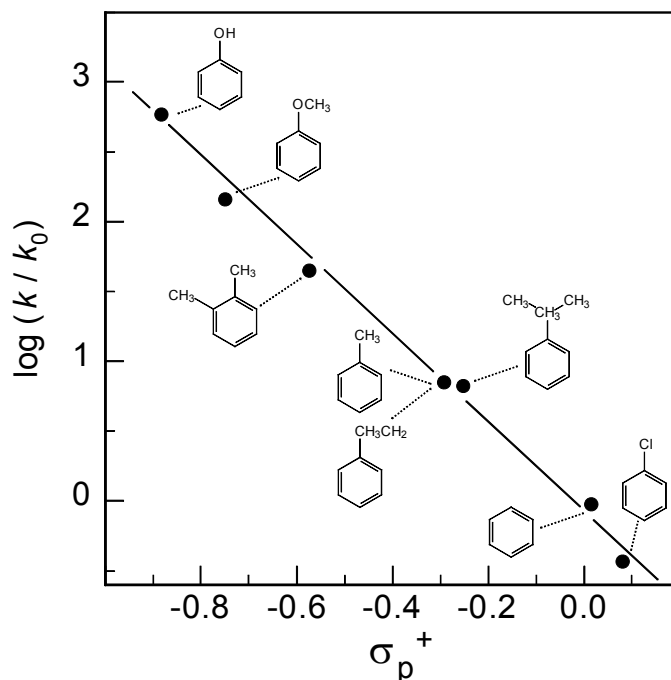
durch Elektronen spendende Substituenten begünstigt wird. Ein zuverlässiger  $\rho$ -Wert für eine bestimmte Reaktion lässt sich ermitteln, wenn man den Effekt einer genügend großen Anzahl von verschiedenen Substituenten auf die Geschwindigkeit oder das Gleichgewicht dieser Reaktion bestimmt hat [Ern72], [Ham72], [Pro95], [Tay90].

Kennt man nun  $k_0$  der Reaktion einer Ausgangssubstanz und  $\rho$  des zugehörigen Reaktionstyps, lassen sich so theoretisch aus den  $\sigma$ -Werten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  für verschieden substituierte Derivate der Ausgangssubstanz abschätzen. Obwohl diese Abschätzungen fehlerbehaftet sind, erwiesen sie sich oft als präzise genug, um nützliche Voraussagen zu ermöglichen [Ham72].

Speziell für Reaktionen, an denen der Benzolring selbst und nicht ein daran gebundener Substituent beteiligt ist, wurden von Brown und Hammett die  $\sigma^+$ -Konstanten eingeführt. Hierzu zählt neben der Nitrierung, der Halogenierung und der Friedel-Crafts-Alkylierung auch die Oxidation durch Ozon. Es ergibt sich daraus die Hammett-Brown-Gleichung (siehe Gl. 6-2), die solche Reaktionstypen mit größerer Zuverlässigkeit beschreibt als die unmodifizierte Hammett-Gleichung [Ham72], [Pro95], [Tay90].

$$\log_{10}\left(\frac{k}{k_0}\right) = \sigma_p^+ \cdot \rho \quad \text{Gl. 6-2}$$

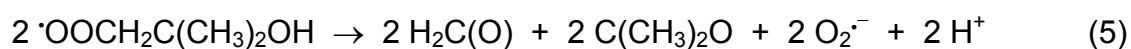
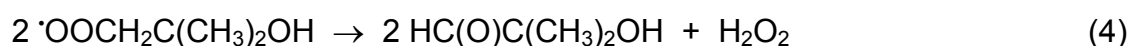
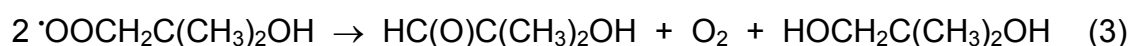
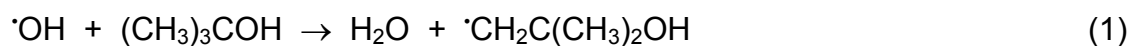
Trägt man nun  $\log_{10}(k/k_0)$  gegen die  $\sigma_p^+$ -Werte speziell für die Reaktionen von Benzolderivaten mit Ozon auf, erhält man eine Gerade deren Steigung einen  $\rho^+$ -Wert von -3,1 ergibt. Er besagt, dass Ozon als elektrophiles Reagenz sehr selektiv mit Benzolderivaten reagiert. Diese Auftragung wird als Stock-Brown-Plot bezeichnet (siehe Abbildung 6-2).



**Abbildung 6-2** Stock-Brown Plot der Reaktion von Ozon mit Aromaten nach [Hoi83a]  
 Mit Hilfe des so ermittelten  $\rho^+$ -Wertes können nun die Geschwindigkeitskonstanten substituierter Benzolderivate mit großer Genauigkeit abgeschätzt werden [Hoi83a].

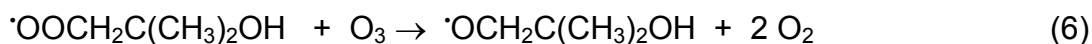
### 6.3 Bestimmung der $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute mit *tert*-Butanol als Radikalfänger

In einer Reihe von Ozonreaktionen entstehen als reaktives Intermediat  $\cdot\text{OH}$ -Radikale. Das *tert*-Butanol ist ein ozonrefraktärer ( $k(\text{O}_3 + \textit{tert}\text{-Butanol}) = 1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Net88])  $\cdot\text{OH}$ -Radikalfänger ( $k(\cdot\text{OH} + \textit{tert}\text{-Butanol}) = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Bux88]), dessen aldehydische Produkte, 2-Hydroxy-2-methylpropanal und Formaldehyd [Sch79], [Fly03] sich gut bestimmen lassen. Die zu diesen Produkten führenden Reaktionen werden durch die Reaktionen (1)–(5) wiedergegeben.

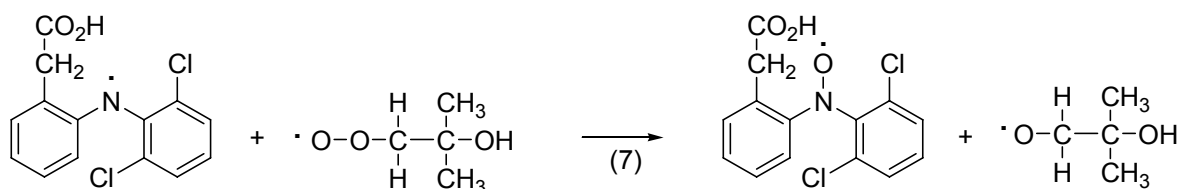


Unter den Bedingungen der  $\gamma$ -Radiolyse ist das 2-Hydroxy-2-methylpropanal- / Formaldehyd-Verhältnis nahe 1,5 [Sch79]. Im Falle von  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  als  $\cdot\text{OH}$ -Quelle liegt die-

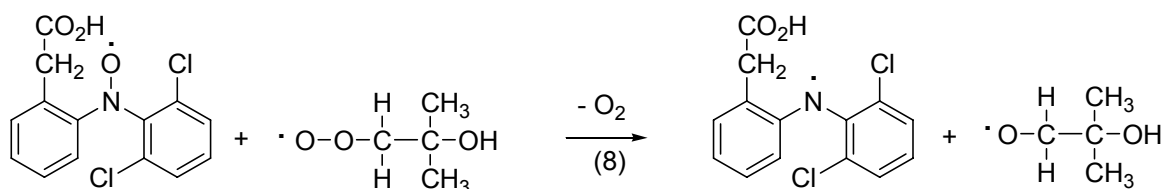
ses näher bei 1,3 [Fly03]. Die erhöhte Formaldehydbildung im  $O_3/H_2O_2$ -System kann durch die Reaktion der *tert*-Butanol-Peroxyradikale mit dem Ozon gedeutet werden (Reaktion (6),  $k = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Lin03]).



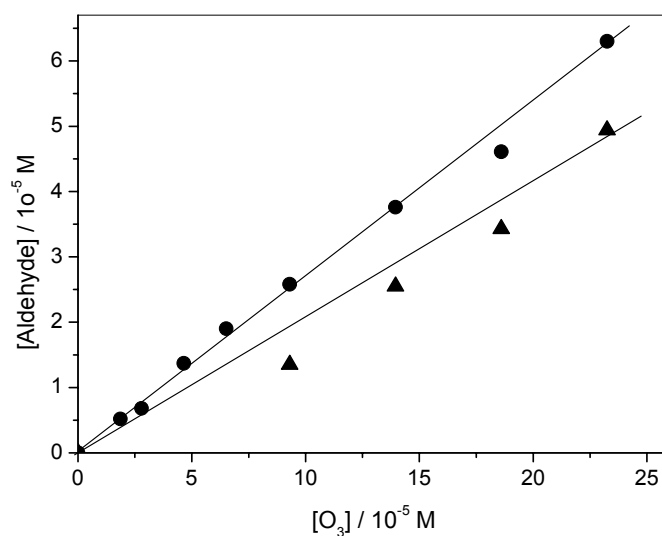
Im Falle der Ozonung des Diclofenacs entstehen neben den  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen auch Aminylradikale (siehe Kapitel 6.9). Das mesomeriestabilisierte Aminylradikal sollte gleich dem analogen Phenoxylradikal [Son97] nicht mit  $\text{O}_2$  reagieren und steht somit als Reaktionspartner der Peroxyradikale zur Verfügung. In dieser Reaktion würde neben dem instabilen Oxyradikal des *tert*-Butanols und  $\text{O}_2$  ein sehr stabiles Nitroxylradikal entstehen [Reaktion (7)].



Auch dieses könnte in den Mechanismus unter Rückbildung eines Aminylradikals eingreifen [Reaktion (8)].



Durch diese Reaktionen wird das 2-Hydroxy-2-methylpropanal- / Formaldehyd-Verhältnis zu einem Wert von 0,8 verschoben (siehe Abbildung 6-3).



**Abbildung 6-3** Bildung von 2-Hydroxy-2-methylpropanal (Dreiecke) und von Formaldehyd (Kreise) bei der Ozonung von Diclofenac (1 mM) in Gegenwart von *tert*-Butanol (0.1 M) als Funktion der Ozonkonzentration

Bei dem reinen  $\cdot\text{OH}/\textit{tert}$ -Butanol System wird Formaldehyd mit einer Ausbeute von 30-35% gebildet. Diese Formaldehyd Ausbeute wurde als Maß für die  $\cdot\text{OH}$ -Radikal-Ausbeute in Ozonreaktionen (in Gegenwart von *tert*-Butanol) angesehen. Das ist auch einigermaßen korrekt, solange diese nur gering ist und nur Radikale auftreten, die auch mit  $\text{O}_2$  reagieren, d. h. Peroxylradikale liefern. Wenn wie beim Diclofenac zu hohen Anteilen heteroatomzentrierte Radikale entstehen, kann diese vereinfachte Annahme jedoch keine Gültigkeit haben; ein ähnlicher Fall wurde schon von [Fly03] diskutiert. Im reinen  $\cdot\text{OH}/\textit{tert}$ -Butanol-System ist die Summe an Formaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal-Ausbeute 83% der  $\cdot\text{OH}$ -Radikal-Ausbeute. Legt man auch hier diesen Wert zugrunde, dann folgt aus den in Abbildung 6-3 gezeigten Daten, dass bei der Ozonung von Diclofenac ungefähr 55% des Ozons in  $\cdot\text{OH}$ -Radikale umgewandelt werden. Die bisher beschriebenen  $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeuten aus Ozonreaktionen sind in Tabelle 6-1 wiedergegeben.

**Tabelle 6-1** Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen aus der Reaktion von Ozon mit diversen Reduktionsmitteln [Fly03]. Die  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeuten der hier untersuchten Verbindungen sind am Ende der Tabelle in „fett“ eingetragen.

Verbindung	$\cdot\text{OH}$ -Ausbeute / %
<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylphenylendiamin	≥90
<i>o</i> -Phenylendiamin	43
Hydrochinon	30
Brenzkatechin	24
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	70
<i>N,N</i> -Diethylamin	28
Phenol	24
Triethylamin	15
1,3,5-Trimethoxybenzol	16
1,4-Dimethoxybenzol	18
1,2-Dimethoxybenzol	15
Anisol	9
<b>Diclofenac</b>	<b>55</b>
<b>Metoprolol bei pH 11</b>	<b>87-93*</b>
<b>Metoprolol bei pH 7</b>	<b>0</b>
<b>Triclosan bei pH 11</b>	<b>35**</b>

\*obere Grenze, siehe Text Kapitel 6.10; \*\*obere Grenze, siehe Text Kapitel 6.7. In diesem Falle sollte die  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute auch bei pH 7 ähnlich hoch sein, da auch bei pH 7 die Ozonreaktion über das Phenolat läuft.

## 6.4 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{O}_3)$ für die Reaktion von polyzyklischen Moschusverbindungen mit Ozon

### 6.4.1 Ergebnis der Abschätzung zur Bestimmung von $k(\text{O}_3)$ nach der Freien-Linearen-Energie-Beziehung

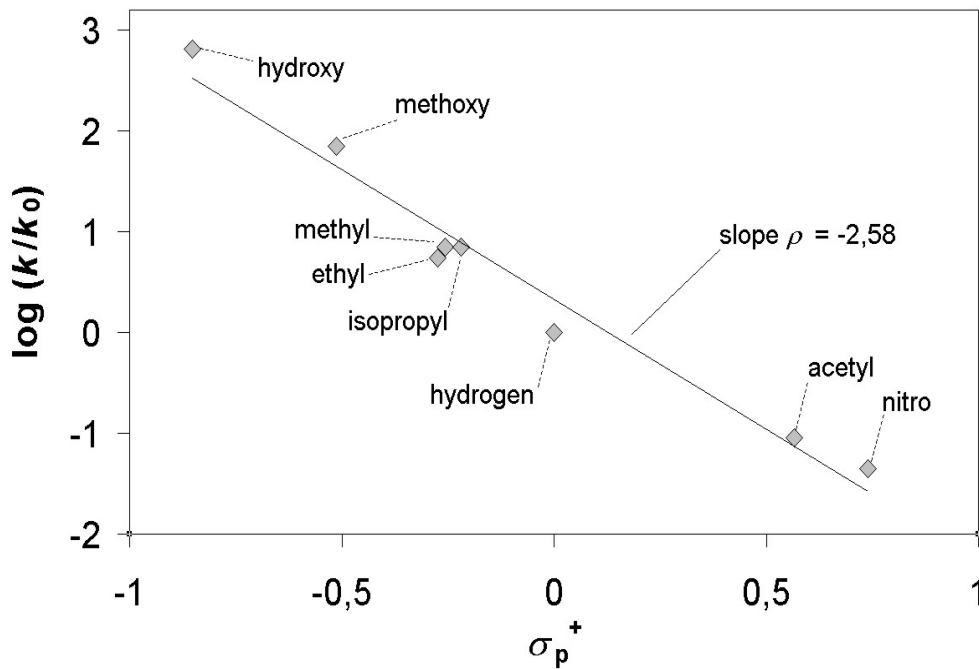
Galaxolid und Tonalid gehören zur Gruppe der synthetischen Moschusduftstoffe. Ihre Reaktivität gegenüber Ozon ist durch den aromatischen Ring gekennzeichnet. Wie bereits oben beschrieben, können über die den aromatischen Ring aktivierenden bzw. desaktivierenden Substituenten zugehörigen  $\sigma^+$ -Werte die Geschwindigkeitskonstanten der substituierten Benzolderivate HHCB und AHTN abgeschätzt werden.

Der aromatische Ring wird beim Galaxolid über vier Alkylgruppen aktiviert. Der aromatische Ring wird beim Tonalid über drei Alkylgruppen aktiviert und über eine Acetylgruppe desaktiviert. Die  $\sigma^+$ -Werte für die relevanten Substituenten der beiden Moschusverbindungen sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

**Tabelle 6-2** Substituenten-Konstanten [Gor72]

Substituent	Formel	$\sigma^+$
Methyl	$-\text{CH}_3$	-0,256
Isopropyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0,275
Tert-butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0,275
Acetyl	$-\text{CO}(\text{CH}_3)$	+0,567

Wie aus Abbildung 6-2 ersichtlich wird, werden in der Auftragung stark elektronenziehende Substituenten wie die Acetylgruppe nicht berücksichtigt. Da in unserem Fall allerdings die Acetylgruppe Elektronen aus dem Reaktionszentrum beim AHTN zieht und damit einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Reaktivität mit Ozon hat, muss dies in der Abschätzung berücksichtigt werden. Aus diesem Grund werden die Standard Hammett  $\sigma^+$ -Werte basierend auf der Ionisierung von Benzolsäure gewählt [Gor72]. Dies ermöglicht die Ausweitung des Hammett Plots zu mehr positiven  $\sigma^+$ -Werten. Wie aus Abbildung 6-4 ersichtlich wird, ergibt diese Auftragung ebenfalls eine akzeptable Korrelation, jetzt mit einem  $\rho$ -Wert von  $-2,58$ .



**Abbildung 6-4** Erweiterter Hammett-Plot der Reaktion von Ozon mit Aromaten

Mit der Annahme, dass die  $\sigma_p^+$ -Werte die elektronenziehenden / -schiebenden Effekte der Substituenten abbilden und, dass diese additiv sind, lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für Galaxolid zu  $k_{\text{HHCB}}(\text{O}_3) = 290 \text{ l/mol s}$  und für Tonalid zu  $k_{\text{AHTN}}(\text{O}_3) = 8 \text{ l/mol s}$  errechnen. Die stark elektronenziehende Wirkung des Acetylsubstituenten beim Tonalid und die damit verbundene kleinere Geschwindigkeitskonstante im Vergleich zum Galaxolid wird hierbei sehr deutlich.

Dieser Ansatz liefert nicht die exakten Geschwindigkeitskonstanten, dient aber sehr gut zur Abschätzung und zur Orientierung für die experimentellen Messungen zur Bestimmung der exakten Konstanten.

#### 6.4.2 Versuchsaufbau und Durchführung zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{O}_3)$

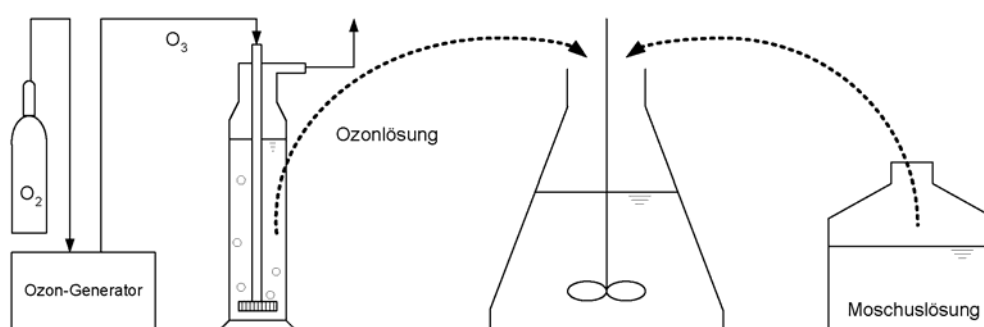
Zur experimentellen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten liegt die Ozonkonzentration im 100 fachen Überschuss im Reaktionsgemisch vor. Dies gewährleistet einen Abbau der Moschusverbindungen nach einer Kinetik (pseudo) erster Ordnung (siehe Gl. 6-3).

$$\frac{dc_{\text{Moschus}}}{dt} = k_{\text{O}_3} \cdot c_{\text{O}_3} \cdot c_{\text{Moschus}}(t) \quad \text{Gl. 6-3}$$

Zur Bestimmung von  $k_{\text{HHCB}}(\text{O}_3)$  und  $k_{\text{AHTN}}(\text{O}_3)$  ist es unbedingt erforderlich, einen möglichen Abbau über OH-Radikale ausschließen zu können. Dem wird zum Einen

über die Zugabe von Phosphorsäure zur Einstellung des pH-Werts auf 2 und zum Anderen durch die Zugabe von *tert*-BuOH ( $c_{\text{tert-BuOH}} = 1\text{mM}$ ) als Radikalfänger Rechnung getragen.

Während des Experimentes ist unbedingt darauf zu achten, dass die Reaktionszeit  $\gg$  der Mischzeit (Ozonlösung und Moschusansatz) im Reaktor ist. Über die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Kapitel 6.2) ist kein sehr schnelles Reagieren der Verbindungen mit Ozon im Kinetikexperiment zu erwarten, daher kann der Versuchsaufbau recht einfach gestaltet werden. Dieser ist schematisch in Abbildung 6-5 dargestellt.



**Abbildung 6-5** Versuchsaufbau zur Bestimmung der kinetischen Konstanten für Galaxolid und Tonalid

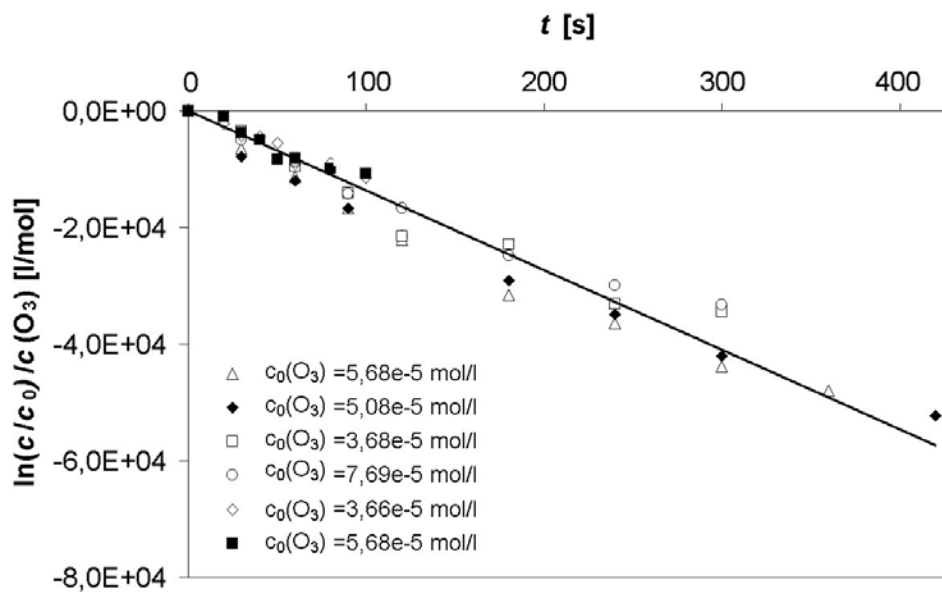
#### 6.4.3 Versuchsergebnis

Der Abbau von Galaxolid und Tonalid wurde bei variierenden Ozonkonzentrationen als Funktion der Zeit gemessen. Wie erwartet folgt der Abbau einer Kinetik (pseudo) erster-Ordnung. Werden die Messkurven nach der Integralmethode ausgewertet, als  $\ln(c/c_0)/[O_3]$  gegen die Ozonierungsdauer  $t$  aufgetragen, fallen die einzelnen Messpunkte wie aus der Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 ersichtlich, auf einer Linie zusammen. Die Steigung ergibt die Reaktionsgeschwindigkeitkonstante 2. Ordnung. Für Galaxolid ergibt sich diese zu  $k_{\text{HHCB}}(O_3) = 140 \text{ l/mol s}$  und für Tonalid zu  $k_{\text{AHTN}}(O_3) = 8 \text{ l/mol s}$ .

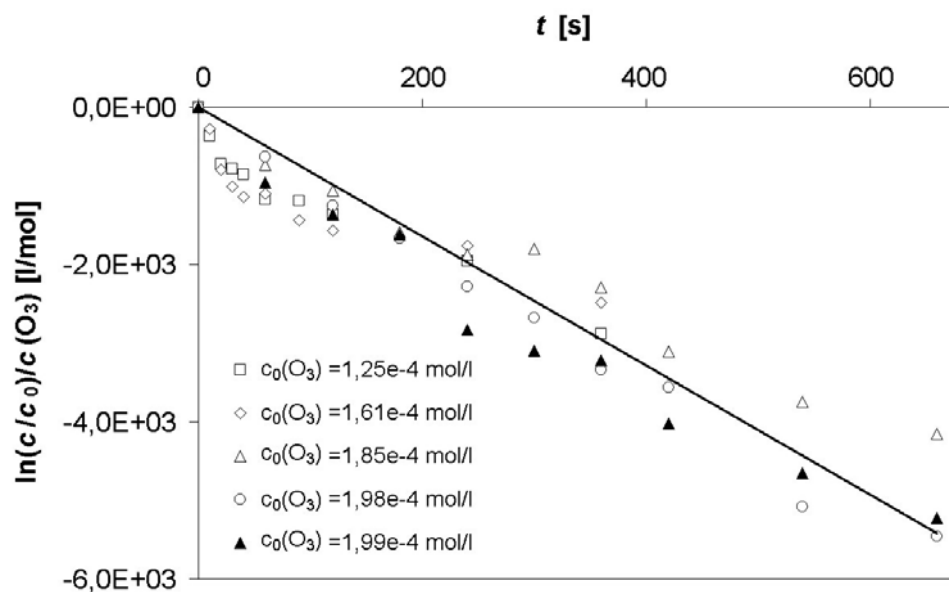
Galaxolid ist somit über Ozon abbaubar. Für Tonalid hingegen sollten die Abbauprodukte, die sich aus der Oxidation mit Ozon ergeben, gering ausfallen.

Im Anhang dieses Berichtes (Kapitel 13.1) befinden sich Daten zur Messgenauigkeit der Spurenstoffanalyse und zur Reproduzierbarkeit der Ozonanzfangskonzentration für die im Batch-Test ermittelten Kinetikkonstanten.





**Abbildung 6-6** Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2.Ordnung für Galaxolid



**Abbildung 6-7** Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2.Ordnung für Tonalid

Wie zu Anfang schon erwähnt, ist zu erwarten, dass der Abbau über OH-Radikale in organisch belastetem Wasser einen messbaren Einfluss auf den Gesamtabbaugrad der Wasserinhaltsstoffe hat. Daher ist es unbedingt notwendig, auch diese Konstanten zu bestimmen.

## 6.5 Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{OH})$ für die Reaktion von polyzyklischen Moschusverbindungen mit OH-Radikalen

Im Folgenden werden die Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Reaktion von Galaxolid und Tonalid quantifiziert. Über eine Abschätzung können die Konstanten mit guter Genauigkeit bestimmt werden, sodass zeitaufwändige Experimente nicht notwendig sind.

Sowohl Ozon als auch OH-Radikale sind elektrophile Reagenzien. OH-Radikale reagieren allerdings wesentlich weniger selektiv mit Wasserinhaltsstoffen als Ozon. Selektiv ist hierbei so zu verstehen, dass Ozon nur an bestimmten Stellen im Molekül „angreift“.

Zur Abschätzung werden die beiden Benzolderivate Anisol und Nitrobenzol herangezogen. Für beide Verbindungen sind sowohl die Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{O}_3)$ , als auch  $k(\text{OH})$  bekannt (siehe Tabelle 6-3).

**Tabelle 6-3** Geschwindigkeitskonstanten für Anisol und Nitrobenzol

Verbindung	$k(\text{O}_3)$ [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	$k(\text{OH})$ [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
Anisol	290	$5,4 \times 10^9$
Nitrobenzol	0,09	$3,9 \times 10^9$
Galaxolid	140	-
Tonalid	8	-

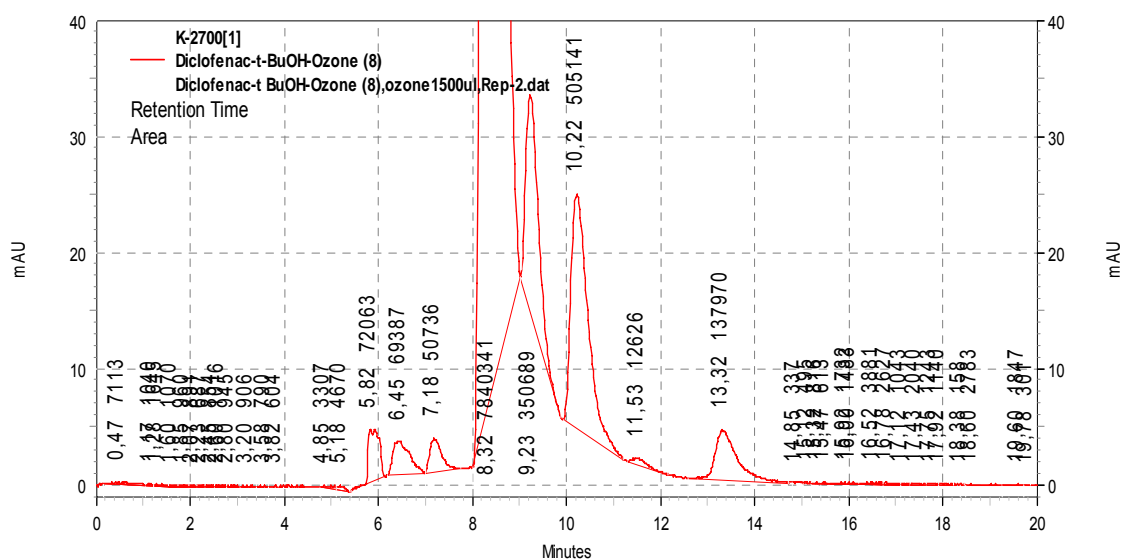
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k(\text{O}_3)$  der Verbindungen Anisol und Nitrobenzol liegen ca. um den Faktor 300 auseinander, wo hingegen die Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{OH})$  praktisch identisch sind. Werden nun die Geschwindigkeitskonstanten für die molekulare Reaktion mit Ozon von Anisol und Nitrobenzol mit denen von HHCB und AHTN verglichen, stellt man fest, dass diese in ihrem reaktiven Verhalten zwischen den beiden erstgenannten liegen. Wird dieser Vergleich nun für die Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{OH})$  angestellt, kann daraus mit ausreichender Genauigkeit die Geschwindigkeitskonstante für die beiden Moschusverbindungen zu  $k(\text{OH}) = 5 \times 10^9$  l/mol s abgeschätzt werden. Woraus sich für beide Verbindungen eine hohe Reaktivität mit OH-Radikalen ableiten lässt.

## 6.6 Versuchsaufbau und Durchführung zu weiteren Reinwasseruntersuchungen

Triclosan (Caelo), Clarithromycin (Wako), Diclofenac (Natrium Salz, Geschenk der Firma Pfizer), Metoprolol Tartrat (Sigma, 99%) Tributylzinnchlorid (TBT-Cl, Aldrich 96%), Bis(tributylzinn)oxid ((TBT)<sub>2</sub>O, Aldrich, 96%) und Dibutylzinndichlorid (DBT-Cl<sub>2</sub>, Aldrich, 96%) Butylzintrichlorid (MBT-Cl<sub>3</sub>, Aldrich, 95%) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ozonstarklösungen wurden durch 30 min Begasen von Milli-Q-filtriertem (Millipore) Wasser mit Ozon aus einem mit Sauerstoff betriebenen Ozonisator (Philoz 04, Philaqua, Gladbeck) generiert und der Ozongehalt photometrisch bei 260 nm bestimmt ( $\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [For82], [Har83]).

Zur Bestimmung von Formaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal aus der  $\cdot\text{OH}$ -radikalinduzierten Reaktion wurden zu 1mM Lösungen der ozonreaktiven Substrate ein Überschuss an *tert*-Butanol (0,15 M) zugesetzt. Aliquote Teile einer wässrigen Lösung wurden mit Ozonstarklösung versetzt und die Aldehyde nach Derivatisierung als 2,4-Dinitrophenylhydrazone mittels HPLC bestimmt [Lip82]. Da der Chromophor für alle Aldehyde identisch ist, haben alle diese 2,4-Dinitrophenylhydrazone den gleichen Absorptionskoeffizienten, und die Formaldehydeichung kann auch für das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Hydroxy-2-methylpropanals übernommen werden, für welches kein authentisches Vergleichsmaterial vorliegt. Wegen seiner OH-Gruppe eluiert das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Hydroxy-2-methylpropanals unter unse-  
ren chromatographischen Bedingungen [30 cm C18 Reversed-Phase-Säule, Laufmittel Acetonitril/Wasser (4:6)] vor dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds und noch auf dem ablaufenden Schwanz des Derivatisierungsmittels (siehe Abbildung 6-8). Dadurch wird die Auswertung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des 2-Hydroxy-2-methylpropanals bei niedrigen Konzentrationen sehr ungenau. Die Ausbeute wird typischerweise unterschätzt.



**Abbildung 6-8** HPLC Chromatogramm der 2,4-Dinitrophenylhydrazone des 2-Hydroxy-2-methylpropanals (Retentionszeit 9,2 min) und des Formaldehyds (Retentionszeit 10,0 min) einer Diclofenac-Lösung ( $2,5 \times 10^{-4}$  M), die in Gegenwart von *tert*-Butanol (0,02 M) mit Ozon ( $1,4 \times 10^{-4}$  M) umgesetzt worden war. Der Peak bei 13,3 min ist das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Acetons, welches sich aber nicht zu einer quantitativen Bestimmung eignet.

In den Experimenten mit Metoprolol wurde Formaldehyd photometrisch nach Hantzsch bestimmt ( $\epsilon(412 \text{ nm}) = 7700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [Nas53].

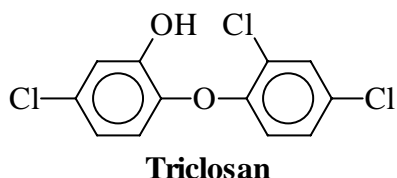
Bei einer Derivatisierung der Metoprololprodukte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen Osazone, die nach [Ahm68] nachgewiesen wurden. Eine Quantifizierung ist mit einem merklichen Unsicherheitsfaktor verbunden.

Die Clarithromycinprodukte wurden durch LCMS bestimmt. Für Details siehe [Lan06].

$^1\text{H}$  NMR-Spektren (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) wurden auf einem 500 MHz Gerät (Bruker DRX-500 mit XWIN-NMR-Software) aufgenommen. Zur  $^1\text{H}$  NMR-Analyse der TBT-Produkte wurde TBT-Cl in 3 ml  $\text{D}_2\text{O}$  über 10 min ozonisiert.

## 6.7 Untersuchungen zu Triclosan

Triclosan (formelmäßig dargestellt in Abbildung 6-9) wird als Bakterienhemmer und Konservierungsstoff in Kosmetikartikeln eingesetzt.

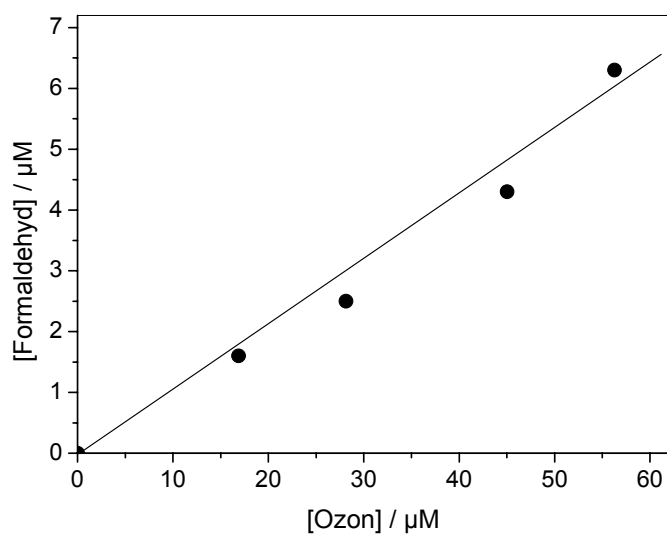


**Abbildung 6-9** Formelmäßige Darstellung von Triclosan

Seine Reaktivität gegenüber Ozon kann über die oben in Kapitel 6.2 diskutierte Korrelation der Geschwindigkeitskonstante des Ozons mit den Hammett  $\sigma_p$ + Werten abgeschätzt werden. Der Chlorsubstituent verlangsamt zwar die Reaktivität, die Etherfunktion in ortho-Stellung zur OH-Gruppe erhöht jedoch diese sehr viel stärker. Triclosan gehört zur Gruppe der Phenole. Diese ist durch eine moderate Reaktivität des Phenols [ $k(\text{Phenol}) = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ], und eine überaus hohe des Phenolats [ $k(\text{Phenolat}) = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] charakterisiert. Aufgrund seines  $\text{p}K_a$ -Wertes von 10 hat das Phenol eine Geschwindigkeitskonstante von etwa  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei pH 7. Die Geschwindigkeitskonstante des Triclosans sollte wegen seines niedrigeren  $\text{p}K_a$  und des Einflusses der Substituenten noch höher liegen.

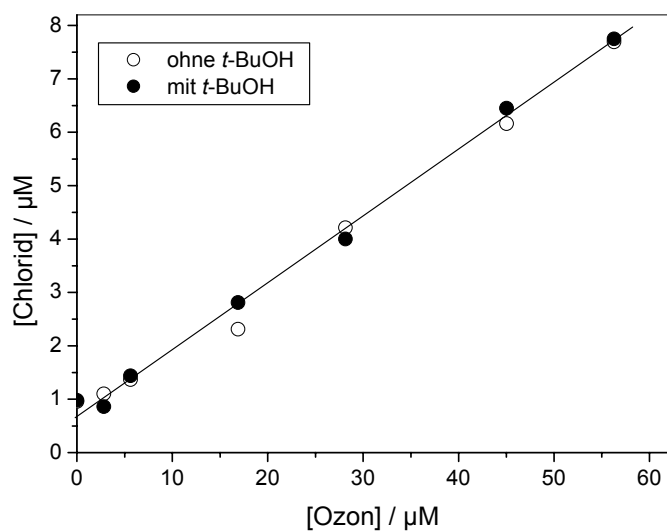
Wie für das Phenol [Mvu03] gilt auch für Triclosan, dass auch bei pH 7 die Reaktionen des Phenolats das Produktspektrum bestimmen. Der Ring, der die OH-Gruppe trägt, ist der Angriffspunkt des Ozons.

Analog zu anderen Phenolen (siehe Tabelle 6-1) führt auch beim Triclosan die Reaktion mit Ozon zur Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen. Die  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute wurde mit *tert*-Butanol als Fänger über die Formaldehydausbeute bestimmt (siehe Abbildung 6-10). Aus diesen Daten entnimmt man, dass in Gegenwart von *tert*-Butanol Formaldehyd mit etwa 10% Ausbeute gebildet wird. Daraus folgt eine  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute in der Nähe von 35%. Dieses ist allerdings, wie in Kapitel 6.3 diskutiert, eine obere Grenze, die noch durch die Bestimmung von 2-Hydroxy-2-methylpropanal genauer gefasst werden muss. Dennoch zeigen diese Daten die Bedeutung der  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung.



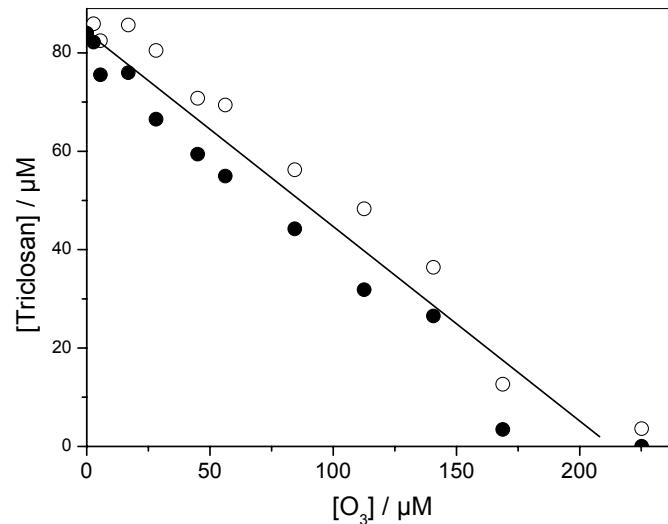
**Abbildung 6-10** Formaldehydbildung bei der Ozonung von Triclosan in Gegenwart von *tert*-Butanol

Ein wichtiges Maß für die Detoxifizierung des Triclosans ist die Chloridbildung. Pro Mol Ozon werden in der Primärreaktion nur 0,15 Mol Chloridionen freigesetzt (siehe Abbildung 6-11). Da Triclosan drei Chloratome enthält, sind das nur 5%. Interessanterweise wirkt sich die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung nicht auf die Chloridbildung aus, denn diese ist unabhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit des  $\cdot\text{OH}$ -Radikalfängers *tert*-Butanol.



**Abbildung 6-11** Bildung von Chloridionen bei der Ozonung von Triclosan in Abwesenheit und Gegenwart von *tert*-Butanol

Auch der Abbau von Triclosan, so wie er sich durch Bestimmung mittels HPLC darstellt, wird durch die Anwesenheit von *tert*-Butanol nicht beeinflusst (siehe Abbildung 6-12).

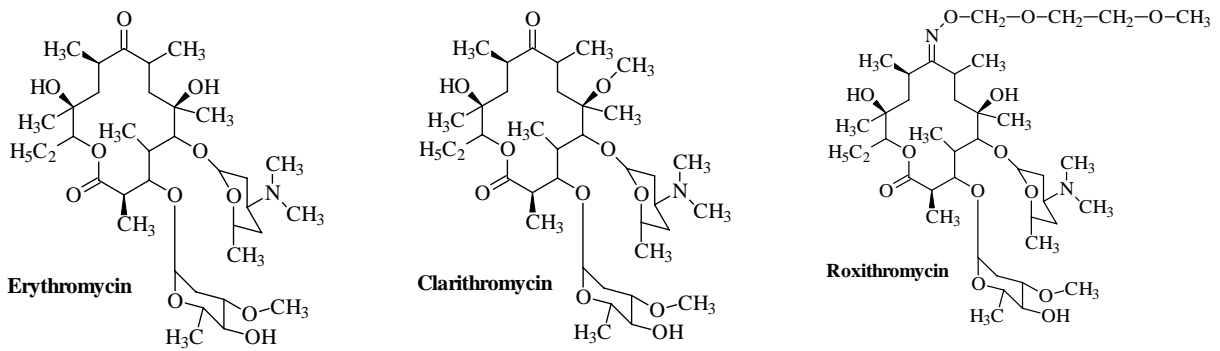


**Abbildung 6-12** Ozonung von Triclosan in Gegenwart und Abwesenheit von *tert*-Butanol. Abbau des Triclosans.

**Fazit:** Die hier vorgelegten Ergebnisse zeigen, dass das Triclosan selbst durch Ozon sehr rasch abgebaut wird. Die Mineralisierung des organischen Chlors zu Chlorid ist mit 5% nur marginal. Die wichtige Frage, ob auch die chlorhaltigen Oxidationsprodukte angemessen rasch abgebaut werden, musste offen bleiben.

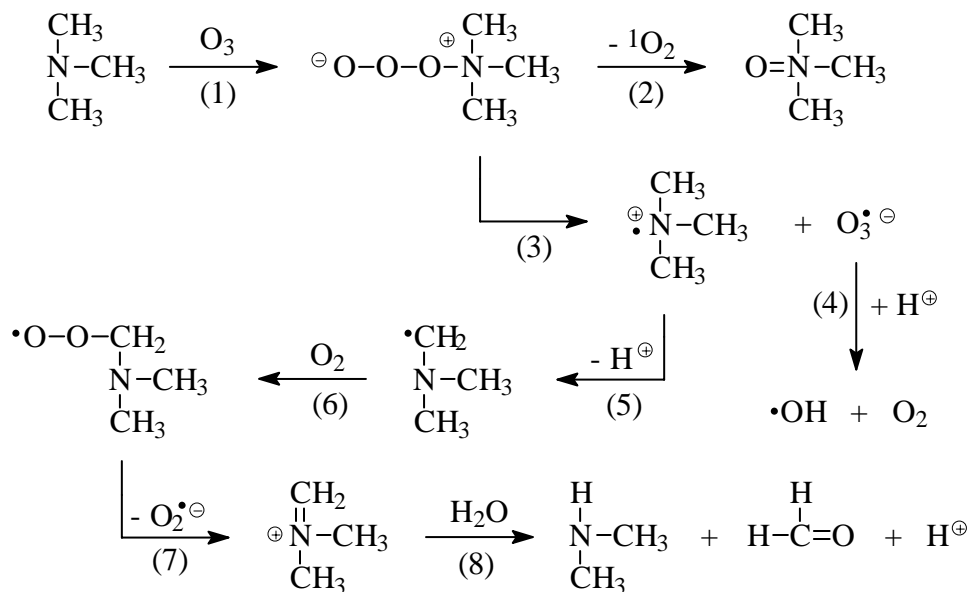
### 6.8 Untersuchungen zu Clarithromycin

Das Clarithromycin gehört zusammen mit Erythromycin und Roxitromycin zu den Macroliden, die als Antibiotika gegen eine Reihe bakterieller Infektionskrankheiten eingesetzt werden. Die Formeln sind in Abbildung 6-13 dargestellt.



**Abbildung 6-13** Formelmäßige Darstellung der wichtigsten Macrolidantibiotika

Alle Macrolide haben eine Dimethylaminogruppe gemeinsam, die auch der Angriffspunkt des Ozons ist. Die Ozonchemie tertiärer Amine ist aus früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe gut bekannt [Mun00], [Mun01]. Für das Trimethylamin sind die Reaktionen in den Reaktionen (1)–(8) dargestellt.

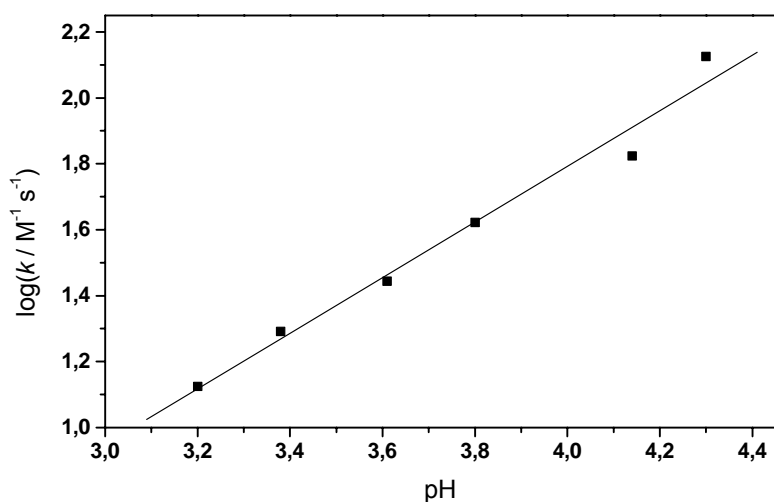


Die Bildung des *N*-Oxids ist der Hauptprozess, und eine Desmethylierung findet nur zu einem Anteil von etwa 10% statt. Demnach darf man erwarten, dass auch die Reaktion des Ozons mit den Macroliden hauptsächlich zu deren *N*-Oxiden führt, und desmethylierte Macrolide nur in untergeordnetem Maße entstehen sollten. Da alle Macrolide als einzige ozonreaktive Funktion eine Dimethylaminogruppe enthalten, war es ausreichend, sich auf einen Vertreter zu konzentrieren. Wegen seiner breiten Anwendung und seiner besseren chemischen Stabilität haben wir das Clarithromycin als Vertreter dieser Gruppe gewählt. Neben der Bestimmung der Reaktionskinetik



und Aufklärung der Produkte, sollte geprüft werden, ob die Abbauprodukte noch eine biologische Wirksamkeit zeigen. In der hier vorgelegten Darstellung muss nicht auf alle Details eingegangen werden, da die Ergebnisse schon ausführlich publiziert sind [Lan06].

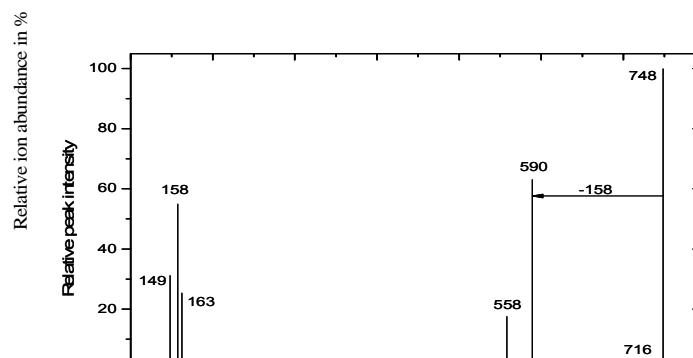
Als tertiäres Amin liegt Clarithromycin in saurer und auch neutraler Lösung weitgehend protoniert vor. Da Ozon rasch jedoch nur mit nicht-protonierten Aminen reagiert (typische Geschwindigkeitskonstante:  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), sinkt unterhalb des  $pK_a$ -Wertes die beobachtete Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 10 pro pH Einheit. Messungen der Geschwindigkeit der Ozonzehrung als Funktion des pH (siehe Abbildung 6-14) erlaubt somit auf eine Reaktivität bei pH 7 zu extrapolieren.



**Abbildung 6-14** Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ozon mit Clarithromycin als Funktion des pH

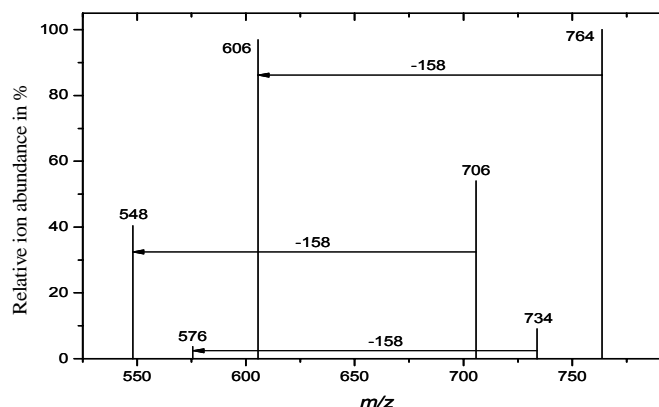
Wenn die Gerade in Abbildung 6-14 auf pH 7 extrapoliert wird, erhält man eine beobachtete Geschwindigkeitskonstante von  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem für das Roxithromycin bestimmten Wert überein [Hub03].

Clarithromycin und seine Produkte wurden mittels HPLC partiell aufgetrennt und massenspektrometrisch analysiert. Das Massenspektrum des Clarithromycin (MW 747 Da) mit Toluol als Protonenquelle ist durch ein intensives Ion bei  $m/z = 748$  ( $M+1$ ) charakterisiert (siehe Abbildung 6-15). Des Weiteren wird die Abspaltung eines Zuckerbruchstücks (Desosamin, Bildung von  $m/z = 590$ ) beobachtet.



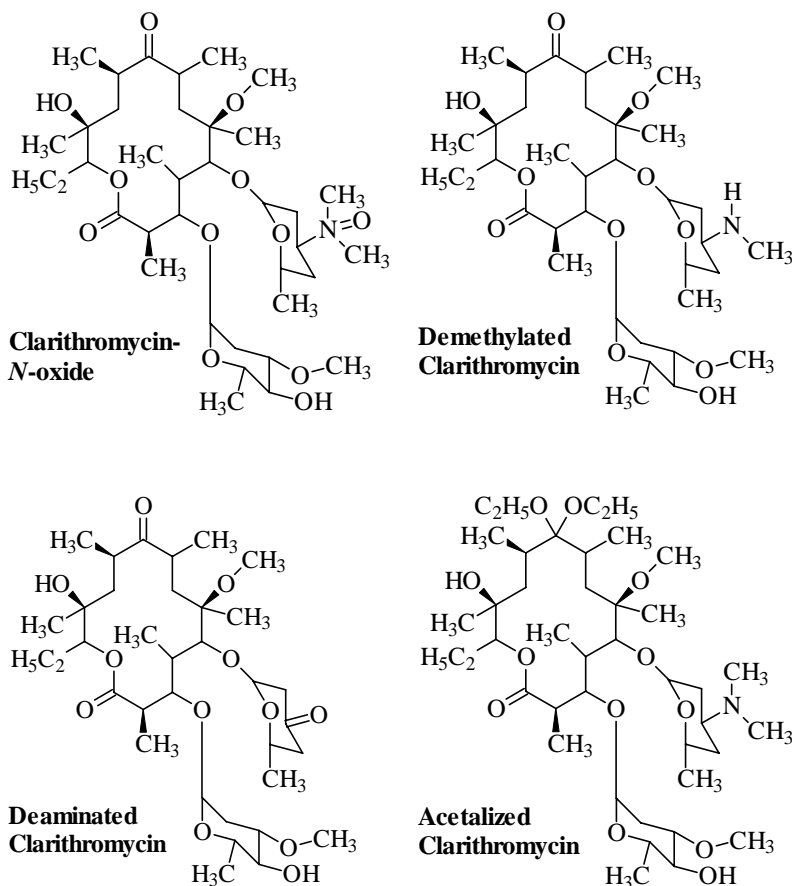
**Abbildung 6-15** Massenspektrum des Clarithromycin mit Toluol als Protonenquelle

Auch in den Produkten findet sich das gleiche Muster (siehe Abbildung 6-16).



**Abbildung 6-16** Massenspektrum eines Gemischs der Ozonungsprodukte des Clarithromycins mit Toluol als Protonenquelle. Clarithromycin-*N*-Oxid: M+1  $m/z$  = 764, desmethyliertes Clarithromycin: M+1  $m/z$  = 734.

Das Clarithromycin-*N*-Oxid ist durch die M+1 bei  $m/z$  = 764, das desmethylierte Clarithromycin durch die M+1 bei  $m/z$  = 734 charakterisiert. Die formelmäßige Darstellung der beiden Produkte findet sich in Abbildung 6-17.



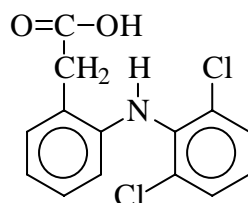
**Abbildung 6-17** Formelmäßige Darstellung der Produkte des Clarithromycins

Das *N*-Oxid ist das Hauptprodukt, wie auch durch <sup>1</sup>H-NMR gezeigt werden konnte [Lan06]. Bei der Bildung des desmethylierten Clarithromycin entsteht als weiteres Produkt Formaldehyd. Dieser lässt sich im Gegensatz zu den anderen Produkten leicht quantifizieren. In zwei verschiedenen Proben wurde dessen Ausbeute zu 10% bzw. 6.5% bestimmt. Das stimmt mit den früheren Untersuchungen am Trimethylamin gut überein. Hier wurde eine Ausbeute von 9% gefunden [Mun00]. In Abbildung 6-17 ist als weiteres mögliches Produkt desaminiertes Clarithromycin dargestellt. Hierfür gibt es keine experimentelle Evidenz, und in der Publikation finden sich Argumente, warum dessen Ausbeute < 1% sein sollte [Lan06].

**Fazit:** Clarithromycin wurde hier beispielhaft für die Gruppe der Macrolidantibiotika untersucht. Der Reaktionsmechanismus zeigt, dass die hier gefundenen Ergebnisse auf die anderen Macrolide übertragen werden können. Die hohe Geschwindigkeitskonstante des Ozons bei pH 7 erlaubt auch unter Klärwerksbedingungen eine vollständige Eliminierung der Macrolide [Hub03], [Hub04], [Ter03]. Das dabei auch die biologische Wirksamkeit vollkommen verloren geht, wird in Kapitel 9.6 gezeigt.

## 6.9 Untersuchungen zu Diclofenac

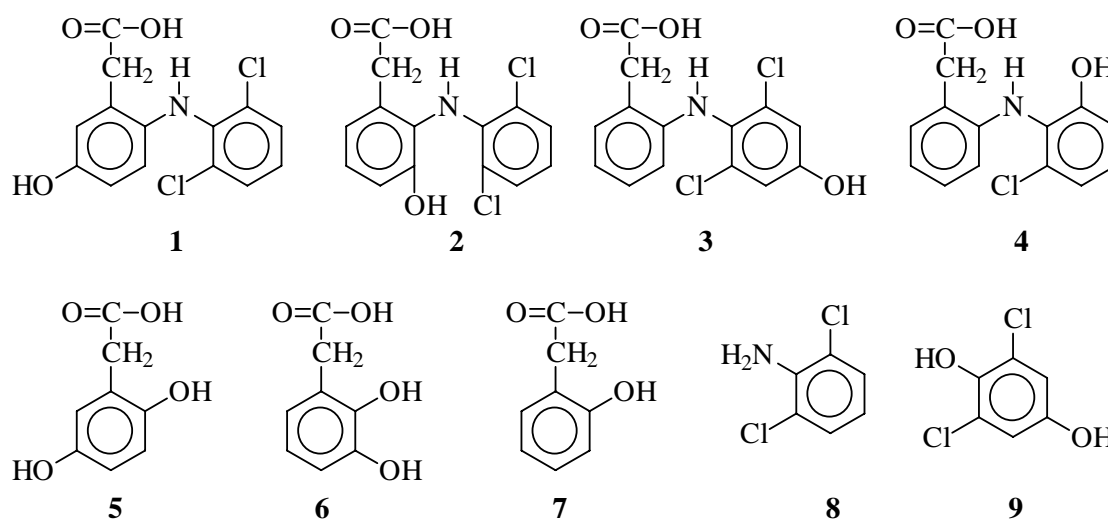
Diclofenac (siehe Abbildung 6-18) ist eines der am häufigsten gebrauchten Schmerzmittel.



**Diclofenac**

**Abbildung 6-18** Chemische Struktur des Diclofenacs

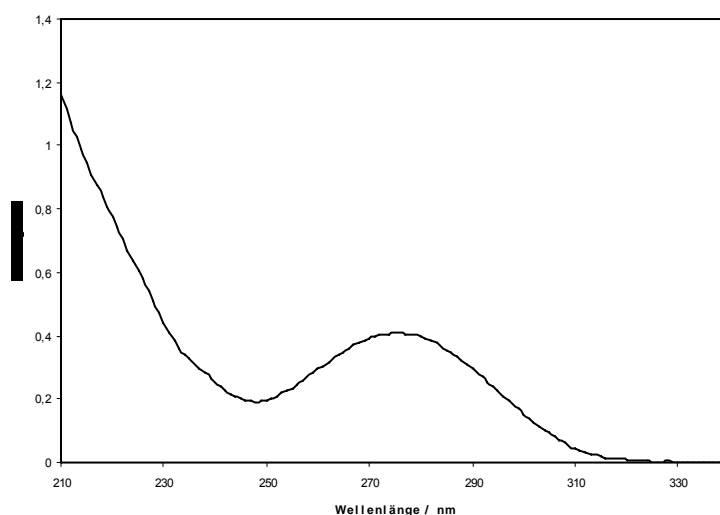
Obwohl zur Kinetik [Hub03], [Vog04] und den Produkten [Vog04], [Zwi00] der Reaktion des Ozons mit Diclofenac eine Reihe von Publikationen erschienen sind, wird der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht verstanden. Schon allein über die Geschwindigkeitskonstante der Ozonreaktion herrschen in der Literatur widersprüchliche Angaben. Während die eine Gruppe angibt, dass die Geschwindigkeitskonstante in der Nähe von  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen müsse [Hub03], berichtet die andere Gruppe von einer Geschwindigkeitskonstante von nur  $1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Vog04]. Ein Faktor von 20 ist zu hoch, als dass er unüberprüft im Raume stehen bleiben kann. Auch besteht keine Übereinstimmung über den Angriffspunkt des Ozons. Zum einen wird angenommen, dass der primäre Angriffspunkt des Ozons der Stickstoff sei [Hub03]. Basierend auf der Beobachtung einer Vielzahl am Ring hydroxylierter Produkte (siehe Abbildung 6-19) wurde andererseits beschlossen, dass die aromatischen Ringe die primären Angriffspunkt seien [Vog04].



**Abbildung 6-19** Ozonolyse von Diclofenac. Identifizierte Produkte nach [Vog04].

Ein besonderes Interesse hat die Chloridbildung gefunden [Zwi00], [Vog04], da eine Entchlorung chlorhaltiger Pharmaka/Pestizide meist mit einer Abnahme ihrer biologischen Wirksamkeit verbunden ist. Wenngleich nicht nur durch die bisher bekannte Produktpalette (Abbildung 6-19) evident ist, dass eine gute Zahl der Primärprodukte noch Chlor enthalten, so wird dieses auch durch die berichtete Kinetik des Abbaus des Diclofenacs und der Chloridbildung evident [Vog04]. Wenn kein Diclofenac mehr nachzuweisen ist, ist die Chloridbildung noch nicht abgeschlossen. Allerdings sind die Daten nicht ausreichend, um weitergehende Schlüsse ziehen zu können. Bei einer fortgesetzten Ozonung, das heißt, wenn nicht nur das Diclofenac sondern auch seine Produkte reagiert haben, werden bis zu 95% des gebundenen Chlors als Chlorid gefunden.

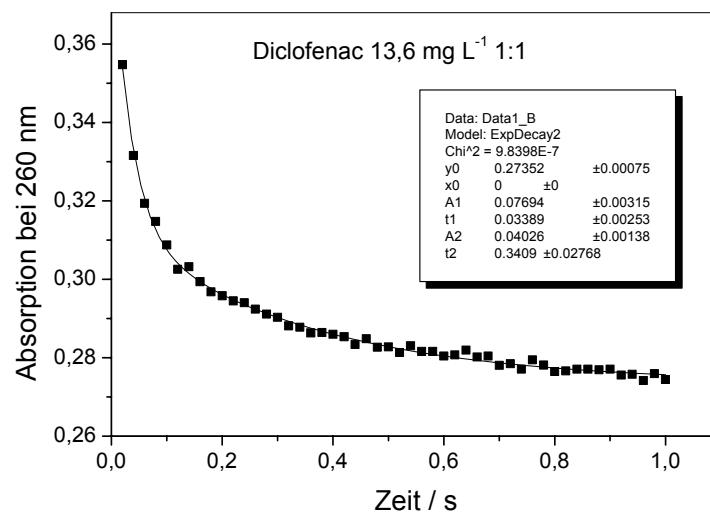
*Kinetik der Reaktion von Diclofenac mit Ozon.* Zur Geschwindigkeitskonstante des Ozons mit dem Diclofenac liegen zwei um den Faktor 20 abweichende Werte vor (s. oben). Wir haben daher die Geschwindigkeitskonstante mit der Stopped-Flow-Methode erneut bestimmt. Da die Absorptionsspektren von Ozon ( $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und Diclofenac ( $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 11000$ ; siehe Abbildung 6-20) sich stark überlappen und auch die Absorptionskoeffizienten sehr ähnlich sind, war es nicht möglich, die Reaktion dadurch in eine Kinetik erster Ordnung zu treiben, dass man eine der beiden Komponenten in großem Überschuss vorlegt.



**Abbildung 6-20** UV-Spektrum von Diclofenac ( $3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in Wasser

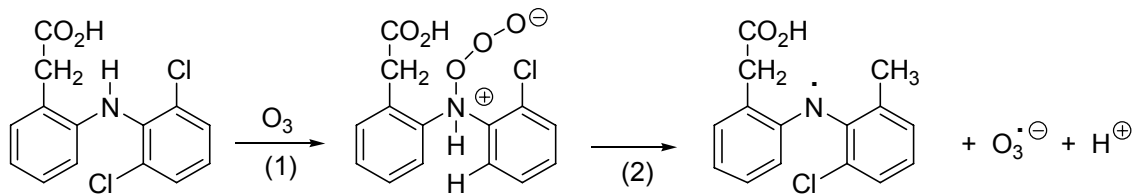
Da man bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante unter der Bedingung der Kinetik pseudo-erster Ordnung die Überschusskomponente über einen weiten

Bereich variieren kann und die Halbwertszeit über den Reaktionsverlauf konstant bleibt (d. h. die Konzentration der Unterschusskomponente muss nicht exakt bekannt sein), kann die Geschwindigkeitskonstante sehr genau bestimmt werden. Unter den hier vorliegenden Bedingungen muss die Geschwindigkeitskonstante jedoch aus einer Kinetik zweiter Ordnung (Ozonkonzentration = Diclofenakonzentration) extrahiert werden. Da Ozonlösungen nicht stabil sind, sind derartige Experimente naturgemäß mit einem sehr viel größeren Fehler behaftet. Da in unseren Experimenten dieser Fehler wahrscheinlich eine Abweichung um einen Faktor 2 vom exakten Wert nicht übersteigt, erlaubt diese Versuchsanordnung zwischen den beiden berichteten Werten,  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , zu entscheiden. Das in Abbildung 6-21 gezeigte Stopped-Flow-Experiment ergibt eine Geschwindigkeitskonstante von  $5.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Es ist in gutem Einklang mit der höheren der beiden berichteten Geschwindigkeitskonstanten.



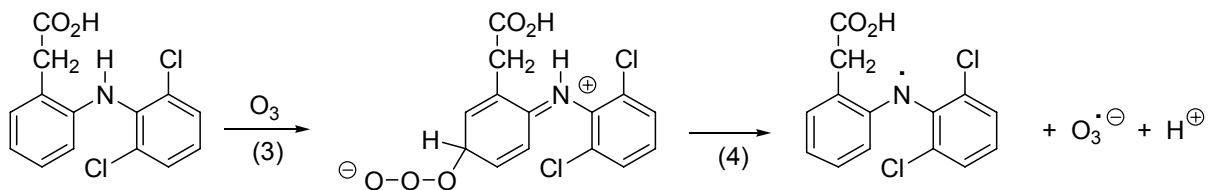
**Abbildung 6-21** Reaktion von Diclofenac (90  $\mu\text{M}$ ) mit Ozon der annähernd gleichen Konzentration. Die durchgezogene Kurve basiert auf einer Analyse der Messdaten nach einer Kinetik zweiter Ordnung.

*Bestimmung des Angriffspunkts des Ozons.* In der Literatur wird zum einen postuliert, dass das Diclofenac in seinen Reaktionen sich wie ein Amin verhält, und das Ozon am Stickstoff unter Bildung eines Ozonides reagiert [Reaktion (1)] [Mun01], [Mun00].

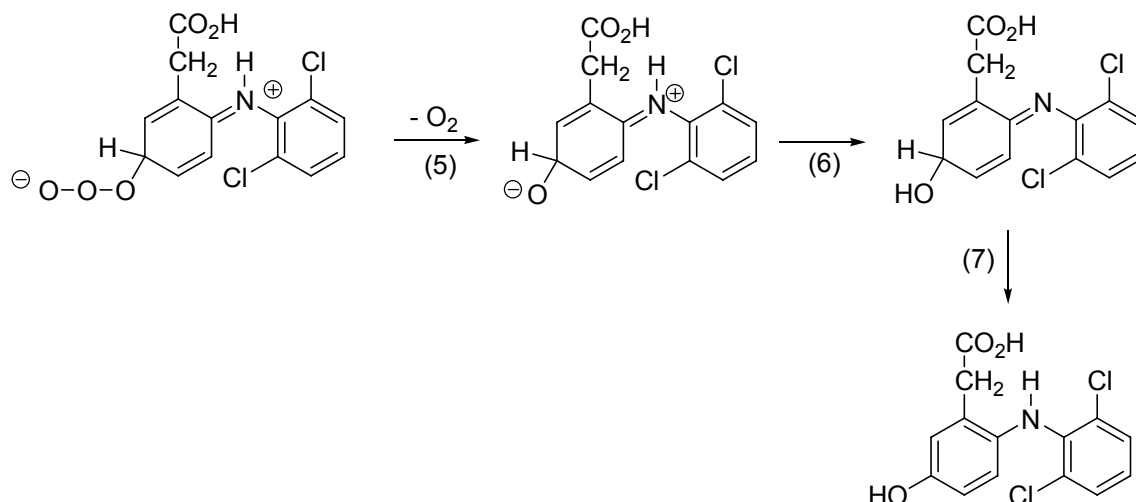


Bei diesem Postulat wurde nicht realisiert, dass das Ozonid zum Aminylradikal und zu  $O_3^{\cdot-}$ -Radikal zerfallen könnte [Reaktion (2)]. Da aus dem  $O_3^{\cdot-}$ -Radikal ein sehr reaktives  $\cdot OH$ -Radikal entsteht ( $O_3^{\cdot-} + H_2O \rightarrow \cdot OH + O_2 + OH^-$ ), das seinerseits zu einem weiteren Abbau des Diclofenacs beitragen kann, wird uns diese Frage weiter unten noch im Detail interessieren.

Der Annahme eines Angriffs am Stickstoff steht die auf dem Auftreten hydroxylierter Produkte basierende Auffassung gegenüber, dass die aromatischen Ringe der primäre Angriffspunkt seien [Vog4]. Jedoch kann auch aus dieser Reaktion im Prinzip ein Aminylradikal und ein  $\cdot OH$ -Radikal entstehen [Reaktionen (3) und (4)].



Die Bildung hydroxylierter Produkte kann aus dem gleichen Addukt über eine Eliminierung von  $O_2$  gedeutet werden [Reaktionen (5)–(7)].

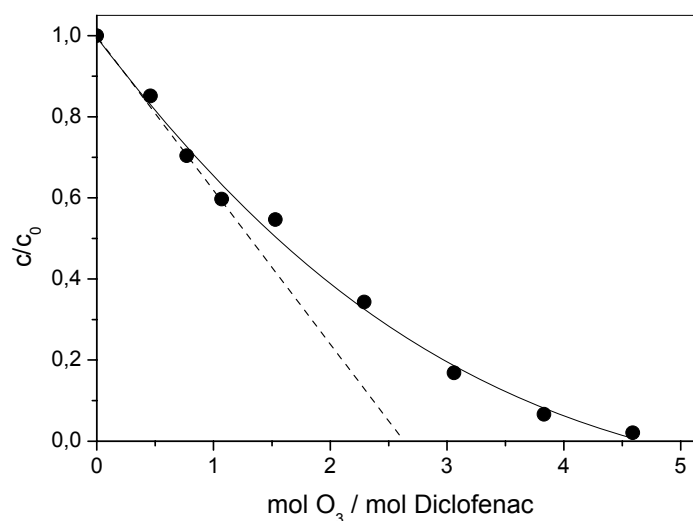


Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ozon mit Aminen beträgt typischerweise  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Mun00]. Die Geschwindigkeitskonstante mit den aromatischen Ringen kann aufgrund des oben in Kapitel 6.2 beschriebenen Hammett-Plots

abgeschätzt werden [Hoi83], [Nöt06]. Der eine Ring ist durch die  $-\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$  und die  $-\text{NHR}$  Gruppen aktiviert. Der andere Ring ist zwar auch durch die  $-\text{NHR}$  Gruppe aktiviert, jedoch die beiden  $-\text{Cl}$  Substituenten deaktivieren ihn. Benzol hat eine Geschwindigkeitskonstante von  $2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für unsere Abschätzung verwenden wir hier einen  $\rho$ -Wert von  $-2,6$  und  $\sigma_{\text{p}+}$ -Werte von  $-0,26$  für  $-\text{CH}_3$  (anstelle von  $-\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$ ) und etwa  $-1,5$  für  $-\text{NHR}$  (abgeschätzt) und für  $-\text{Cl}$  einen Wert von  $+0,035$  [Gor72]. Mit diesen Werten reagiert der reaktivere der beiden Ringe mit einer Geschwindigkeitskonstante in der Nähe von  $7,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und der durch die beiden  $-\text{Cl}$  Substituenten deaktivierte Ring mit einer Geschwindigkeitskonstante in der Nähe von  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese Abschätzung ist nicht sehr genau, aber die hier erhaltenen Werte sind merklich geringer als der experimentell bestimmte Wert, und wir folgern, dass zumindest zu hohen Teilen der Stickstoff der primäre Angriffspunkt sein muss. Doch kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die aromatischen Ringe vom Ozon angegriffen werden, wobei der durch Chlor substituierte Ring etwa 7,5-mal weniger reaktiv sein sollte.

*Nachweis der  $\cdot\text{OH}$ -Radikal Bildung und Abschätzung der  $\cdot\text{OH}$ -Radikal Ausbeute.* Wenn der Stickstoff der primäre Angriffspunkt ist, sollten  $\cdot\text{OH}$ -Radikale zu merklichen Teilen gebildet werden. Mit *tert*-Butanol als  $\cdot\text{OH}$ -Radikalfänger wurde, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, die Ausbeute an Formaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal bestimmt. Aus diesen Daten errechnet sich eine  $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute von 55%.

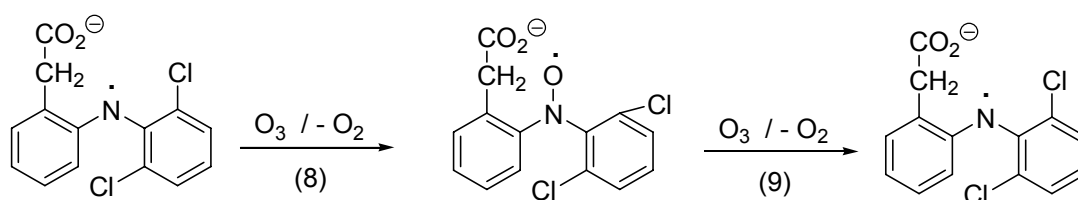
*Abbau des Diclofenacs durch Ozon.* Der über HPLC bestimmte Abbau des Diclofenacs ist in Abbildung 6-22 dargestellt.



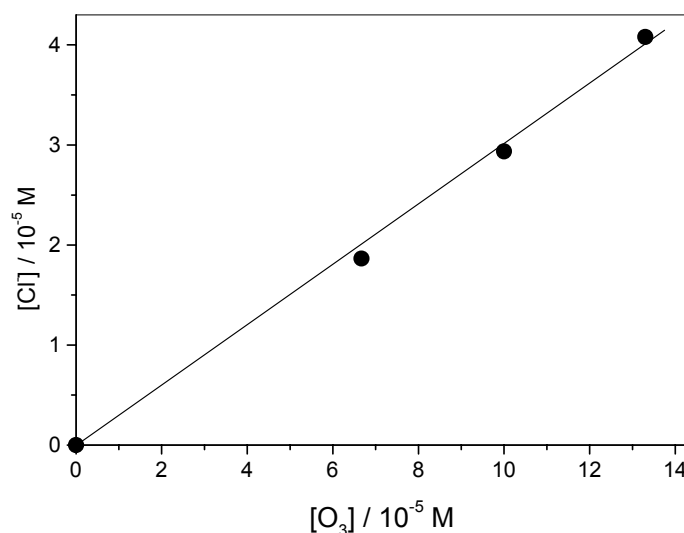
**Abbildung 6-22** Abbau des Diclofenacs durch Ozon. Bestimmung mittels HPLC



Die Abbaukinetik ist nicht linear mit der Ozonkonzentration. Dieses zeigt, dass die Produkte eine merkliche Reaktivität gegenüber dem Ozon haben müssen. Eine Tangente durch die ersten Punkte deutet auf einen Ozonbedarf von etwa 2,5 Mol Ozon pro abgebauten Diclofenac. Zum Teil könnte das auf eine nur partielle Abtrennung der Diclofenacprodukte durch HPLC zurückzuführen sein (inadäquate Bestimmung der Diclofenacabnahme). Da der Wert jedoch sehr hoch ist, muss auch eine Ozonzehrung über Aminyl- und Nitroxylradikale in Erwägung gezogen werden [Reaktionen (8) und (9)] .



*Chloridausbeute in der Reaktion von Diclofenac mit Ozon.* Eines der wichtigen Produkte ist das Chlorid, da die Eliminierung von Chlorid ein wichtiger Schritt in Richtung Detoxifizierung chlorhaltiger Verbindungen ist. Die Chloridausbeute als Funktion der Ozonkonzentration ist in Abbildung 6-23 dargestellt.

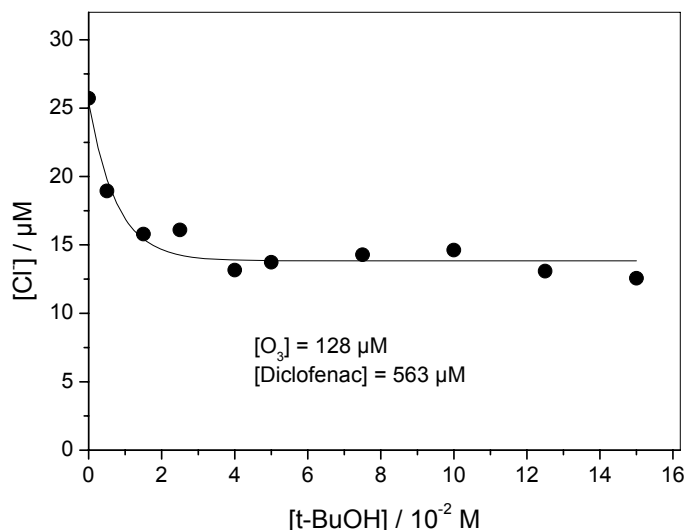


**Abbildung 6-23** Ozonolyse von Diclofenac. Bildung von Cl<sup>-</sup> als Funktion der Ozonkonzentration.

Aus Abbildung 6-23 entnimmt man, dass die Chloridausbeute bei etwa 30% liegt. Diclofenac enthält 2 Chloratome. Der Chlormineralisierungsgrad ist demgemäß nur 15%. In der Literatur war schon über die Chloridbildung bei der Ozonolyse berichtet

worden. Dass die Chloridausbeute niedriger als der Abbau des Diclofenacs ist, wird auch in der Bildung von chlorhaltigen Produkten widerspiegelt (siehe Abbildung 6-19).

In Gegenwart von *tert*-Butanol wird die Chloridausbeute in etwa halbiert (siehe Abbildung 6-24).



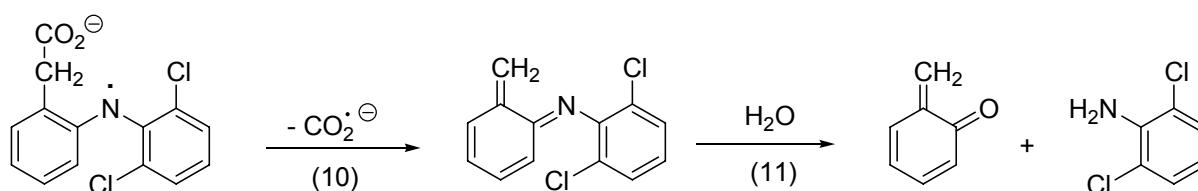
**Abbildung 6-24** Unterdrückung der Chloridbildung aus der Reaktion von Diclofenac mit Ozon durch das Abfangen von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen durch *tert*-Butanol. Auftragung der Chloridkonzentration als Funktion der *tert*-Butanol Konzentration ( $[\text{O}_3] = 128 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Diclofenac}] = 563 \mu\text{M}$ ).

Diese Beobachtung zeigt, dass es zwei Quellen für die Chloridbildung gibt, die Chlorideliminierung nach einem direkten Angriff von Ozon an dem Diclofenac und einen Weg über  $\cdot\text{OH}$ -Radikale. Der „direkte Angriff“ kann jedoch auch radikalische Prozesse beinhalten. Da der direkte Angriff des Ozons an dem chlorhaltigen Ring durch den elektronenziehenden Einfluss der beiden Chlorsubstituenten stark erniedrigt ist, ist ein Beitrag der primären Radikalbildung, sozusagen das Gegenstück zur  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung, nicht sehr wahrscheinlich.

Der Mechanismus der Chloridbildung wird derzeit noch nicht verstanden, da die dechlorierten Produkte sich bisher einer Identifizierung entzogen haben. Nach [Vog04] ist die Ausbeute des Produktes **4** in Abbildung 6-19 zu gering, um die hohe Chlorideliminierung von 30% (bei der Annahme nur eines Chlorids pro Primärprozess) zu erklären. Wenn im Zuge der Reaktionen jedoch chinoide Strukturen, möglicherweise *ortho*-chinoide Strukturen entstünden, wäre nicht nur die Elimi-

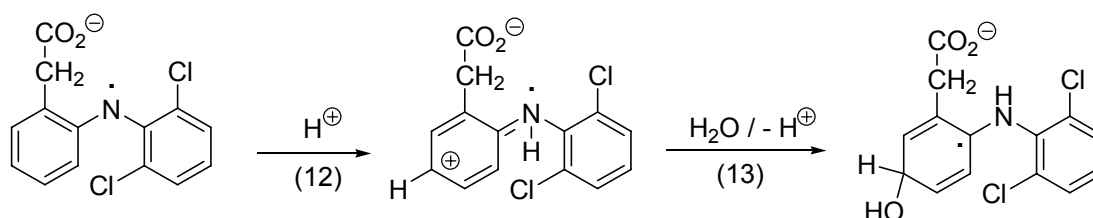
nierung beider Chlorsubstituenten aus einem Produkt denkbar, sondern auch die große Schwierigkeit der analytischen Erfassung der Produkte erklärbar. Hinweise für die Komplexität der Chlorideliminierung liefern unsere früheren kinetischen Untersuchungen zur  $\cdot\text{OH}$ -Radikalreaktion des Pentachlorphenols [Fan00] und die Untersuchungen zur Hydrolyse des verglichen mit den *ortho*-Chinonen sehr viel stabileren Tetrachlor-*para*-benzochinons [Sar95]. Im Falle der  $\cdot\text{OH}$ -radikalinduzierten Dechlorierung des Pentachlorphenols gelang es uns nicht, die Produkte zu greifen. Die Hydrolyse der nicht mit Chlor substituierten Chinone führt zu den sogenannten Huminstoffen, die auch nicht näher charakterisiert werden konnten.

**Das Aminylradikal.** Das Aminylradikal sollte ein wichtiges Intermediat sein [Reaktionen (1)-(4)] In Konkurrenz zu den Reaktionen mit sich selbst und mit anderen Radikalen ist die  $\beta$ -Fragmentierung des Aminylradikals in Erwägung zu ziehen [Reaktion (10)].



Nach unseren quantenchemischen Rechnungen (durchgeführt von Dr. Sergej Naumov, IOM, Leipzig) ist diese Reaktion mit  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm. Die Endothermizität dieser Reaktion ist nicht sehr hoch. Sie ist somit nicht auszuschließen, aber sie kann nicht sehr schnell sein. Unter den Produkten wurde 2,6-Dichloranilin gefunden [Vog04]. Dieses Produkt ließe sich unschwer aus der  $\beta$ -Fragmentierungsreaktion deuten, wenn man eine nachfolgende Hydrolyse der Schiffschen Base annimmt [Reaktion (11)].

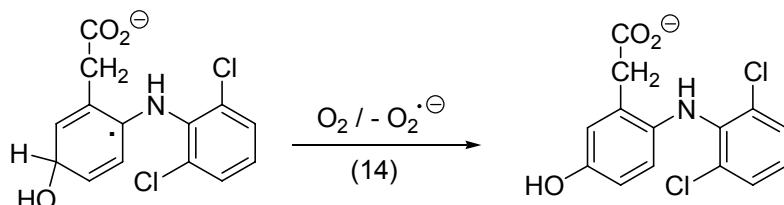
Stickstoffzentrierte Radikale können durch Protonierung in ein Radikalkation übergehen [Son 06]. Dieses könnte im Falle des Diclofenacs in ein  $\cdot\text{OH}$ -Adduktradikal umgewandelt werden [Reaktionen (12) und (13)].



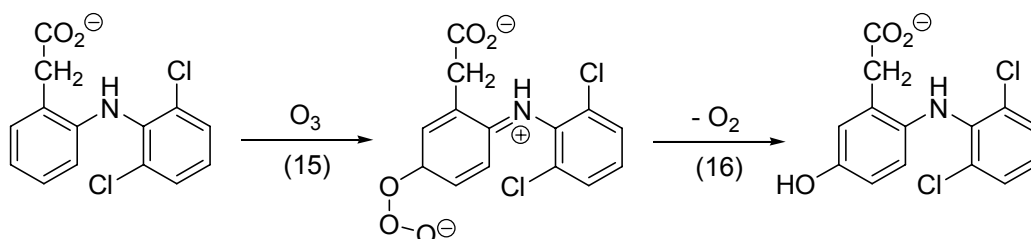
**Die hydroxylierten Produkte.** In der Literatur wird die Bildung von drei hydroxylierten Produkten beschrieben (siehe Abbildung 6-19). Wir haben diese Experimente wie-

derholt, konnten jedoch nur zwei von diesen identifizieren. Es sollten dieses die beiden Hauptprodukte **1** und **2** sein (Hydroxylierung des aktivierten Rings).

Aus der Oxidation des  $\cdot\text{OH}$ -Adduktradikals, welches aus dem Aminylradikal nach den Reaktionen (12) und (13) gebildet werden kann, könnten diese Produkte entstehen [z. B. Reaktion (14)].



Daneben ist auch noch eine direkte Route zu erwarten [Reaktion (15) und (16)]. Hinweise für einen derartigen Reaktionstyp finden sich in den Reaktionen von Ozon mit Phenol [Mvu03].



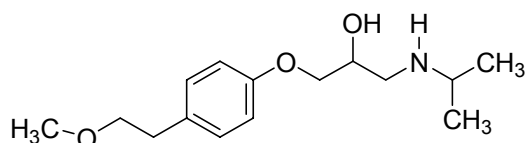
Auch die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale, die mit etwa 55% Ausbeute in der Ozonolyse des Diclofenacs eine große Rolle spielen, sollten Beiträge zur Hydroxylierung leisten [Mvu01].

**Fazit:** Das Diclofenac reagiert sehr rasch mit Ozon und wird daher auch unter Klärwerksbedingungen sehr rasch abgebaut. Dennoch scheint die Abbaurate geringer zu sein als man aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstante erwarten dürfte. Eine durch Aminyl- und Nitroxylradikale induzierte Ozonzehrung wird von uns in Erwägung gezogen. Bei der Reaktion von Diclofenac mit Ozon bilden sich  $\cdot\text{OH}$ -Radikale mit ca. 55% Ausbeute. Diese tragen wesentlich zur Chlorideliminierung bei. Das bedeutet, dass unter Klärwerksbedingungen, bei denen die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale weitgehend von der Wassermatrix abgefangen werden, dieser Beitrag entfällt. Damit wird im Primärprozess pro Mol Ozon nur etwa 7% des gebundenen Chlors mineralisiert. In Übereinstimmung hiermit verbleiben nach dem völligen Abbau des Diclofenacs durch Ozon in destilliertem Wasser noch organische Chlorverbindungen [Vog04]. Über die Geschwindigkeitskonstanten dieser Verbindungen mit Ozon ist bisher noch nichts bekannt. Unter den bisher bekannten Verbindungen (Abbildung 6-19), die wegen ihrer vergleichsweise geringen Ausbeute nicht das gesamte Produktspektrum abde-

cken, finden sich Phenole, die gleichermaßen rasch abgebaut werden. Diese Verbindungen stellen somit keine Probleme dar. Es verbleibt aber eine große Unsicherheit bezüglich der chlorierten Verbindungen und der weiteren nicht identifizierten Verbindungen. Eine Untersuchung zu deren biologischen Wirksamkeit liegt noch nicht vor.

## 6.10 Untersuchungen zu Metoprolol

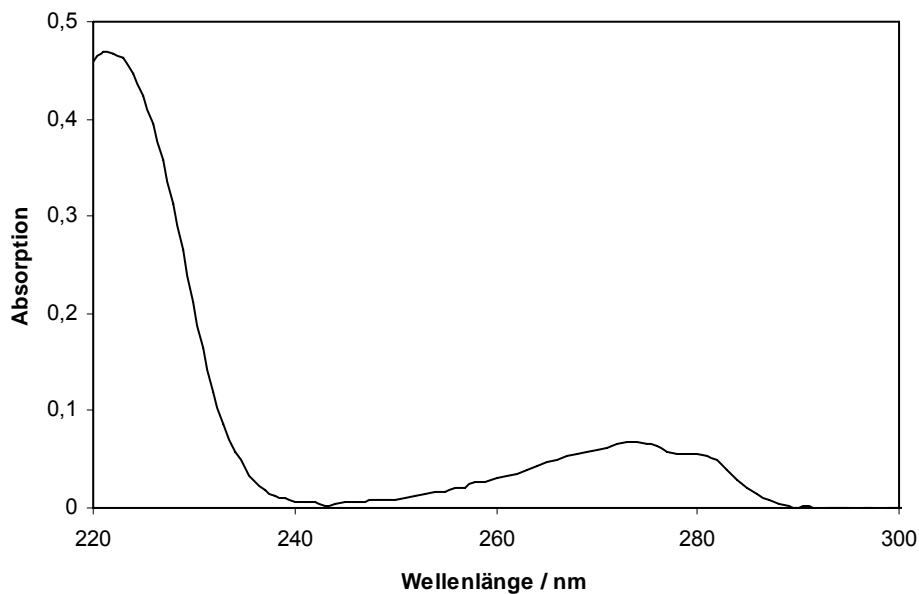
Metoprolol (siehe Abbildung 6-25) ist ein Betablocker.



**Abbildung 6-25** Formelmäßige Darstellung des Metoprolols

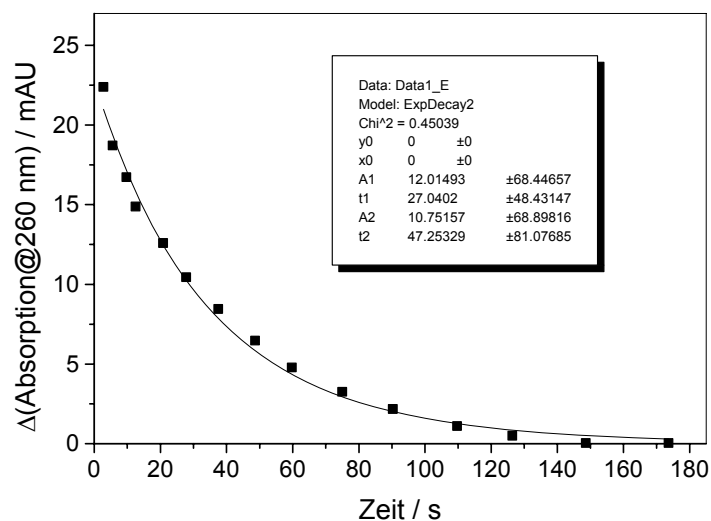
*Kinetik der Reaktion von Metoprolol mit Ozon.* Metoprolol hat zwei ozonreaktive Stellen, den aromatischen Ring und die Aminogruppe. Letztere ist in neutraler Lösung zu etwa 99.99 % protoniert ( $pK_a(\text{Diethylamin}) = 11$ ), und in saurer bis neutraler Lösung sollte Ozon mit Metoprolol weitgehend über eine Addition an den aromatischen Ring reagieren.

Die Geschwindigkeitskonstante mit dem aromatischen Ring kann aus den Einflüssen der beiden Substituenten aus der Beziehung  $k/k_0 = \rho \times \sigma_p^+$  abgeschätzt werden. Die Methode ist in Kapitel 6.2 beschrieben. Mit  $k_0 = 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho = -2,65$  und  $\sigma_p^+$  Werten von  $-0,648$  für die Etherfunktion und  $-0,064$  für die Alkylgruppe folgt eine Geschwindigkeitskonstante von  $310 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für eine Addition an den Ring. Eine direktere (genauere) Abschätzung, die die Fehler, die über die Ausgleichsgerade erzeugt werden, nicht wirksam werden lässt, folgt aus der Geschwindigkeitskonstante von Anisol ( $290 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und Ethylbenzol ( $14 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Da Ethylbenzol 7-mal rascher als Benzol reagiert, darf nach dem obigen Ansatz der Anisolwert mit diesem Faktor multipliziert werden. Danach sollte die Geschwindigkeitskonstante des Metoprolols in der Nähe von  $2030 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen. Die genaue experimentelle Bestimmung über eine Reaktion kinetisch nach pseudo-erster Ordnung mit einer Komponente in großem Überschuss ist nicht möglich, da sowohl Metoprolol als auch Ozon im gleichen Wellenlängenbereich stark absorbieren (zum UV-Spektrum des Metoprolols siehe Abbildung 6-26).



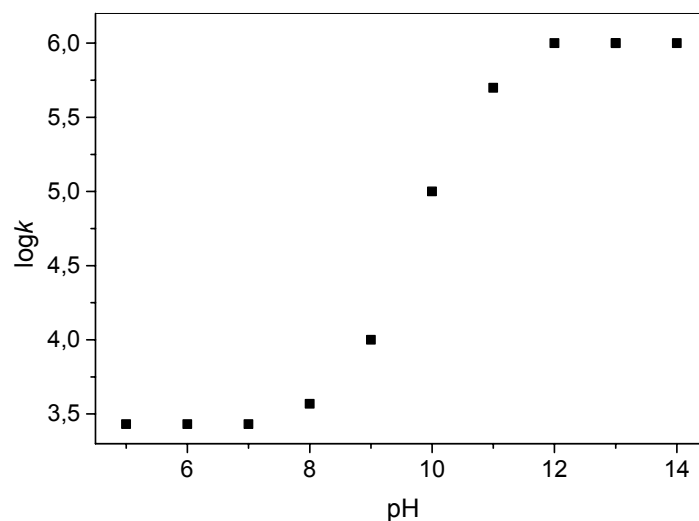
**Abbildung 6-26** UV-Spektrum des Metoprolols ( $5 \times 10^{-5}$  M) in Wasser bei pH 7

So muss diese Geschwindigkeitskonstante über eine Kinetik zweiter Ordnung mit gleichen Ozon- und Metoprololkonzentrationen bestimmt werden. Diese Methode ist mit einem vergleichsweise großen Fehler (>20%) behaftet. Da gemäß unserer oben erwähnten Abschätzung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem Ring in der Nähe von  $2000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sehr rasch ist, können bei konventioneller UV-Spektroskopie im Time-Drive-Mode nur niedere Konzentrationen umgesetzt werden, da die Reaktion sonst zu rasch wird. Bei einer Metoprololkonzentration von  $1,5 \times 10^{-5}$  M und der gleichen Ozonkonzentration beträgt die erste Halbwertszeit 24 s (siehe Abbildung 6-27), und aus diesem Wert folgt eine Geschwindigkeitskonstante von  $2700 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese Geschwindigkeitskonstante ist nicht sehr exakt, da wir bei ihrer Ermittlung an die Grenzen der Stabilität und Auflösung des UV-Spektrometers stoßen.



**Abbildung 6-27** Kinetik der Abnahme der UV-Absorption bei 260 nm bei der Reaktion von Metoprolol mit Ozon (jeweils  $1.5 \times 10^{-5}$  M). Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik zweiter Ordnung.

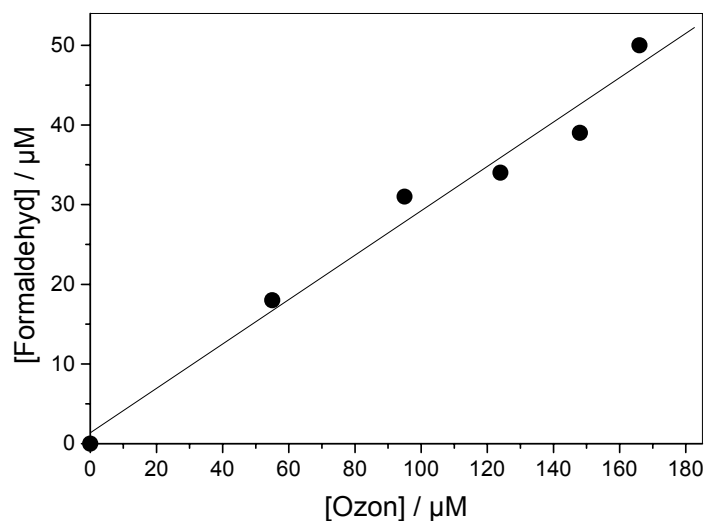
Diese Experimente waren bei pH 3 durchgeführt worden. Bei diesem pH ist der Stickstoff so weitgehend protoniert (>99.999%), dass die Reaktion des nicht-protonierten Stickstoffs mit dem Ozon vernachlässigt werden kann. Unter der Annahme, dass das Metoprolol, wenn der Stickstoff nicht protoniert ist, die gleiche Geschwindigkeitskonstante zeigen sollte wie das Diethylamin ( $k = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; [Mun00] und den gleichen pH hat wie dieses ( $pK_a = 11$ ), kann man die Geschwindigkeitskonstante des Metoprolols mit dem Ozon als Funktion des pH berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-28 dargestellt.



**Abbildung 6-28** Abschätzung des Verlaufs der Geschwindigkeitskonstante des Metoprolols mit dem Ozon als Funktion des pH. Die Geschwindigkeitskonstante ist logarithmisch aufgetragen.

Aus dieser Abschätzung folgt, dass bei pH 7 die Reaktion des Ozons mit dem Metoprolol praktisch nur über eine Addition an den Ring verläuft. In alkalischer Lösung sollte jedoch die Reaktion durch eine Addition an den Stickstoff verlaufen, bei pH 9 schon dominierend. Diese sollte wie beim Diclofenac zu einer Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen führen. Als Monitor dieser haben wir die Formaldehydbildung in Gegenwart eines großen Überschusses an *tert*-Butanol gewählt. Hier wurde die photometrische Bestimmung nach Hantzsch einer Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin vorgezogen, da die Ozonbildung (s. unten) Schwierigkeiten mit der Chromatographie erwarten ließ. Die Formaldehydmessungen nach Hantzsch sind in Abbildung 6-29 dargestellt.



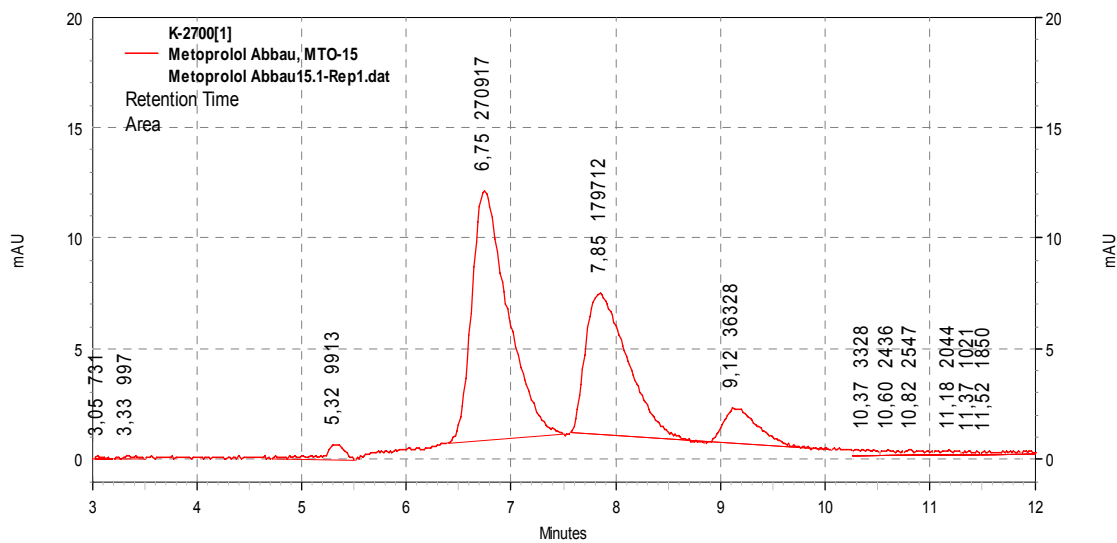


**Abbildung 6-29** Formaldehydbildung (photometrisch nach Hantzsch) aus der Reaktion von Metoprolol mit Ozon bei pH 11

Aus Abbildung 6-29 entnimmt man, dass bei pH 11  $\cdot\text{OH}$ -Radikale zu hohen Anteilen gebildet werden. Aus den dort gezeigten Daten wird unter der Annahme von 30-35% Formaldehyd aus der Reaktion von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit *tert*-Butanol zu 83-97% berechnet. Dieser Wert ist sicher zu hoch. Wie beim Diclofenac gezeigt, ist auch hier zu erwarten, dass die Aminylradikale (des Metoprolols) in die Termination der Peroxylradikale des *tert*-Butanols eingreifen und so die Formaldehydausbeute nach oben treiben. Beim Diclofenac war der Formaldehydwert gegenüber der Referenz um einen Faktor 1,6 erhöht. Nimmt man auch für das Metoprolol diesen Faktor an, so erhält man eine  $\cdot\text{OH}$ -Ausbeute von etwa 56%, in der Nähe des für das Diclofenac bestimmten Wertes. Bei dieser großen Spannweite ist es nötig, dass für eine genauere Ermittlung der  $\cdot\text{OH}$ -Radikalausbeute auch das 2-Hydroxy-2-methylpropanal bestimmt werden muss.

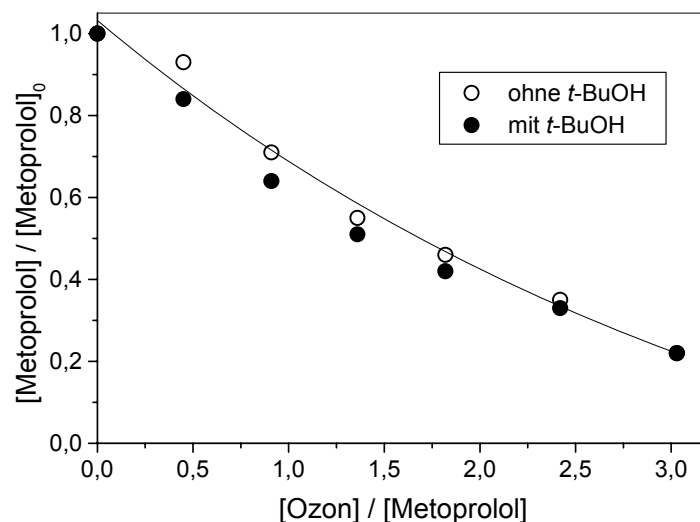
Bei pH 3 und auch bei pH 7 liegt die Formaldehydbildung unter der Nachweisgrenze. Dieses ist in gutem Einklang mit der oben beschriebenen Abschätzung der pH-Abhängigkeit der Konkurrenz zwischen einer Addition an den Ring und einer Reaktion am Stickstoff. Sowohl bei pH 3 als auch bei pH 7 dominiert die Addition an den Ring, und nur bei pH > 8 wird die (zu  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen führende) Reaktion am Stickstoff von Bedeutung.

*Abbau von Metoprolol durch Ozon und Bildung von Produkten.* Das Metoprolol kann durch HPLC von prominenten Produkten getrennt werden (siehe Abbildung 6-30).



**Abbildung 6-30** Chromatographische Trennung von Metoprolol und seinen Produkten über HPLC auf einer RP-18-Säule (Laufmittel Acetonitril/Phosphatpuffer (0,05 M) pH 4,5 3:4). Ozonung bei pH 7. Metoprolol hat eine Retentionszeit von 7.89 min.

Das erlaubt eine Abschätzung des Abbaus des Metoprolols als Funktion des Ozon-/Metoprolol-Verhältnisses unter der Annahme, dass keine bei der Detektionswellenlänge absorbierenden Produkte unter dem Metoprololpeak verborgen sind (siehe Abbildung 6-31).



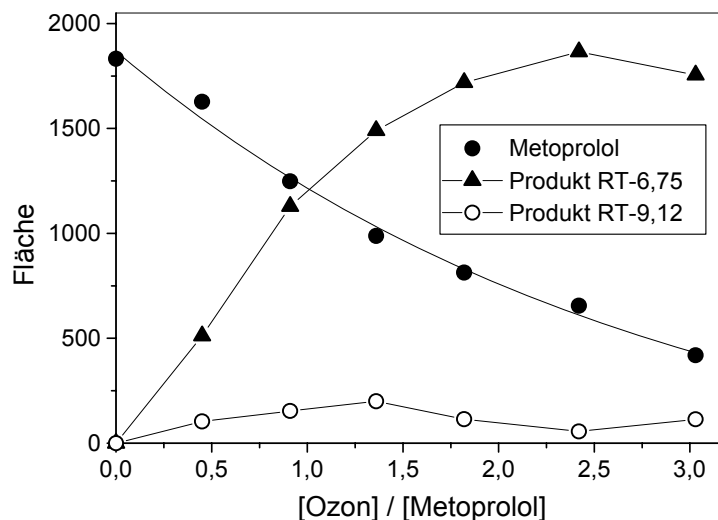
**Abbildung 6-31** Abbau von Metoprolol als Funktion des Ozon-/Metoprolol-Verhältnisses bei pH 7 in Abwesenheit (offene Kreise) und Gegenwart eines hohen Überschusses an *tert*-Butanol (gefüllte Kreise).

Die Kurve ist eine exponentielle Anpassung durch die Daten in Abwesenheit von *tert*-Butanol.

Aus dieser Abbildung entnimmt man, dass *tert*-Butanol keinen merklichen Einfluss auf den Abbau des Metoprolols hat. Das bedeutet, dass bei diesem pH  $\cdot\text{OH}$ -Radikale noch keine Rolle spielen. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass in Anwesenheit eines großen Überschusses an *tert*-Butanol kein Formaldehyd entsteht.

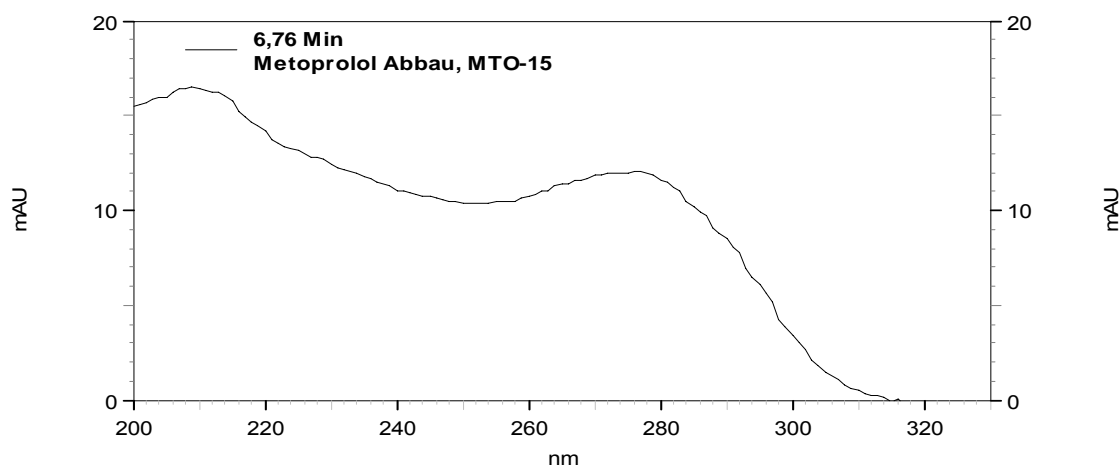
Aus dem exponentiell verlaufenden Abbau folgt, dass auch die Produkte des Metoprolols mit Ozon reagieren und zwar mit einer Geschwindigkeitskonstante die höher als oder vergleichbar mit der des Metoprolols ist. Das würde erklären, warum bei einer Ozonkonzentration gleich der des Metoprolols der Abbau des Metoprolols bei nur etwa 30% liegt. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die HPLC Trennung unvollständig ist, und unter dem Metoprololpeak sich weitere Produkte verbergen. Dann wäre der Abbaugrad des Metoprolols höher als in Abbildung 6-32 dargestellt.

Aus Abbildung 6-32 entnimmt man, dass bei der Umsetzung von Metoprolol mit Ozon zwei prominente Produkte sich durch HPLC von Metoprolol abtrennen lassen.



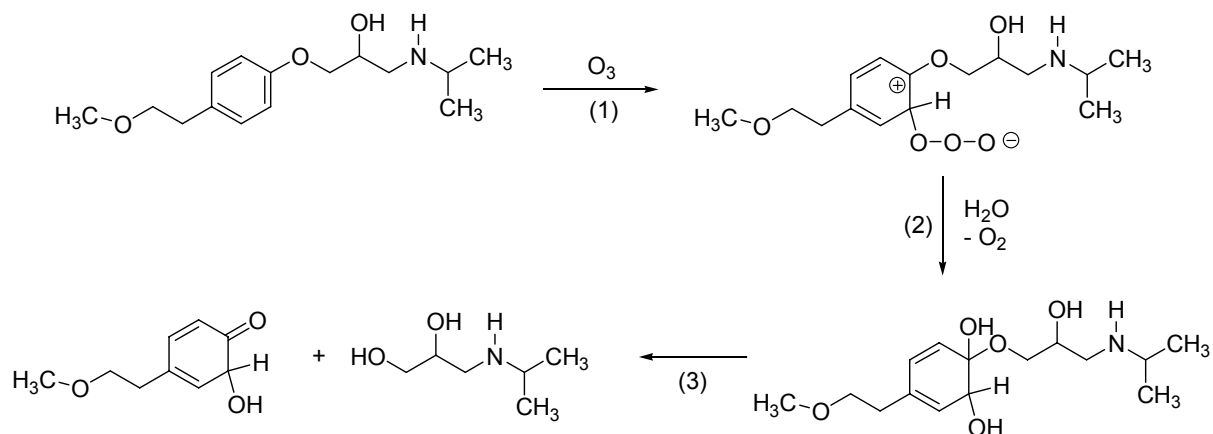
**Abbildung 6-32** Abbau von Metoprolol (gefüllte Kreise, Retentionszeit 7,83 min) und Bildung der Produkte mit den Retentionszeiten 6,75 min (gefüllte Dreiecke) und Retentionszeit 9,12 min (offene Kreise). Konzentrationen in Flächeneinheiten (bei 274 nm).

Das Produkt mit der Retentionszeit von 6,75 min ist möglicherweise polarer als das Metoprolol (kürzere Retentionszeit im wasserhaltigen Laufmittel) und hat einen höheren Absorptionskoeffizienten bei 274 nm als das Metoprolol. Dieses wäre mit der Bildung eines Phenols vereinbar. Die Tatsache, dass es sich bis zu hohen Ozonkonzentrationen aufbaut, spricht gegen diese Deutung, da Phenole gegenüber Ozon eine mehr als 100-fache Geschwindigkeitskonstante haben. Weitere Hinweise, dass es sich hier nicht um ein Phenol handelt, liefert das UV-Spektrum dieses Produkts (Abbildung 6-33).

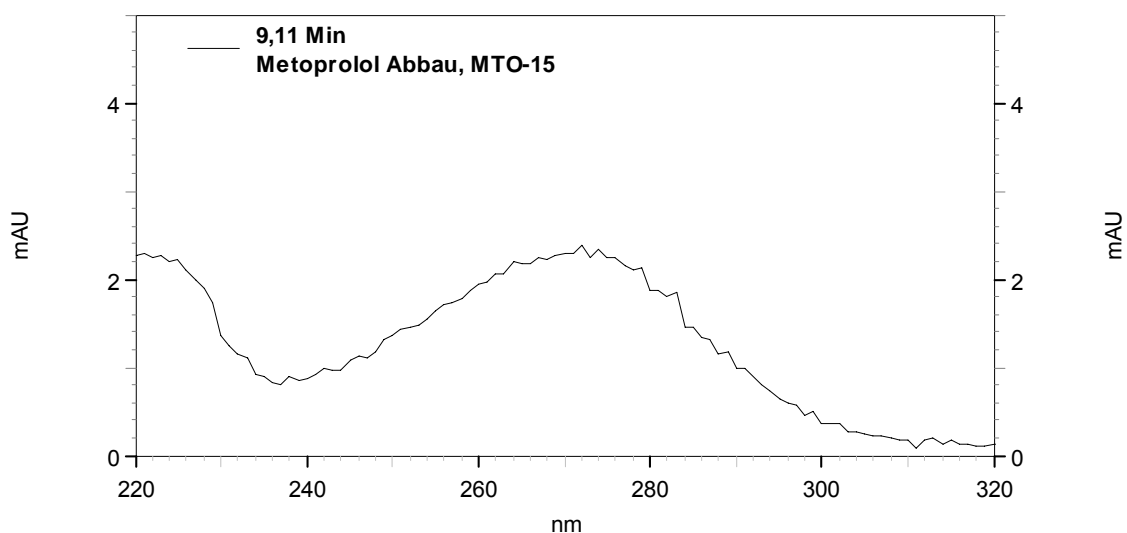


**Abbildung 6-33** UV-Spektrum des Metoprololprodukts mit der Retentionszeit von 6.75 min

Aromaten zeichnen sich durch einen verbotenen langwelligeren Übergang geringer Intensität in der Nähe von 260-280 nm und einen erlaubten Übergang hoher Intensität in der Nähe von 200-230 nm aus. Im UV-Spektrum des Metoprololprodukts mit der Retentionszeit von 6,75 min sind die langwellige und die kurzwellige Absorption etwa gleich intensiv. Das könnte auf ein Cyclohexadienon hindeuten, dessen Bildung gemäß Reaktionen (1)-(3) möglich wäre.



Das UV-Spektrum des Produkts mit einer Retentionszeit von 9,1 min (Abbildung 6-34) ähnelt dem des Metoprolols (Abbildung 6-26).



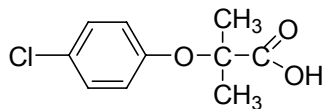
**Abbildung 6-34** UV-Spektrum des Metoprololprodukts mit der Retentionszeit von 9.1 min.

Das bedeutet, dass der aromatische Ring intakt geblieben ist. Details der Struktur können aus dem UV-Spektrum nicht abgeleitet werden. Für ein Phenol baut es sich zu stark auf, so dass eine Hydroxylierung des Rings nicht wahrscheinlich ist. Klarheit über diese beiden wichtigen Produkte könnte eine HPLC/MS Analyse schaffen.

**Fazit:** Metoprolol lässt sich aufgrund seiner hohen Geschwindigkeitskonstante auch im Abwasser gut abbauen. Das Ozonungsprodukt mit der Retentionszeit von 6,75 min reagiert offensichtlich langsamer als Metoprolol selbst, jedoch kann aus den Daten in Abbildung 6-32 abgeschätzt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante nur ein Viertel der des Metoprolols sein sollte. Damit wird auch dieses Produkt im Abwasser gut abgebaut. Ähnliches kann für das Produkt mit einer Retentionszeit von 9,12 min angenommen werden.

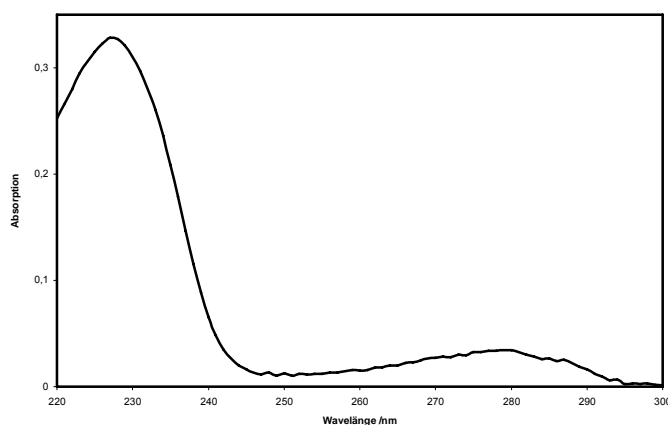
## 6.11 Untersuchungen zu Clofibrinsäure

Clofibrinsäure (siehe Abbildung 6-35) wurde als Lipidhemmer eingesetzt, ist als Medikament aber nicht mehr zugelassen.

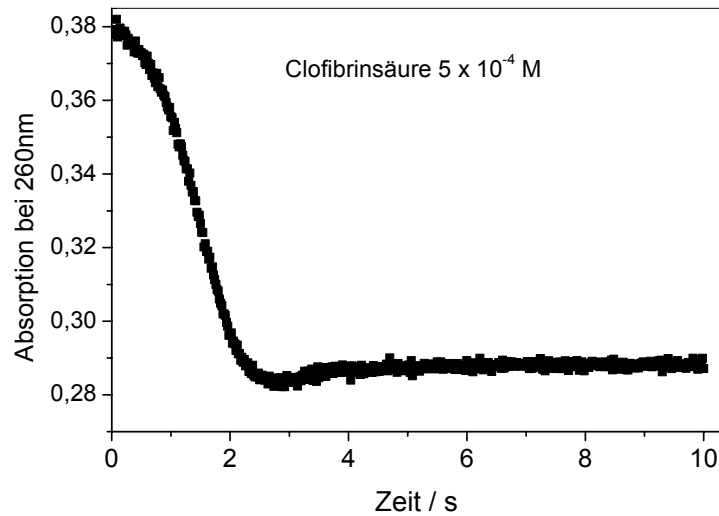


**Abbildung 6-35** Formelmäßige Darstellung von Clofibrinsäure

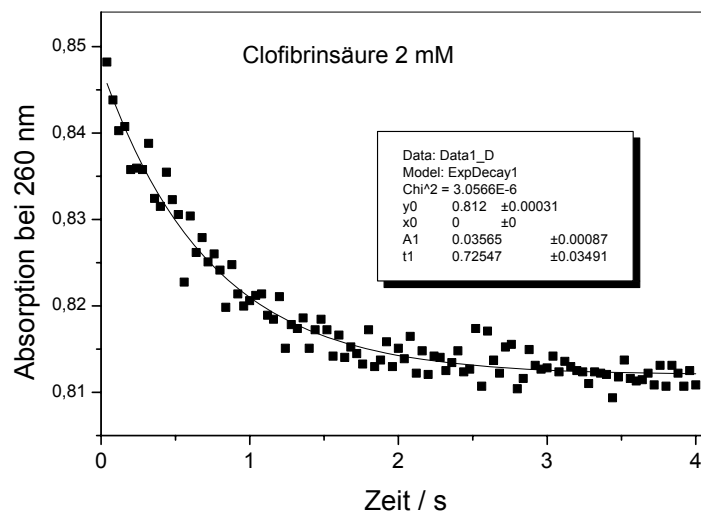
*Abschätzung und Messung der Geschwindigkeitskonstante von Clofibrinsäure mit Ozon.* Die Clofibrinsäure ist ein aromatischer Ether, welcher durch den *para*-ständigen Chlorsubstituenten in seiner Reaktivität gegenüber dem Ozon deaktiviert ist (Faktor 2,7 in der Geschwindigkeitskonstante). Nimmt man für einen typischen aromatischen Ether die Geschwindigkeitskonstante des Anisols ( $k = 290 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), würde man eine Geschwindigkeitskonstante in der Nähe von  $110 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erwarten. Wir haben versucht, die Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe der Stopped-Flow-Methode zu bestimmen. Um diese Messung über eine Kinetik pseudo-erster Ordnung bestimmen zu können, steht uns wegen der merklichen Absorption der Clofibrinsäure bei 260 nm (siehe Abbildung 6-36) nur ein geringes Konzentrationsfenster zur Verfügung, da bei niedrigen Konzentrationen, die Änderungen der UV-Absorption wegen der Bildung eines in diesem Bereich stark absorbierenden Zwischenprodukts (siehe Abbildung 6-37) die Kinetik nicht nach erster Ordnung verläuft. Bei einer Clofibrinsäurekonzentration von 2 mM beobachtet man jedoch eine Abnahme erster Ordnung (Abbildung 6-38).



**Abbildung 6-36** UV-Spektrum der Clofibrinsäure ( $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ )



**Abbildung 6-37** Kinetik der Absorptionsänderung bei 260 nm einer Clofibrinsäurelösung ( $5 \times 10^{-4}$  M) mit einem Unterschuss an Ozon gemessen mit der Stopped-Flow-Methode.

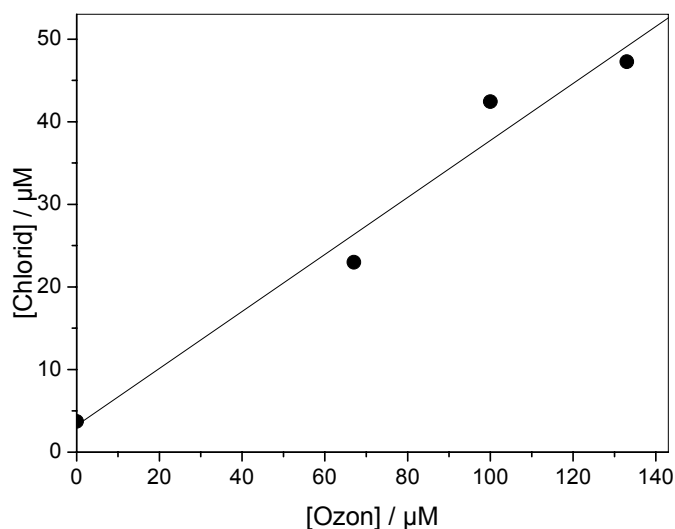


**Abbildung 6-38** Kinetik der Absorptionsänderung bei 260 nm einer Clofibrinsäurelösung ( $2 \times 10^{-3}$  M) mit einem Unterschuss an Ozon gemessen mit der Stopped-Flow-Methode.

Aus diesen Daten resultiert eine Geschwindigkeitskonstante von  $690 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese ist merklich höher als die Abschätzung, und es ist nicht ausgeschlossen, dass eine Verunreinigung in der Größenordnung von 1% und einer Geschwindigkeitskonstante von  $7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  diese unerwartet hohe Geschwindigkeitskonstante vortäuscht. In der Literatur findet sich ein Wert von  $<20 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Hub05]. Dieser niedrige Wert steht

im Widerspruch zu der Tatsache, dass Clofibrinsäure im Abwasser recht gut abgebaut wird. Wir geben daher der Abschätzung ein hohes Gewicht.

**Chloridbildung.** Bei der Ozonung von Clofibrinsäure wird Chlorid in einer Ausbeute von etwa 35% eliminiert (siehe Abbildung 6-39).



**Abbildung 6-39** Chloridbildung bei der Ozonung von Clofibrinsäure

Das ist merklich mehr, als bei den anderen hier untersuchten chlorhaltigen Verbindungen beobachtet wurde. Der Grund hierfür könnte sein, dass der Chlorsubstituent in *para*-Stellung zur Etherfunktion steht. Beim Diclofenac waren die beiden Chlorsubstituenten im nicht-aktivierten Ring und im Triclosan ist der relevante Chlorsubstituent in *meta*-Stellung zur Phenolatgruppe. Das elektrophile Ozon tritt in die *para*- und *ortho*-Stellungen der aktivierenden Substituenten ein.

**Fazit:** Für die Geschwindigkeitskonstante der Clofibrinsäure mit dem Ozon liegen drei Werte mit einer Spannweite von  $<20$  bis  $690 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  vor. Wir nehmen an, dass unsere Abschätzung mit etwa  $100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dem wahren Wert am nächsten kommt. Die Chloridausbeute mit etwa 35% ist hoch, so dass der Abbau zumindest zu einer merklichen Detoxifizierung führen sollte.



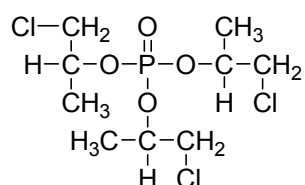
## 6.12 Untersuchungen zu den Estrogenen

Die Untersuchungen zu den Estrogenen konnten entfallen, da eine ausgezeichnete Arbeit zu diesem Thema unterdessen erschienen ist [Hub04]. Diese zeigt, dass die Estrogene, die alle eine Phenolfunktion als ozonreaktive Gruppe haben, rasch abgebaut werden. Dieses war zu erwarten. Interessant ist jedoch, dass sich nach der Ozonung zu geringen Anteilen (ca. 3%) die Estrogene zurückbilden. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass bei der Ozonung der Phenoxylradikale und  $O_2^{\cdot-}$  Radikale gebildet werden. Deren Kombination führt zu (ozonrefraktären) Hydroperoxiden, die unter Sauerstoffeliminierung langsam wieder in das Estrogen übergehen. Der Mechanismus dieser Reaktion war von uns in einer früheren Arbeit an einer Modellverbindung im Detail untersucht worden [dAI00].

**Fazit:** Aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeitskonstante werden die Estrogene auch im Abwasser durch Ozon rasch abgebaut. Der Abbau ist mit einem Verlust ihrer biologischen Aktivität verbunden. Die marginale Rückbildung von 3% ändert nichts an dieser Aussage.

## 6.13 Untersuchungen zu Tris-(1-chloro-2-propyl)-phosphat (TCPP)

TCPP ist ein chlorhaltiger, aliphatischer Phosphorsäureester (siehe Abbildung 6-40), der als Weichmacher mit flammhemmenden und bioziden Eigenschaften z.B. in Kunststoffen, Lacken, Teppichen, Polster- und Bezugstoffen dient.



**Abbildung 6-40** Formelmäßige Darstellung von TCPP

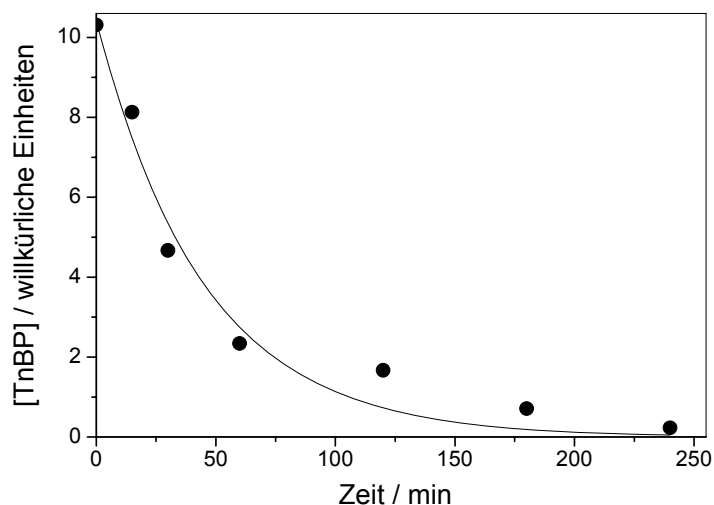
Aufgrund der bekannten Geschwindigkeitskonstanten von Aliphaten mit Ozon [Net88], lässt die chemische Struktur des TCPPs nur eine sehr geringe Reaktivität gegenüber Ozon erwarten, und die Löslichkeit von TCPP in Wasser ist zu gering, um diese geringe Reaktivität gegenüber dem konkurrierenden intrinsischen Ozonzerfall bestimmen zu können. In Kapitel 6.14 werden Daten präsentiert, die zeigen, dass die Abschätzung einer sehr geringen Ozonreaktivität ( $k < 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) richtig ist. Für einen Abbau von Mikroverunreinigungen im Abwasser durch Ozon werden Geschwindigkeitskonstanten von mindestens  $100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  benötigt.

**Fazit:** TCCP sollte im Abwasser durch Ozon nicht oder nur äußerst langsam abgebaut werden. Für den Abbau käme dann im Wesentlichen die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalroute in Frage.

#### 6.14 Untersuchungen zu Tributylphosphat

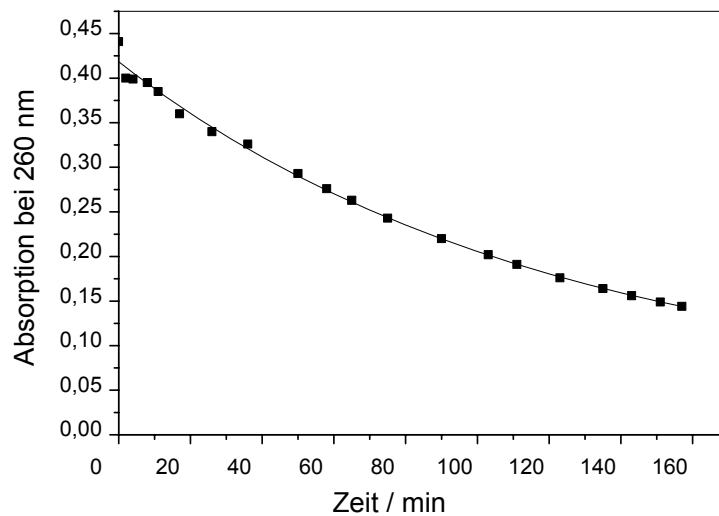
Das Tri-n-butylphosphat (TBT) ist eine rein aliphatische Verbindung und sollte durch Ozon nur sehr langsam abgebaut werden. So reagiert *tert*-Butanol, welches nur über primäre Wasserstoffe (Methylgruppen) verfügt mit einer Geschwindigkeitskonstante von nur  $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Net88] (die OH-Gruppe reagiert nicht mit dem Ozon). Aktivierte sekundäre Wasserstoffe (aktivierte Methylengruppen), wie sie z. B. im Ethanol vorliegen, reagieren mit  $0,45 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Aktivierte tertiäre Wasserstoffe (aktivierte Methylengruppen) reagieren mit  $2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , wie man aus der Geschwindigkeitskonstante des 2-Propanols abschätzen darf. Die Phosphatgruppe gehört nicht zu den Funktionen, die elektrophile Reaktionen fördern [Sch95]. So sind für das TBT neun *nicht*-aktivierte Methylengruppen als Reaktionspartner des Ozons in Betracht zu ziehen. Trotz der großen Zahl an reaktiven Partnern muss die Geschwindigkeitskonstante gering sein. Das zeigen auch unsere Experimente.

Verdünnte wässrige TBP Lösungen in Gegenwart von *tert*-Butanol wurden einer gesättigten Ozonlösung zugesetzt und die Ozonung aufrechterhalten. In zeitlichen Abständen wurde eine Probe gezogen und das Ozon durch Thiosulfat zerstört. Die verbliebene TBP-Menge wurde durch die INFU (Dortmund) bestimmt. Aus den in Abbildung 6-41 gezeigten Daten errechnet man unter der Annahme, dass bei der Ozonung eine Ozonkonzentration von  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  aufrechterhalten wurde, eine Geschwindigkeitskonstante von  $0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



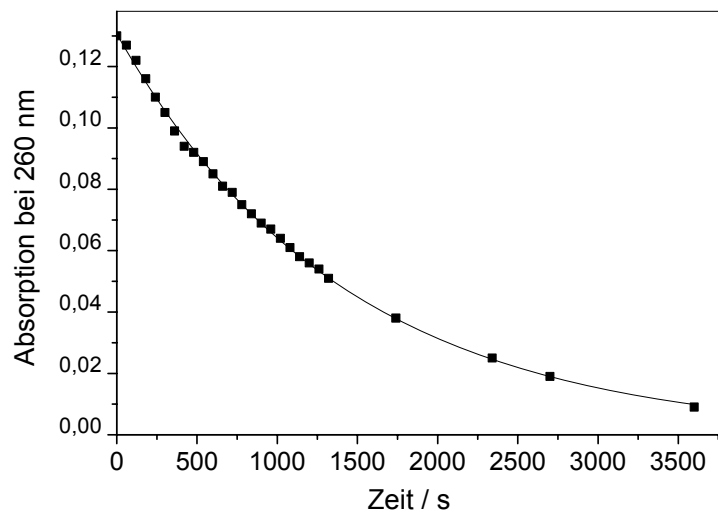
**Abbildung 6-41** Abbau von Tri-n-butylphosphat durch Ozon in wässriger Lösung. Ozonkonzentration etwa  $3 \times 10^{-4}$  M. Die durchgelegte Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung.

In einem anderen Experiment wurde eine praktisch gesättigte Lösung von TBP mit einer sauren Ozonstarklösung versetzt und der Ozonabbau bei 260 nm verfolgt. Unter diesen Bedingungen war die TBP-Konzentration  $5 \times 10^{-4}$  M und die Ozonkonzentration  $1,2 \times 10^{-4}$  M, so dass das TBP im Überschuss vorlag. Aus den Daten, die in Abbildung 6-42 gezeigt sind, errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $3,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser beinhaltet auch noch die intrinsische Ozonzehrung unter diesen experimentellen Bedingungen und muss als obere Grenze der echten Geschwindigkeitskonstante angesehen werden.

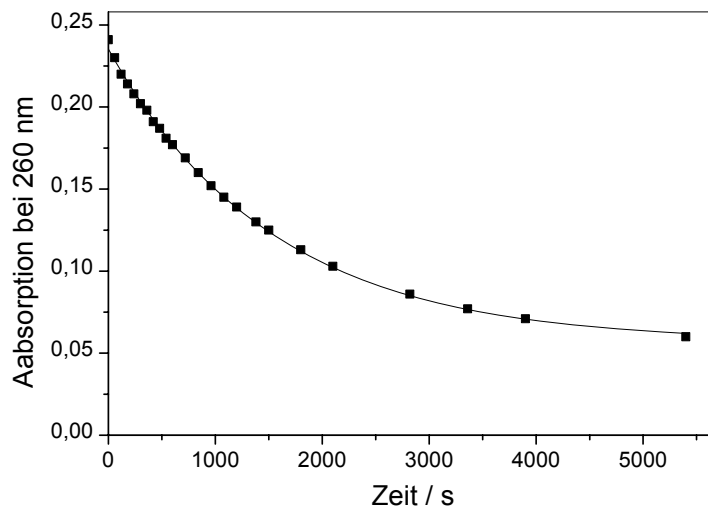


**Abbildung 6-42** Ozonzehrung einer TBP-Lösung pH 2 ( $5 \times 10^{-4}$  M). Die durchgelegte Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung.

Um die oben erhaltenen Daten zu erhärten, wurden weitere Experimente mit dem sehr viel besser wasserlöslichen Triethylphosphat gemacht. In Abbildung 6-43 und Abbildung 6-44 ist die Ozonzehrung zweier Triethylphosphatlösungen (0.006 M und 0.05 M) dargestellt.



**Abbildung 6-43** Ozonzehrung einer Triethylphosphat Lösung pH 2 ( $6,6 \times 10^{-3}$  M). Die durchgelegte Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung.



**Abbildung 6-44** Ozonzehrung einer Triethylphosphat-Lösung (0,05 M) pH 2. Die durchgelegte Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung.

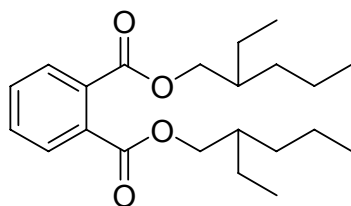
Obwohl in den Experimenten der Abbildung 6-44 die Triethylphosphatkonzentration eine Größenordnung höher war als in denen der Abbildung 6-43, wurde eine identische Ozonzehrungsrate beobachtet. Das bedeutet, dass wir es hier nur mit der intrinsischen Ozonzehrung und nicht mit einer Reaktion des Ozons mit dem

Triethylphosphat zu tun haben. Aus den Daten der höheren Triethylphosphatkonzentration errechnet man, dass die Geschwindigkeitskonstante dieses Phosphats mit dem Ozon sehr viel geringer als  $0.013 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sein muss.

Die hier berichteten Geschwindigkeitskonstanten sind zu niedrig, als dass der Abbau von TBP und anderer Phosphate (s. Kapitel 6.13) durch die direkte Einwirkung von Ozon im Abwasser eine Rolle spielen könnte. Da diese Verbindungen jedoch eine hohe Geschwindigkeitskonstante gegenüber  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen haben, kann im Abwasser ihre Konzentration über die  $\cdot\text{OH}$ -Route dennoch etwas reduziert werden. Das gilt insbesondere für das TBP, für welches eine  $\cdot\text{OH}$ -Radikal Geschwindigkeitskonstante von  $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berichtet wurde [Bux88].

### 6.15 Untersuchungen zum Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) (siehe Abbildung 6-45) dient als Weichmacher für viele Produkte, deren Basis technische Polymere sind. Im PVC kann der DEHP Anteil bis zu 50% betragen.



**Abbildung 6-45** Formelmäßige Darstellung von DEHP

*Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante von DEHP mit Ozon.* In Kapitel 6.2 haben wir einen Weg dargestellt, wie mit Hilfe von Substituentenparametern die Geschwindigkeitskonstante relativ genau abgeschätzt werden kann. Die Esterfunktion ist mit  $\sigma_p^+$  Wert von 0.489 stark elektronenziehend [Gor72]. Da hier zwei Esterfunktionen auf den Benzolring einwirken, wird dessen Reaktivität gegenüber Ozon stark erniedrigt. Mit  $k_0 = 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $\rho = -2.6$  errechnet man gemäß der Formel  $k/k_0 = \rho \times \sigma_p^+$  eine Geschwindigkeitskonstante für das DEHP von nur  $k = 6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Auch die Alkylgruppen können zur Ozonreaktivität nur wenig beitragen, wie aus den bekannten Geschwindigkeitskonstanten aliphatischer Verbindungen und unseren eigenen Messungen zum Tributylphosphat (Kapitel 6.14) folgt. Damit ist die Reaktivität des DEHP gegenüber Ozon so gering, dass ein Abbau im Abwasser durch Ozon nicht in Betracht gezogen werden kann. Ein (partieller) Abbau durch die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalroute ist jedoch möglich, da die Geschwindigkeitskonstante des DEHPs mit den  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen hoch sein sollte (in der Nähe von  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

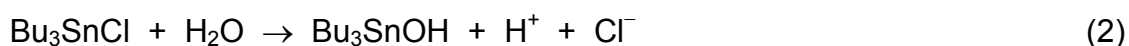
Die geplanten Abbauxperimente konnten wegen der extrem geringen Löslichkeit des DEHPs in Wasser nicht durchgeführt werden. Deren Ergebnisse wären jedoch für das Projekt nicht relevant gewesen, da die Ozonreaktion mit dem DEHP im Abwasser nicht stattfindet.

**Fazit:** Wegen seiner geringen Geschwindigkeitskonstante kann DEHP durch einen direkten Angriff von Ozon im Abwasser nicht abgebaut werden. Ein Abbau über die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalroute ist denkbar.

## 6.16 Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen

Tributylzinn (TBT) wurde und wird zum Teil noch als Fungizid als Holzschutzmittel, in der Textilindustrie und zur Stabilisierung von Anstrichen genutzt. Seit 1993 ist seine Verwendung als Zusatzstoff in der Textilindustrie nicht mehr zugelassen, und seine Anwendung als Antifoulingmittel stark begrenzt. In anderen Ländern, z. B. in China, gibt es eine derartige Gesetzgebung derzeit (noch) nicht [Gao06]. Mit Ausnahme von in Tetrachlorkohlenstoff bestimmten Geschwindigkeitskonstanten [Tar93] ist über die Ozonolyse des TBTs und anderer zinnorganischer Verbindungen nichts bekannt.

In wässriger Lösung liegt TBT-Cl weitgehend dissoziiert vor [Reaktion (1)] [Jan63], wobei es praktisch nicht hydrolysiert [Reaktion (2)]. Bei einer Hydrolyse müsste der pH sinken.



Da beim TBT-Cl dieser selbst bei 1 mM nur gering sinkt, muss hier die Hydrolyse < 5% betragen (Tabelle 6-4). Der pH blieb über mehrere Wochen stabil, so dass auch keine langsame Hydrolyse (z. B. unter Aggregation) zu beobachten war.

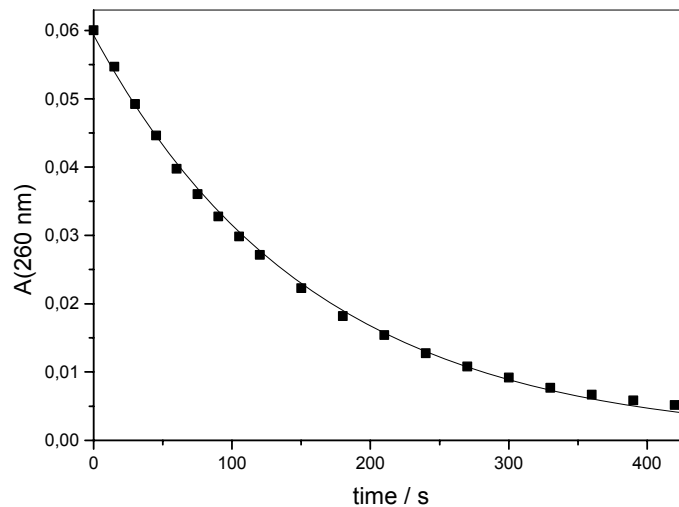
**Tabelle 6-4** Hydrolyse von Tributylzinnchlorid, Dibutylzinndichlorid und Monobutylzinntrichlorid über pH-Änderungen abgeschätzt.

Butylzinnverbindung	Konzentration	pH	[H <sup>+</sup> ] / M	Hydrolysegrad
Tributylzinnchlorid	1 × 10 <sup>-4</sup> M	5.14	0.72 × 10 <sup>-5</sup>	7%
	1 × 10 <sup>-3</sup> M	4.47	3.4 × 10 <sup>-5</sup>	3.4%
Dibutylzinnchlorid	1 × 10 <sup>-4</sup> M	3.9	1.26 × 10 <sup>-4</sup>	63%
	1 × 10 <sup>-3</sup> M	3.01	0.98 × 10 <sup>-4</sup>	49%
Monobutyltinnchlorid	1 × 10 <sup>-5</sup> M	4.39	4.07 × 10 <sup>-5</sup>	135%
	1 × 10 <sup>-4</sup> M	3.34	4.57 × 10 <sup>-4</sup>	152%
	1 × 10 <sup>-3</sup> M	2.65	2.24 × 10 <sup>-3</sup>	75%

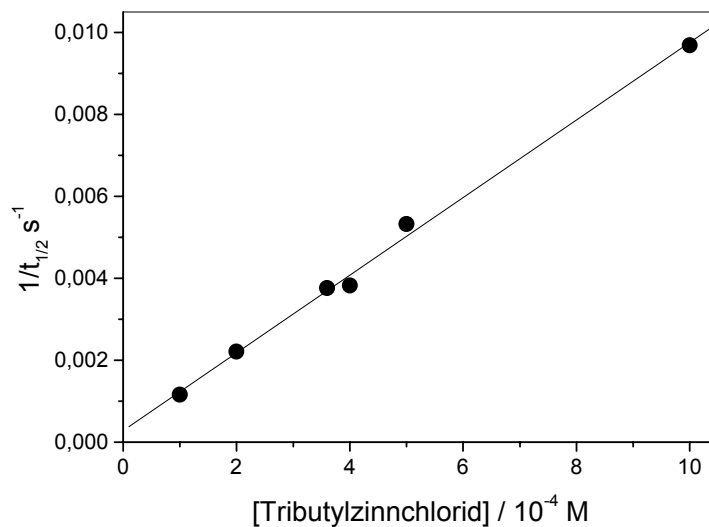
Im Gegensatz hierzu hydrolysiert DBT-Cl<sub>2</sub> merklich (50–60%), und MTB-Cl<sub>3</sub> ist praktisch völlig hydrolysiert (Tabelle 6-4). Kationen mit einer höheren Ladungszahl hydrolysieren häufig leichter als die entsprechenden Kationen mit niedrigerer Ladungszahl (z. B. Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oder Cu<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> [Ula00]).

*Die Geschwindigkeitskonstante von Ozon mit TBT-Cl in wässriger Lösung.* In wässriger Lösung sind 1 mM TBT-Cl über Wochen stabil. Bei pH 3 wird die Selbstersetzung des Ozons schon so langsam, dass sein intrinsischer Zerfall gering gegenüber der Reaktion mit dem TBT ist. Unter diesen Bedingungen zerfällt das Ozon nach einer Kinetik erster Ordnung. Ein Beispiel ist in Abbildung 6-46 gezeigt. Bei einer Auftragung von  $1/t_{1/2}$  gegen die TBT-Konzentration erhält man eine Gerade (siehe Abbildung 6-47), aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante von TBT mit dem Ozon erhalten wird. Der sehr geringe Achsenabschnitt spiegelt den intrinsischen Ozonzerfall wider.





**Abbildung 6-46** Ozonabbau, gemessen bei 260 nm, einer wässrigen Lösung von TBT-Cl (1 mM) bei pH 3. Die durch die Messwerte gelegte Kurve ist eine Anpassung gemäß einer Kinetik erster Ordnung.

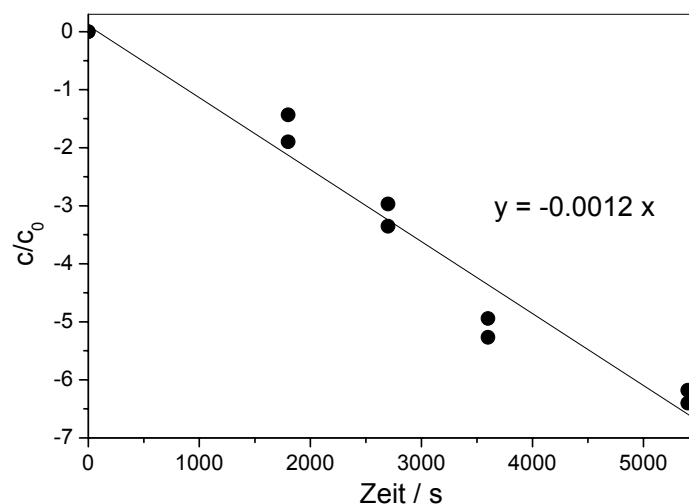


**Abbildung 6-47** Reaktion von Ozon mit TBT-Cl in wässriger Lösung bei pH 3. Der Kehrwert der ersten Halbwertszeit des Ozonzerfalls, gemessen bei 260 nm, ist gegen die TBT-Cl Konzentration aufgetragen. Die Gerade ist eine lineare Anpassung durch die Daten.

Aus diesen Daten wird für das durch Wasser solvatisierte TBT-Kation ein Wert von  $7.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert liegt in dem Bereich, in dem die Geschwindigkeitskonstanten einer Reihe von TBT-Verbindungen, die in Tetrachlorkohlenstoff be-

stimmt wurden (TBT-Cl  $0.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; TBT-NO<sub>3</sub>:  $2.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (TBT)<sub>2</sub>O:  $10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , TBT-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:  $15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [Tar93].

In weiteren Experimenten wurde der Abbau von (TBT)<sub>2</sub>O durch Ozon bei pH 7 bestimmt. Da die Löslichkeit von (TBT)<sub>2</sub>O in Wasser sehr gering ist, wurde es in *tert*-Butanol gelöst und diese Lösung dem Ozonwasser zugesetzt. Durch das *tert*-Butanol wird zudem ein Beitrag von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen zum Abbau des (TBT)<sub>2</sub>O unterdrückt. Die Ozonkonzentration wurde durch eine kontinuierliche Begasung aufrechterhalten. In gewissen Zeitabständen wurden Proben gezogen und das verbliebene Ozon durch Thiosulfat zerstört. Die TBT-Konzentrationen wurden in Duisburg, und da dort noch keine Erfahrung in der TBT Analytik vorlag, auch von einem zertifizierten Labor (GALAP, Hamburg) bestimmt. Die beiden Datensätze stimmen sehr gut überein. In Abbildung 6-48 sind sie gemäß einer Kinetik erster Ordnung als  $\log(c/c_0)$  gegen die Reaktionszeit aufgetragen.



**Abbildung 6-48** Abbau von (TBT)<sub>2</sub>O durch Ozon in wässriger Lösung bei pH 7 in Gegenwart von *tert*-Butanol, welches einen Beitrag von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen unterdrückt. Auftragung von  $\ln([\text{TBT}]/[\text{TBT}]_0)$  gegen die Zeit. Die Gerade ist eine lineare Anpassung durch die Daten.

Mit einer Ozonkonzentration von  $(2-3) \times 10^{-4} \text{ M}$ , die unter diesen Bedingungen typischerweise herrschen, folgt aus diesen Daten eine Geschwindigkeitskonstante von  $(4-6) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist in der Nähe des Wertes für das TBT-Kation, welcher oben zu  $7.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt wurde.

Entsprechende Experimente wie die in Abbildung 6-48 gezeigten wurden auch für das DBT-Cl<sub>2</sub> durchgeführt. Die Halbwertszeit für das DBT war eine Stunde. Damit ist

seine Geschwindigkeitskonstante mit dem Ozon eine Größenordnung geringer ( $k = 0.5\text{--}0.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) als die des TBT. In Tetrachlorkohlenstoff reagieren die DBT-Verbindungen ebenfalls eine Größenordnung langsamer und die MTB-Verbindungen sind nochmals um eine Größenordnung weniger reaktiv.

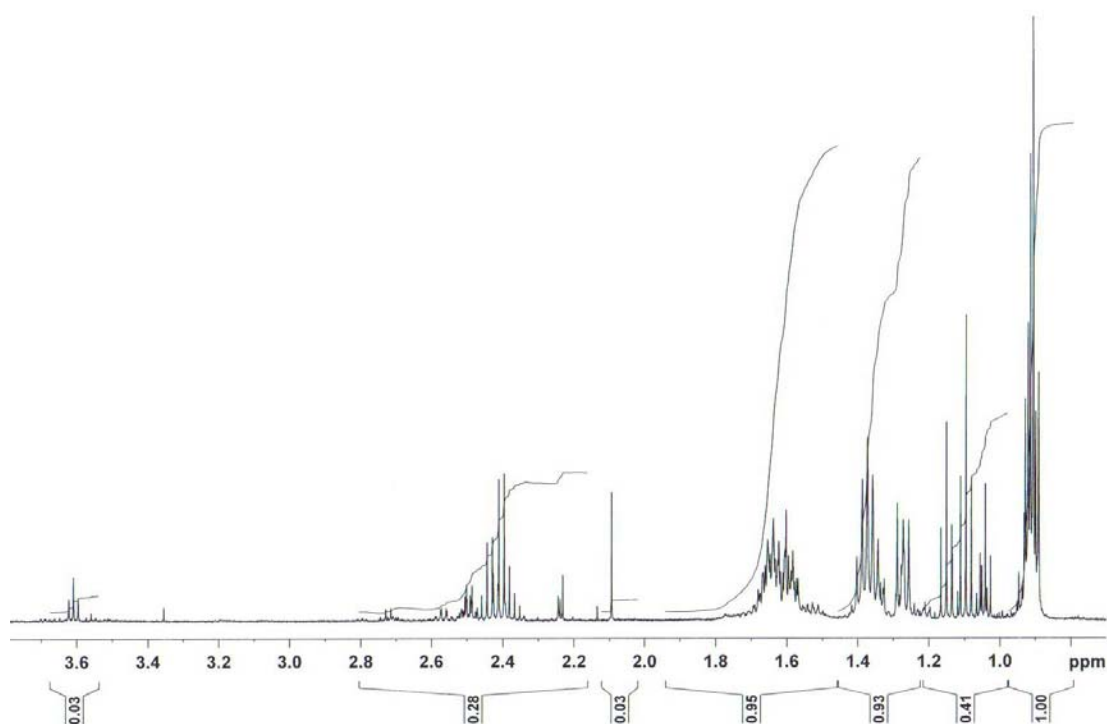
Daraus folgt, dass das DBT, welches sich bei der Ozonolyse des TBT bildet, bei moderaten TBT-Umsätzen noch nicht merklich abgebaut wird. Das ist von Bedeutung bei der Analyse der  $^1\text{H}$  NMR Spektren, über die jetzt berichtet wird.

*Produkte der Reaktion von TBT mit Ozon.* Über die Produkte der Reaktion von Ozon mit TBT finden sich in der Literatur noch keine Angaben, wenngleich in der Untersuchung von [Tar93] angenommen wird, dass sich das Ozon in die Sn-C Bindung einschleibt und DBT das resultierende Produkt sein sollte. In der Tat wird DBT als Hauptprodukt gefunden, aber es ist keinesfalls das einzige Produkt. Hinweise hierfür lieferten die kinetischen Untersuchungen zum Abbau von  $(\text{TBT})_2\text{O}$ , bei dem beobachtet wurde, dass DBT zwar in hohen Ausbeuten entstand, aber diese keineswegs dem Abbau des TBTs entsprachen. Sehr viel detailliertere Hinweise lieferten die NMR-Untersuchungen. Die Methylsignale der drei Butylderivate des Zinns sind so eindeutig von einander getrennt (siehe Tabelle 6-5), dass auf ihnen basierend eine Quantifizierung vorgenommen werden kann.

**Tabelle 6-5**  $^1\text{H}$  NMR Spektren ( $\delta$  in ppm) von TBT-Cl, DBT-Cl<sub>2</sub> und MTB-Cl<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O. Für ähnliche Werte in DMSO-d<sub>6</sub> siehe [Zha04]

Zinnverbindung	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	$\delta\text{-CH}_3$
TBT-Cl	1.272	1.638	1.365	0.9100
DBT-Cl <sub>2</sub>	~1.62	~1.62	1.37	0.9036
MTB-Cl <sub>3</sub>	~1.61	~1.55	1.287	0.810

In Abbildung 6-49 ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 1 mM TBT-Cl, welches für 10 min in D<sub>2</sub>O ozonisiert worden war, gezeigt.



**Abbildung 6-49** <sup>1</sup>H NMR Spektrum einer ozonisierten TBT-Cl Lösung in D<sub>2</sub>O

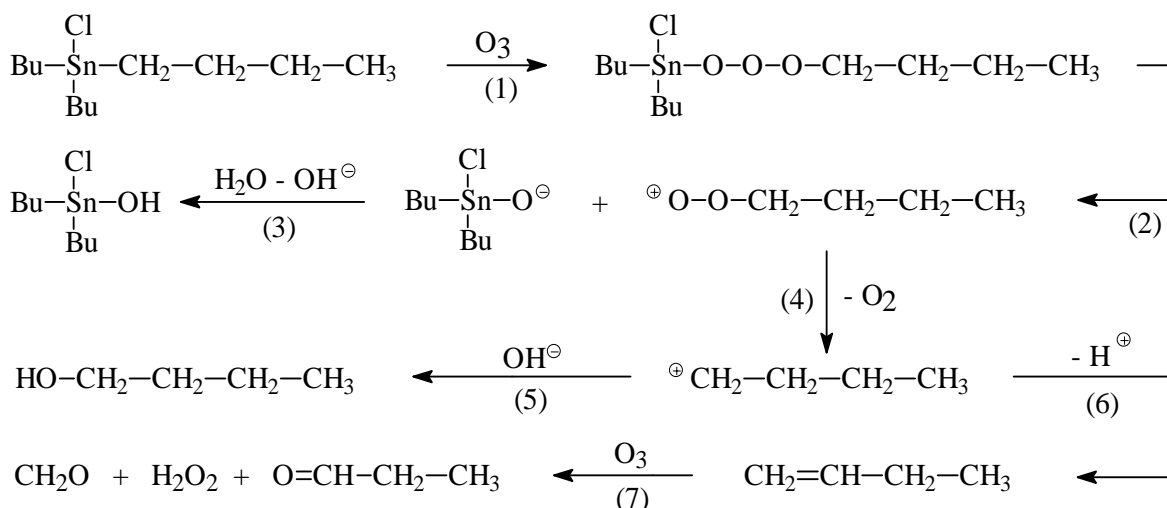
Aus dem abgebildeten <sup>1</sup>H NMR-Spektrum konnte die Auswertung nach Tabelle 6-6 erarbeitet werden. Man erkennt, dass der Umsatz moderat war, d. h., dass noch größere Mengen an TBT vorhanden sind. Des Weiteren wurde DBT in hohen Ausbeuten gebildet. Unter diesen Bedingungen wurde MBT noch nicht gebildet. Das Bona-fide-Produkt n-Butanol (s. unten) ist nicht zu beobachten (Vergleichsmaterial lag vor). n-Butanal, welches als weiteres Produkt in Frage kommen könnte (s. unten), wurde als freie Verbindung auch nicht beobachtet, zumindest nicht in hohen Ausbeuten. Diese Verbindung liegt in D<sub>2</sub>O sowohl als Aldehyd (C1-H bei 9.65 ppm) als auch als geminales Hydrat (5.04 ppm) im Verhältnis von 1:1,2 vor. Die hier auftretenden Signale sind zu schwach um von größerer Bedeutung sein zu können. Dagegen finden sich eine Reihe gut separierter Methylsignale, die von Verbindungen stammen müssen, die noch weitgehend unbekannt sind.

**Tabelle 6-6** Intensitäten der Methylsignale einer ozonisierten TBT-Cl Lösung in D<sub>2</sub>O

Methylsignal / ppm	Zuordnung	Relative Intensität	Intensität in % der Summe
0,9055	DBT	100	36,0
0,9137	TBT	77	27,5
1,0415		21	7,5
1,0962		49	17,5
1,1507		32	11,5

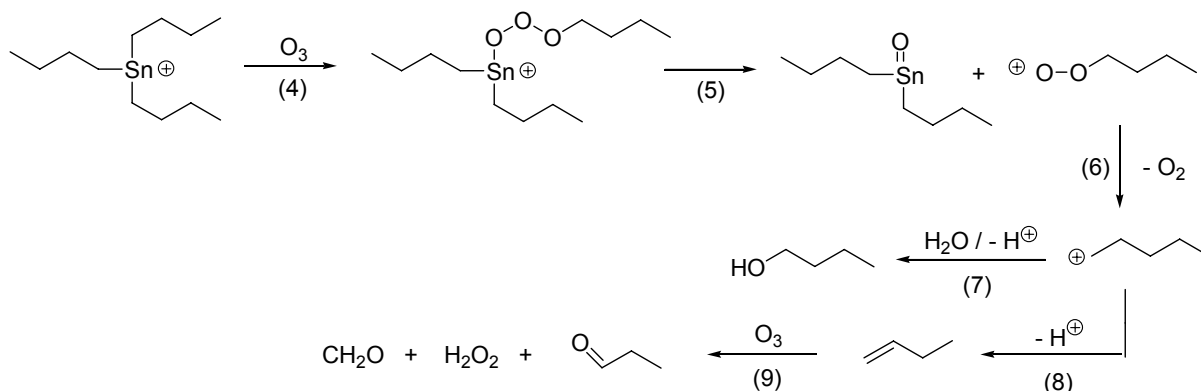
Es darf angenommen werden, dass die Methylgruppe nicht oxidiert wird. Damit kann man auf den Methylgruppen basierend eine Materialbilanz erstellen. Neben dem zugeordneten DBT muss noch eine äquivalente Menge an Methylsignalen entstehen, nach den oben gezeigten Daten sind das die Hälfte von 36%, d. h. 18%. Das könnte durch die Verbindung mit Methylprotonen bei 1,0962 abgedeckt werden oder auch durch die Summe der Verbindungen mit Methylprotonen bei 1,0415 und 1,1507. Damit verbleiben etwa 19% der gesamten Methylgruppen nicht zugeordnet. Mit DBT + Gegenstücke = 54% und verbliebenem TBT = 27,5% sowie 19,5% nicht zugeordneten Methylprotonen folgt, dass die DBT Ausbeute in der Nähe von 75% liegt. Das stimmt in etwa mit dem überein, was man aus dem DBT-Aufbau der kinetischen (TBT)<sub>2</sub>O-Abnahmemessungen abschätzen würde.

Es wurde oben erwähnt, dass keine Hinweise für n-Butanol und n-Butanal vorliegen. Wir haben uns daher die Frage gestellt, ob H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, n-Butanal und TBT zu einer Verbindung zusammentreten können, die zu den noch nicht erklärten Methylsignalen bei 1,09 und 1,15 ppm führen. Zumischung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu n-Butanal führt zu keinem neuen Methylsignal, wohl aber zu einem C1-H-Signal bei 5,15 ppm, das dem  $\alpha$ -Hydroperoxybutanol zugeordnet werden kann (Reaktion des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit der Aldehydfunktion analog zur Hydratisierung). Setzt man dieser Probe auch noch TBT zu, so erscheint das noch nicht zugeordnete Methylsignal bei 1,09 ppm.



Quantenchemische Berechnungen haben bisher noch keinen Hinweis für die Struktur dieser Verbindung geliefert, und weitere Experimente möglicherweise mit weiteren quantenchemischen Rechnungen müssen folgen, um hier eine endgültige Klarheit zu erhalten.

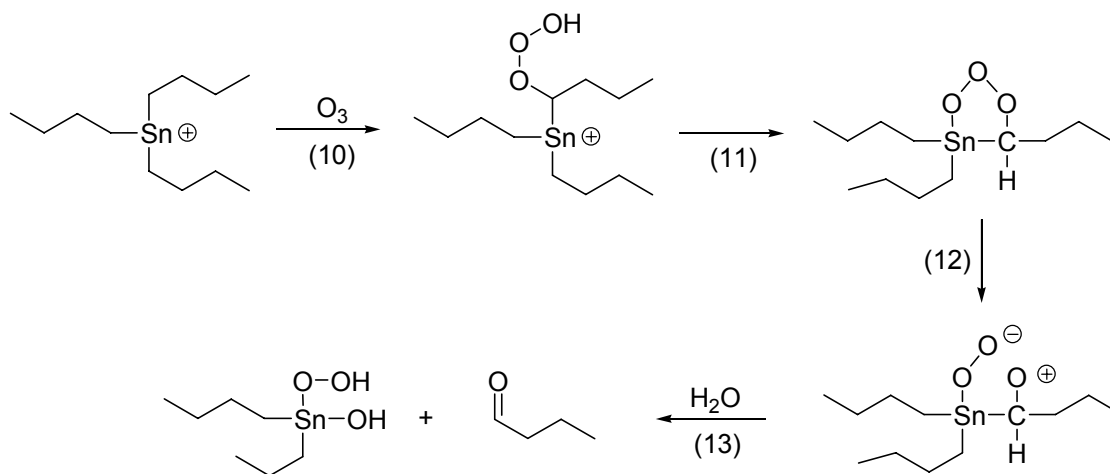
*Mechanistische Überlegungen.* Die Geschwindigkeitskonstante des TBT mit Ozon ist überraschend hoch, wenn man bedenkt, dass das Ozon mit einer gesättigten Verbindung reagiert. Ein Vergleich mit dem Tributylphosphat bietet sich an, und es war in Kapitel 6.14 gezeigt worden, dass die Geschwindigkeitskonstante dieser Verbindung mindestens eine Größenordnung geringer ist. Zwei Alternativen bieten sich an, diese erhöhte Geschwindigkeitskonstante zu deuten. Von [Ale71], [Tar93] war vorgeschlagen worden, dass das Ozon in die Sn-C-Bindung einschleibt. Die daraus resultierende mögliche Reaktionsfolge ist in den Reaktionen (4)-(9) dargestellt.



Bei dem Einschub in die Sn-C-Bindung bildet sich ein (instabiles) Trioxid [Reaktion (4)], welches heterolytisch unter der Bildung von DBT und einem Peroxokation zerfallen könnte [Reaktion (5)]. Diese gleichfalls instabile Verbindung sollte O<sub>2</sub> verlieren

und in ein Butylkation übergehen [Reaktion (6)], welches entweder mit Wasser zu n-Butanol reagiert [Reaktion (7)] oder ein Proton verliert [Reaktion (8)]. Das in dieser Reaktion gebildete Buten ist gegenüber Ozon überaus reaktiv und sollte zu Formaldehyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Propanal umgesetzt werden [Reaktion (9)]. Oben wurde schon erwähnt, dass n-Butanol nicht unter den Produkten ist, und wenn Formaldehyd und Propanal als freie Aldehyde gebildet werden, dann muss ihre Konzentration so gering sein, dass sie hier nicht zu Buche schlägt.

Alternativ hierzu kann man annehmen, dass das Sn den Einschub in die  $\alpha$ -C-H-Bindung erleichtert. Dieses wäre in Analogie zur Ozonreaktion mit Alkoholen [Ple98], [Ple00], jedoch könnten die nachfolgenden Reaktionen wegen der möglichen Interaktion des gebildeten Hydrotrioxids mit dem Zinn unterschiedlich sein. Ein Vorschlag findet sich in den Reaktionen (10)-(13).



Die in Reaktion (13) gebildeten Verbindungen enthalten die Komponenten,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und n-Butanal, die bei Zumischung von TBT zu dem Produkt mit Methylprotonen bei 1.09 ppm führen. Aus einer Einschubreaktion in die Sn-C-Bindung konnten wir kein n-Butanal erhalten. Das könnte ein erster Hinweis sein, dass auch bei den Zinnverbindungen das Ozon in die C-H-Bindung einschleibt. Dieser Aspekt konnte in dem zur Verfügung stehenden Zeitraum noch nicht geklärt werden.

**Bedeutung der Ergebnisse für eine Eliminierung zinnorganischer Verbindung im Abwasser durch Ozon.** Die hier bestimmte Geschwindigkeitskonstante für das TBT ist um etwa eine Größenordnung zu gering, als dass es bei einer Ozonung durch eine direkte Reaktion mit dem Ozon eliminiert werden könnte. Eine noch geringere Reaktivität zeigen DBT und MTB. Inwieweit eine gesteigerte  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung hier eine bessere Situation schaffen kann, müsste geprüft werden. Durch den erläuterten Abbau von TBT zur Verbindung mit geringerer Butylgruppenanzahl erfolgt auf Grund

der verminderten toxikologischen Relevanz der entstehenden Produkte eine deutliche Senkung des Umweltrisikos durch die Ozonung.

### 6.17 Zusammenfassung der Kinetikkonstanten $k(\text{O}_3)$ und $k(\text{OH})$ für alle relevanten Spurenschadstoffe

Für eine Beurteilung der Reaktivität eines Wasserinhaltsstoffes mit Ozon bedarf es der genauen Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Aus diesem Grund sollen hier für die relevanten Spurenstoffe alle bekannten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst werden (siehe Tabelle 6-7). In Kapitel 8.6 wird dann mit Hilfe dieser Konstanten, das Oxidationsverhalten von Spurenstoffen in der Abwassermatrix von Klarwasserabläufen konventioneller Kläranlagen charakterisiert.

**Tabelle 6-7** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für relevante Spurenstoffe

Parameter	$k(\text{O}_3)$ [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	$k(\text{OH}) \times 10^9$ [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	Quelle
Carbamazepin	$3 \times 10^{5b}$	$8,8 \pm 1,2^c$	[Hub03]
Diclofenac	$\sim 1 \times 10^{6b}$	$7,5 \pm 1,5^c$	[Hub03]
Metoprolol	2700	$5^d$	[dieser Bericht]
Bezafibrat	$590 \pm 50^b$	$7,4 \pm 1,2^c$	[Hub03]
Diazepam	$0,75 \pm 0,15^b$	$7,2 \pm 1,0^c$	[Hub03]
Sulfamethaxazol	$\sim 2,5 \times 10^{6b}$	$5,5 \pm 0,7^c$	[Hub03]
Clarithromycin	$1 \times 10^{4b}$	-	[dieser Bericht]
Roxithromycin	$\sim 7 \times 10^{4b}$	-	[Hub03]
Clofibrinsäure	$< 20^b$	$4,7 \pm 0,3^c$	[Hub05]
Ibuprofen	$9,6 \pm 1,0^b$	$7,4 \pm 1,2^c$	[Hub03]
Naproxen	$\sim 2 \times 10^{5b}$	$9,6 \pm 0,5^c$	[Hub05]
Iopromid	$< 0,8^b$	$3,3 \pm 0,6^c$	[Hub03]
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	$\sim 3 \times 10^{6b}$	$9,8 \pm 1,2^c$	[Hub03]
Galaxolid	$136 \pm 6^a$	$5^d$	[dieser Bericht] [Noe06]
Tonalid	$8 \pm 0,9^a$	$5^d$	[dieser Bericht] [Noe06]
Triclosan	$> 1 \times 10^6$	-	[dieser Bericht]
Atrazin	$6^b$	$3,0^b$	[Ace00]
Nonylphenol	$1 \times 10^{6b}$		[Hub03]
Bisphenol A	$1,4 \times 10^{6b}$	$1,6^b$	[Lee03]
T CPP	$< 1$		[dieser Bericht]
TBP	$\sim 0,013$	$1 \times 10^{10}$	[dieser Bericht], [Bux88]



DEHP	$6 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^9$	[dieser Bericht]
TBT	$\sim 5 \pm 1$	-	[dieser Bericht]
DBT	$\sim 0,5 \pm 0,1$	-	[dieser Bericht]
MBT	$\sim 0,06$	-	[dieser Bericht]

<sup>a</sup> pH=2, T=20°C; <sup>b</sup> pH=7, T=20°C; <sup>c</sup> pH=7, T=25°C ; <sup>d</sup> abgeschätzt

## **7 Einfluss von Ozon auf die Abwassermatrix (DOC)**

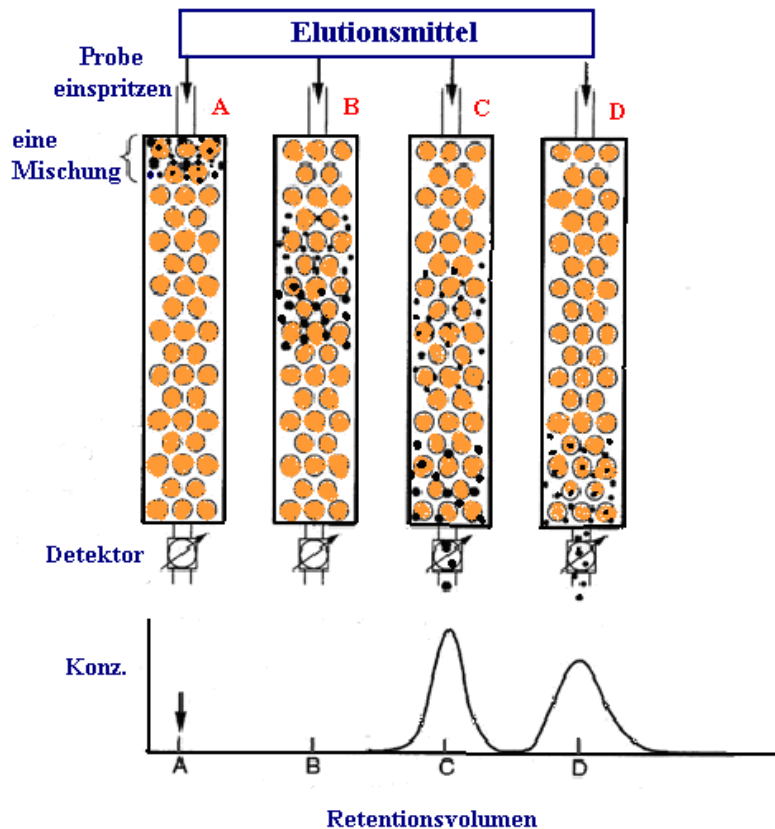
### **7.1 Charakterisierung der Abwassermatrix mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)**

#### **7.1.1 Vorbemerkungen zur Abwassermatrix**

Die biologische Behandlung kommunaler Abwässer in der Kläranlage führt zu einem weitgehenden Abbau der organischen Wasserinhaltsstoffe. Im geklärten Abwasser verbleibt jedoch ein Rest organischer Stoffe in Lösung, die sich dem biologischen Abbau entziehen und als biorefraktär bezeichnet werden. Diese Reststoffe sind durch einen niedrigen BSB<sub>5</sub>-Wert charakterisiert und ihr Gehalt wird häufig durch die Größe des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) angegeben. Es ist bekannt, dass es sich bei den gelösten Reststoffen vorwiegend um hochmolekulares Material handelt, das von den Bakterien der biologischen Reinigungsstufe schwierig abzubauen ist. Da zu erwarten ist, dass diese gelösten Reststoffe eine Ozonierung zur Entfernung gefährlicher niedrigmolekularer Verbindungen beeinflussen werden oder Reaktionen mit dem Ozon eingehen könnten, sollten die Inhaltsstoffe des geklärten Abwassers genauer charakterisiert und ihre Reaktion mit Ozon verfolgt werden. Dabei werden gegenüber den Versuchen zur Elimination von Spurenstoffen erhöhte Ozonkonzentrationen eingesetzt, um deutliche Effekte auf die höher konzentrierte Abwassermatrix zu erzielen.

#### **7.1.2 Einsatz der Gelpermeations-Chromatographie zur Charakterisierung der Reststoffe im Abwasser**

Als geeignete Methode zur Charakterisierung des Abwassers auf seine Inhaltsstoffe wurde die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) gewählt. Die GPC wird auch als Gel- oder Ausschluß-Chromatographie bezeichnet (im Englischen: Size Exclusion Chromatography, SEC) und ist im Sinne der Definition kein chromatographisches Verfahren. Die stationäre Phase besteht aus einem Polymer mit Gelstruktur, das aufgrund seiner Porenstruktur eine Auftrennung gelöster Stoffe aus der mobilen Phase nach ihrer Molekülgröße ermöglicht.



- B = Trennung nach Größe
- C = große Moleküle werden eluiert
- D = kleine Moleküle werden eluiert

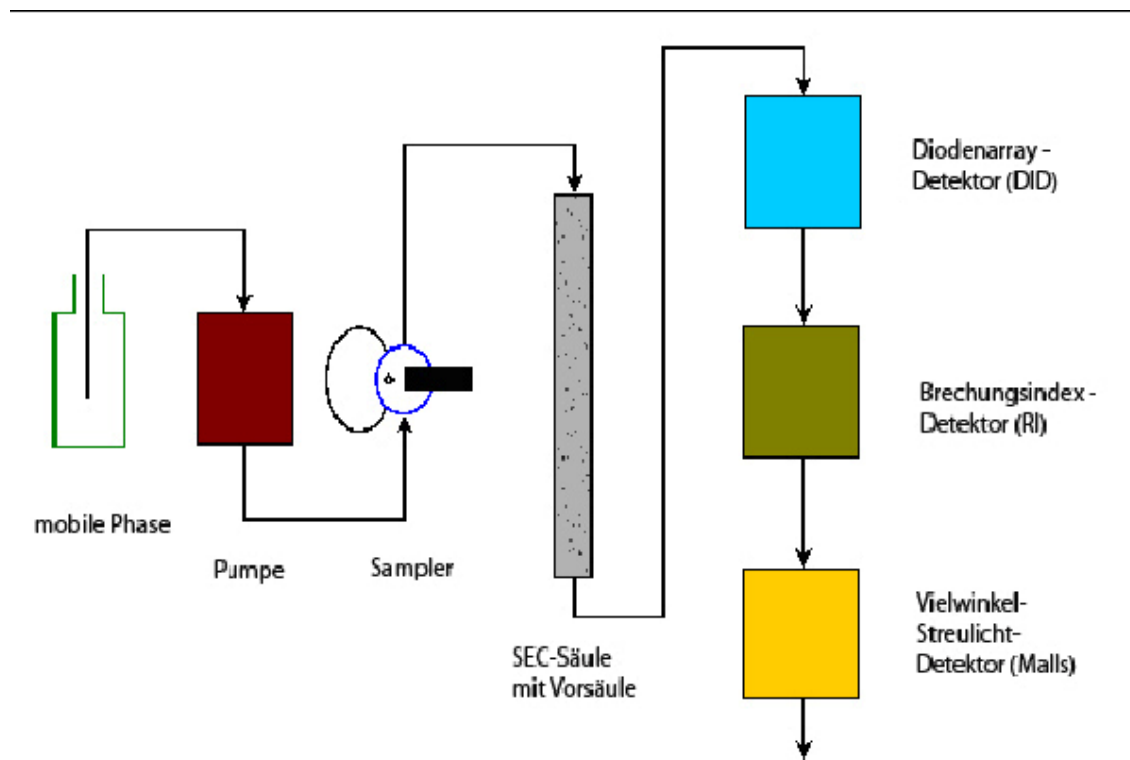
**Abbildung 7-1** Schematische Darstellung des Trennprinzips der GPC

Größere Moleküle können schlechter in die Poren des Gels eindringen und werden früher eluiert während kleinere Moleküle in der Gelstruktur länger zurückgehalten werden und damit später eluiert werden (s. Abbildung 7-1). Die Trennung erfolgt also vorwiegend aufgrund sterischer Effekte, die Abfolge der Elution ist aber nicht nur von der Molekülgröße der Verbindungen abhängig sondern auch von der Molekülform, vom chemischen Charakter und vom pH-Wert des Elutionsmittels. Neben dem erwünschten Siebeffekt der stationären Phase haben andere Wechselwirkungen mit den gelösten Stoffen ebenfalls einen Einfluß auf die Retentionszeit bzw. auf das Elutionsverhalten, z.B. Adsorptionsvorgänge.

Eine Bestimmung der molaren Masse aus dem Retentionsverhalten (Retentionsvolumen  $V_e$ ) der GPC ist bei Kenntnis der gelösten Stoffe durch Kalibration mit Stan-

dards bekannter molarer Masse möglich. Bei gelösten Stoffen unbekannter Struktur ist das nicht möglich. Wie aber später gezeigt wird, ist durch die Kombination verschiedener Detektoren zur Erfassung eluierter Stoffe eine Bestimmung der molaren Masse eluierter Stoffe näherungsweise möglich.

### 7.1.3 Aufbau des Systems zur GPC und Versuchsbedingungen



**Abbildung 7-2** Schematischer Aufbau einer GPC-Anlage

Der schematische Aufbau der GPC-Anlage ist in Abbildung 7-2 zu sehen. Ein Gerät zur Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) wurde modifiziert, indem als Trennsäule eine speziell für wässrige Lösungen geeignete GPC-Säule eingesetzt wurde. Weiterhin wurde eine Anordnung von 3 Detektoren an den Säulenausgang gekoppelt, bestehend aus:

- UV- Detektor mit variabler Wellenlänge (189-1.024 nm, Diodenarray-Detektor),
- RI-Detektor, Differenzmessung des Brechungsindex des reinen Elutionsmittels und des Eluates aus der Säule,
- Streulicht-Detektor (multi-angle-laser-light-scattering, MALLS).

Mit dem UV-Detektor können Substanzen im Eluat der Trennsäule detektiert werden, die eine Absorption von Strahlung in diesem Wellenlängenbereich aufweisen. Voraussetzung ist, dass das Elutionsmittel keine Eigenabsorption in diesem Bereich aufweist. Der UV-Detektor ist sehr nachweisstark.

Der RI-Detektor ist ein sehr universeller Detektor. Er reagiert auf jede gelöste Substanz im Eluat, die eine Veränderung des Brechungsindex des Elutionsmittels bewirkt. Die Nachweisstärke ist niedriger als beim UV-Detektor.

Der Streulicht-Detektor spricht nur auf Makromoleküle an, deren molare Massen einen Wert von 10.000 überschreiten. Bei Kenntnis bestimmter Konstanten kann mit Hilfe des Streulichtsignals die molare Masse einer unbekanntenen Substanz bestimmt werden.

### Versuchsbedingungen

HPLC-Gerät:	Fa. Knauer (Berlin)
GPC-Säule:	SEC Nucleogel aqua-OH 40-8 (300 x 7.7 mm, Macherey-Nagel)
Elutionsmittel:	Milli-Q Wasser
Flussrate:	1ml min <sup>-1</sup> (Retentionszeiten und Elutionsvolumina haben denselben Zahlenwert)
Proben:	Alle Abwasserproben wurden vor der Injektion durch ein Cellulosemembranfilter (Whatman Spartan 13) mit 0,45 µm Porengröße filtriert.

#### 7.1.4 Zielsetzung der Abwasseruntersuchung mittels GPC

Die GPC – Analytik wurde in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, um folgende Fragen zur Zusammensetzung des geklärten Abwassers zu beantworten:

- Handelt es sich bei den Inhaltsstoffen des Abwassers vorwiegend um niedermolekulare oder hochmolekulare Stoffe?
- Ergeben sich bei den GPC-Untersuchungen Chromatogramme mit einem einzigen breiten Signal oder werden strukturierte Chromatogramme mit mehreren Verteilungskurven erhalten?

- Kann man eine ungefähre Angabe über die molare Masse der Stoffe machen, die durch die Chromatogramme angezeigt werden?
- Ist die Zusammensetzung von Abwässern verschiedener Kläranlagen gleich oder verschieden?
- Ist das Abwasser derselben Kläranlage an verschiedenen Tagen unterschiedlich?
- Wie verhalten sich die Abwässer bei der Ozonung? Treten in höherer Konzentration Bruchstücke mit niedrigerem Molekulargewicht auf?
- Verändert sich der DOC-Wert des Abwassers bei der Ozonung?

#### 7.1.5 Untersuchte Abwasserproben aus verschiedenen Kläranlagen

Die Abwasserproben wurden im Zeitraum September-November 2005 folgenden Kläranlagen entnommen:

Bottrop (BOT) 2 Proben

Düsseldorf (DÜS) 1 Probe

Köln (KÖL) 4 Proben

Zur Untersuchung der Probencharakteristik eines Klärwerks an mehreren Tagen wurden zusätzlich 5 Proben des Klärwerks Köln vom 8.4.2006 bis 12.4.2006 untersucht. Die Proben sind durch das 3-Buchstabenkürzel des Klärwerks verbunden mit dem 4-ziffrigen Entnahmedatum charakterisiert (vergl. Tabelle 7-1).

**Tabelle 7-1** Untersuchte Abwasserproben

Klärwerk	Datum	AbwasserProbe	Probe Code
Bottrop	27. Sept. 2005	Ablauf/ Nachklärung	BOT-270905
Bottrop	8. Okt. 2005	Ablauf/ Nachklärung	BOT-081105
Düsseldorf	4. Okt. 2005	Ablauf/ Nachklärung	DÜS-041005
Köln	7. Sept. 2005	Ablauf/ Nachklärung	KÖL-070905
Köln	11. Okt. 2005	Ablauf/ Nachklärung	KÖL-111005
Köln	25. Okt. 2005	Ablauf/ Nachklärung	KÖL-251005
Köln	2. Nov. 2005	Ablauf/ Nachklärung	KÖL-021105

### 7.1.6 Ergebnisse der Gelpermeations-Chromatographie verschiedener Abwässer

#### Vorbereitung der Abwasserproben

Die Abwasserproben wurden nach ihrer Anlieferung durch ein Glasfaser Mikrofilter (Whatman, GF/D und GF/C) filtriert, um Feststoffteilchen zu entfernen. Anschließend wurde der pH-Wert vermessen. Ein Teilvolumen der Abwässer wurde mit Phosphorsäure angesäuert (pH-Wert etwa 3) und das entstehende Kohlendioxid durch Begasen mit Argon unter Rühren entfernt.

#### Charakterisierung der GPC-Säule

Um einen Eindruck zu erhalten, in welchem Bereich Polymere und niedermolekulare Stoffe eluiert werden, wurden als Modellsubstanzen Polyethylenglykole und Dextrane bekannter molarer Masse unter den oben genannten Bedingungen chromatographiert. Aus Tabelle 7-2 wird deutlich, dass Stoffe mit höherer molarer Masse merklich kleinere Elutionsvolumina haben, gemessen am Maximum des Signals, als Stoffe mit niedrigerer molarer Masse und wirklich niedermolekulares Material. Glycerin z.B. wird erst bei 10,23 ml eluiert.

**Tabelle 7-2** Charakterisierung der GPC-Säule mit Polyethylenglykolen und Dextranen verschiedener molarer Masse

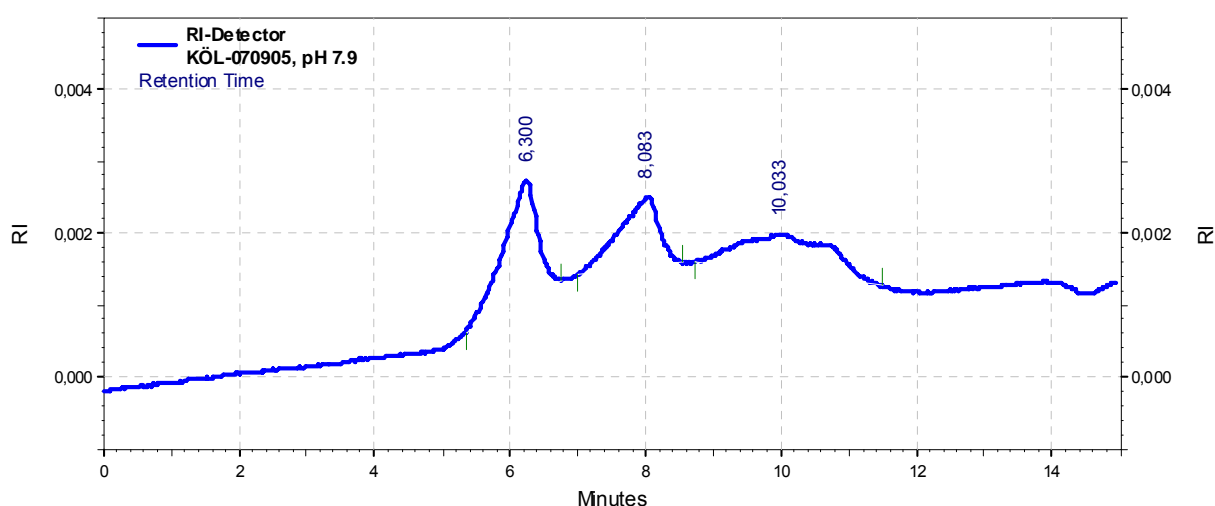
<b>Standard</b>	<b>Molare Masse [Dalton]</b>	<b>Maximum des Signals [min]</b>
Dextran	$5.13 \times 10^5$	6.52
Dextran	$1.2 \times 10^5$	7.17
Dextran	$6.5 \times 10^4$	7.45
Dextran	$4.0 \times 10^4$	7.78
Dextran	$2.0 \times 10^4$	8.15
Polyethylenglykol	$1.0 \times 10^4$	8.33
Polyethylenglykol	$1.5 \times 10^3$	9.68
Polyethylenglykol	300	10.15
Glycerin	92	10.23

### Diskussion der erhaltenen GP-Chromatogramme am Abwasser KÖL-070905

Die im Rahmen der GPC-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zur obigen Probe sollen im Detail diskutiert werden, da die Ergebnisse der übrigen Proben in gleicher Weise ausgewertet werden können.

Zuerst sollen die Diagramme diskutiert werden, die sich aus der Untersuchung der Abwasserprobe im Originalzustand ergeben haben, also bei einem pH-Wert von 7,9.

Wie bereits in Kap. 7.1.3 beschrieben, gehörten zur Ausstattung des GPC-Systems 3 Detektoren, die nach unterschiedlichen physikalischen Prinzipien arbeiteten. Die mit allen 3 Detektoren erhaltenen Diagramme werden im Folgenden diskutiert.



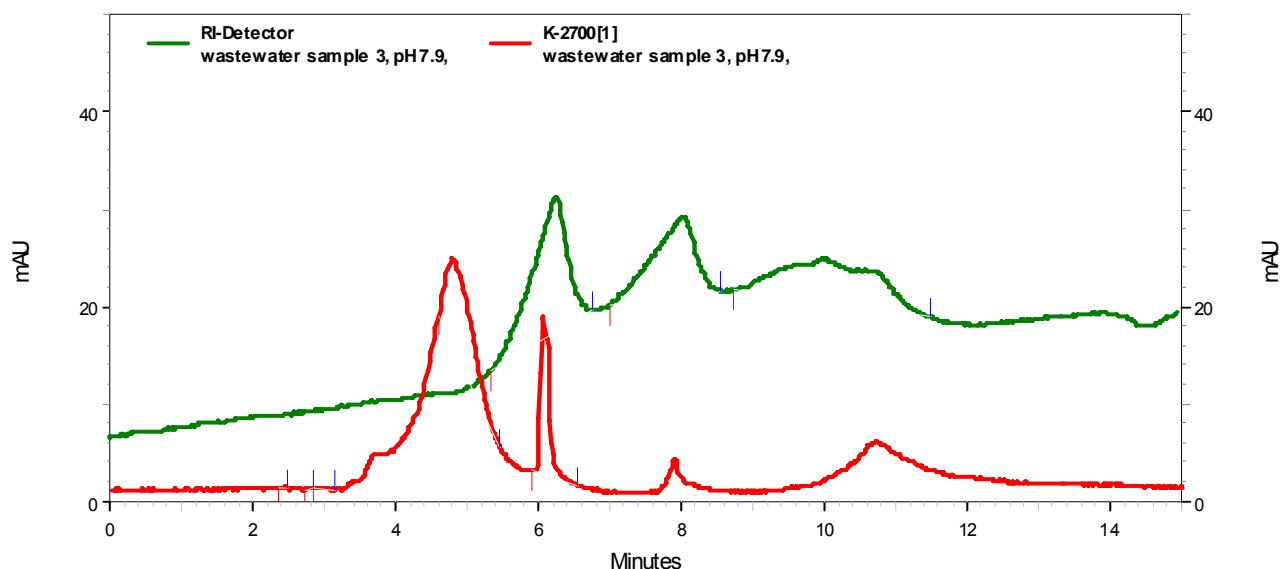
**Abbildung 7-3** GP-Chromatogramm der Probe KÖL-070905 (pH 7.9)

Wie aus dem RI-Chromatogramm der Probe KÖL-070905 ersichtlich ist (s. Abbildung 7-3) gibt es zwei Signale, die im Retentionsbereich für polymere Stoffe liegen. Das erste Signal beginnt bei etwa 5,4 min und hat ein Maximum bei 6,3 min. Bei diesem Wert wird, wie aus Tab 7-2 ersichtlich ist, der Dextran-Standard mit einer molaren Masse von  $5,13 \times 10^5$  eluiert. Auch unter Berücksichtigung der Annahme, dass sich die gelösten Polymere chemisch von den Dextranen unterscheiden, kann man von hochmolekularen Stoffen ausgehen.

Das Maximum der Retentionszeit des zweiten Signals liegt bei etwa 8,1 min und die Polymeren, die durch dieses Signal detektiert werden, liegen im Bereich der molaren Masse von  $1 \times 10^4$ , wie sich Tabelle 7-2 entnehmen lässt.



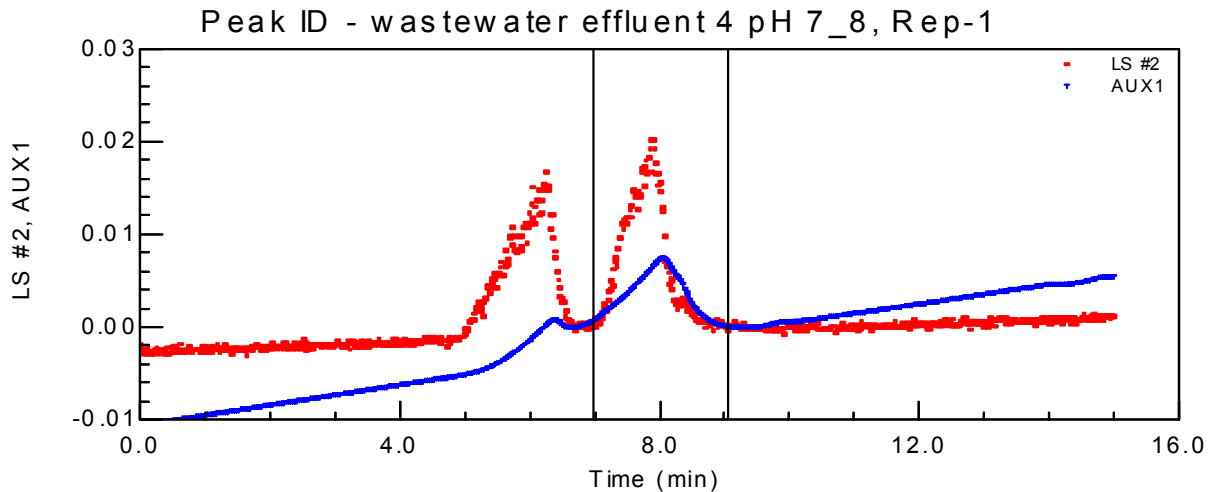
An das zweite Signal schließt sich ein flaches aber breites Signal an, das von etwa 8,8 min bis 11,6 min Retentionszeit reicht. Dieses Signal wird offensichtlich von Stoffen verursacht, die eine niedrigere molare Masse besitzen oder monomere Moleküle sind. Ein Signal mit einer längeren Retentionszeit als 10 min wurde nur bei einer Minderheit der Abwasserproben beobachtet.



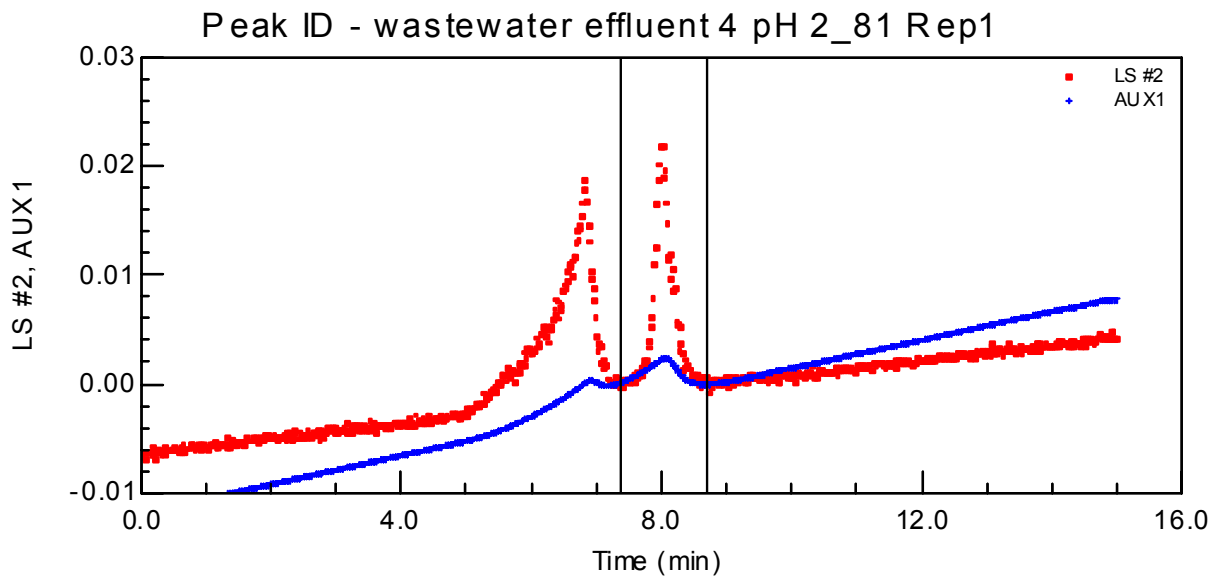
**Abbildung 7-4** UV- und RI-Spektren der Probe KÖL-070905

Wie aus Abbildung 7-4 ersichtlich ist, wurden bei dem nicht angesäuerten Abwasser ebenfalls Signale mit dem UV-Detektor erhalten. Zum Vergleich wurden die RI-Signale mit aufgezeichnet. Die UV-Signale sind nicht sehr intensiv, es ist aber zu sehen, dass unter den Flächen aller RI-Signale Substanzen eluiert werden, die teilweise UV-Strahlung absorbieren. Ein Signal mit einem Maximum bei einer Retentionszeit von etwa 4,7 min konnte nicht mit einem RI-Signal in Deckung gebracht werden und trat auch nicht bei allen Proben auf.

Die geringe Intensität der UV-Signale legt den Schluß nahe, dass Huminsäuren nur in geringer Konzentration im Abwasser vorhanden sein können, da diese UV adsorptiv sind. Bei den weiteren Diskussionen der GP-Chromatogramme wurden die UV-Spektren deshalb nicht mehr berücksichtigt.



**Abbildung 7-5** Signale des RI- und Streulichtdetektors der Probe BOT-270905 (pH 7,8)



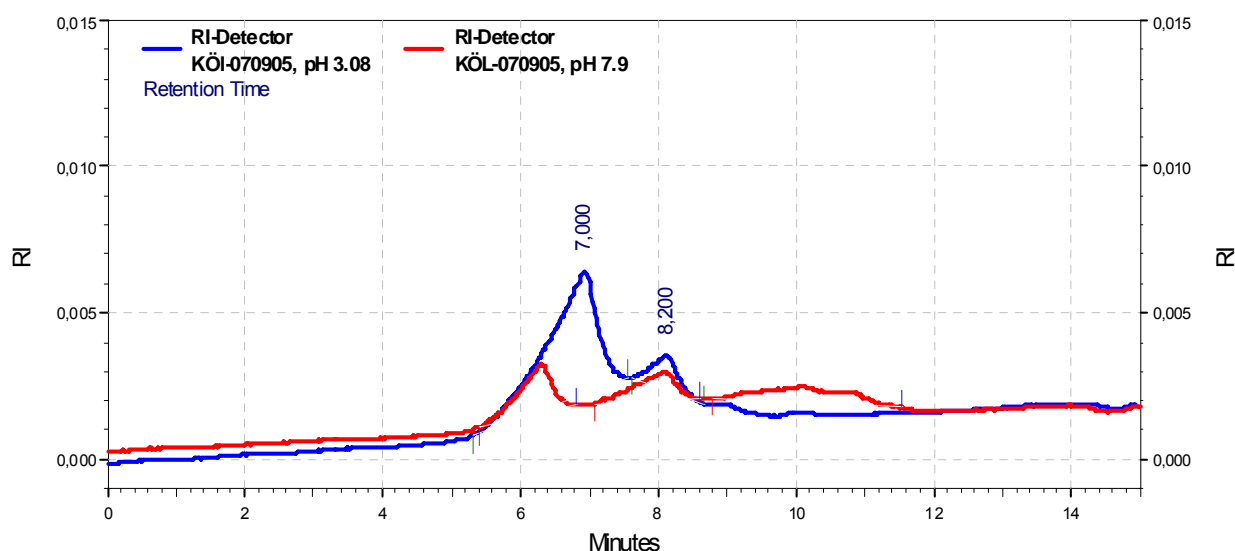
**Abbildung 7-6** Signale des RI- und Streulichtdetektors der Probe BOT-270905 (pH 2,8)

Die Annahme, dass RI-Signale bis zu Retentionszeiten von etwa 8 min von Polymeren verursacht werden, deren molare Masse bei  $1 \times 10^4$  oder höher liegt (siehe Tabelle 7-2) wird durch die Diagramme 7-5 und 7-6 bestätigt. In diesen Diagrammen sind die RI-Signale des Abwassers BOT-270905 vor und nach dem Ansäuern dargestellt. Beide RI-Signale sind bestätigt durch Signale des Streulichtdetektors und diese folgen auch der Signalverschiebung beim Ansäuern.

Diskussion der GP- Chromatogramme des Abwassers nach Ansäuern auf pH 3,1

## RI – Detektor

Wie aus der Abbildung 7-7 ersichtlich ist, bleibt die Struktur des Chromatogramms mit zwei Verteilungskurven erhalten. Allerdings verändern sich die Intensitäten der Signale. Bei anderen Proben ist auch ein Zusammenschieben zweier Signale zu einem Signal zu beobachten. Die wichtigste Veränderung ist die Verschiebung der Signale zu längeren Retentionszeiten und das bedeutet eine Verschiebung zu scheinbar niedrigeren molaren Massen. Eine wirkliche Veränderung der molaren Massen wird wahrscheinlich nicht ablaufen, sondern eine Veränderung der Form des Polymeren, was aber auch eine Verlängerung der Retentionszeit zur Folge hat. Das breite flache Signal von 8,8 bis 11,6 min wird durch das Ansäuern noch flacher und ist kaum noch sichtbar.



**Abbildung 7-7** Signale des RI-Detektors der Probe KÖL-070905 pH 7,9 und pH 3,1  
Streulichtdetektor

Das Signal des Streulichtdetektors erfährt ebenfalls eine Verschiebung zu scheinbar niedrigeren molaren Masse und folgt damit dem RI-Signal (Abbildung 7-5 u. Abbildung 7-6).

## RI-Chromatogramme der übrigen Proben

Zum besseren Vergleich der Veränderungen wurden die Diagramme der neutralen und der angesäuerten Proben zusammen aufgeführt (Abbildung 7-8 bis Abbildung 7-14).

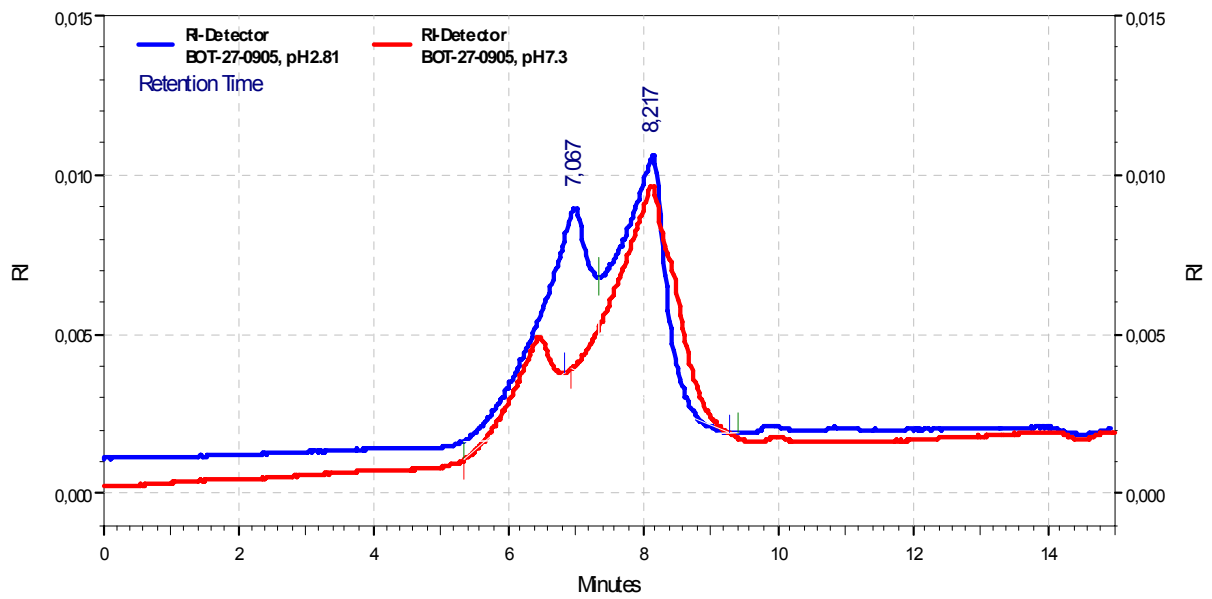


Abbildung 7-8 RI-Detektion der Probe BOT-270905 pH 7,3 und pH 2,8

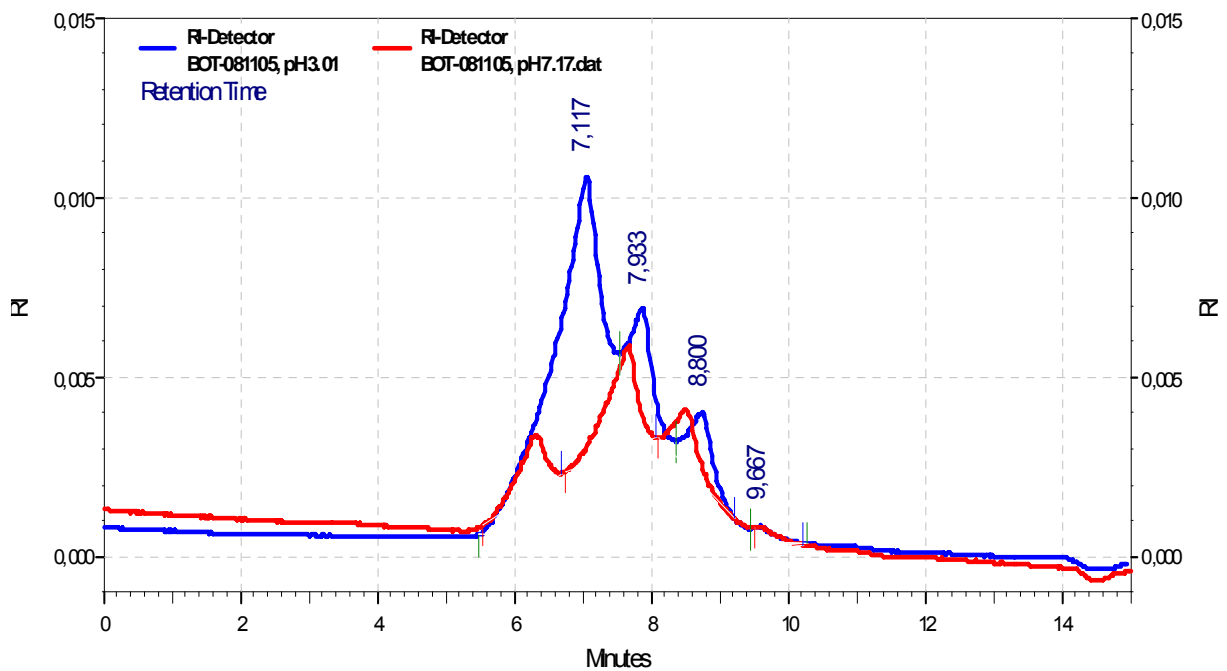


Abbildung 7-9 RI-Detektion der Probe BOT-081105 pH 7,2 und pH 3,0

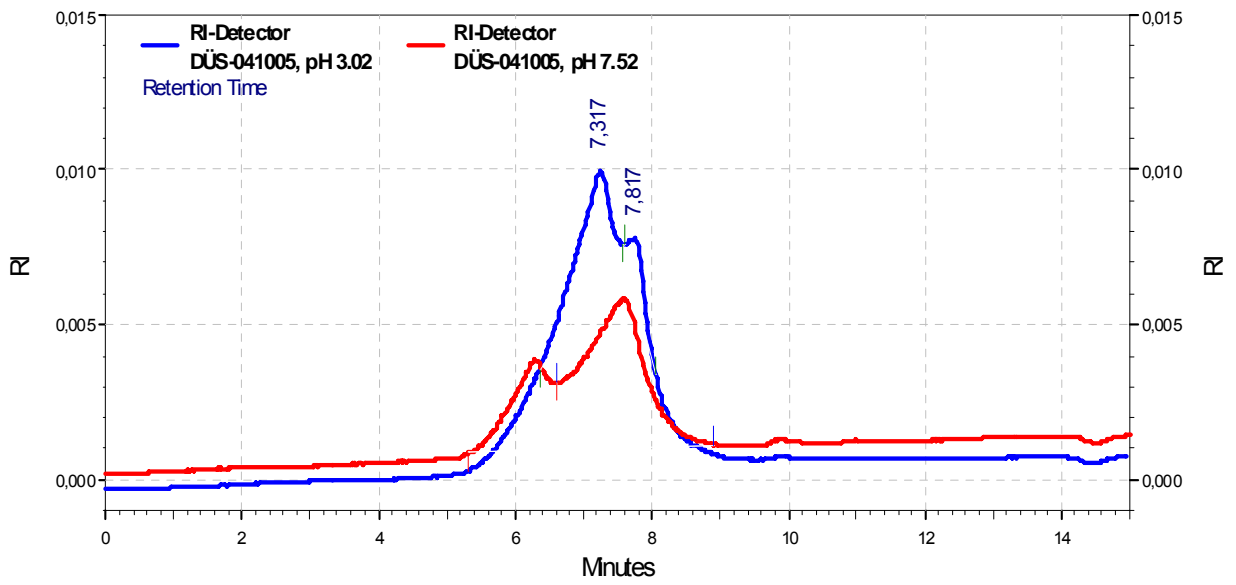


Abbildung 7-10 RI-Detektion der Probe DÜS-041005 pH 7,5 und pH 3,0

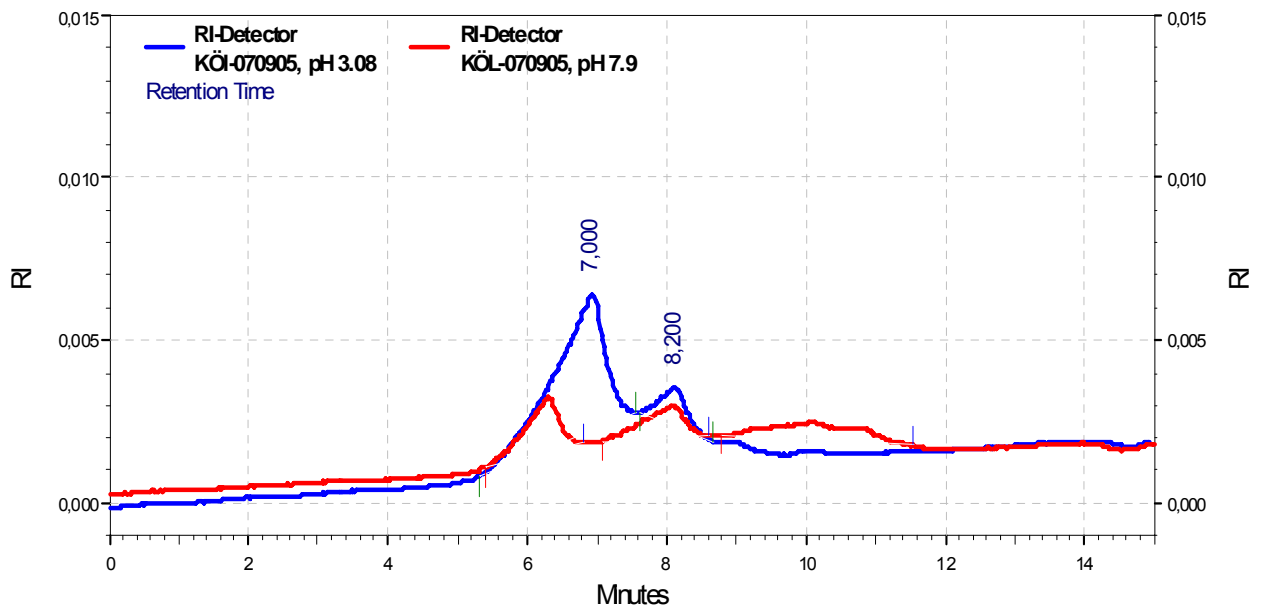


Abbildung 7-11 RI-Detektion der Probe KÖL-070905 pH 7,9 und pH 3,1

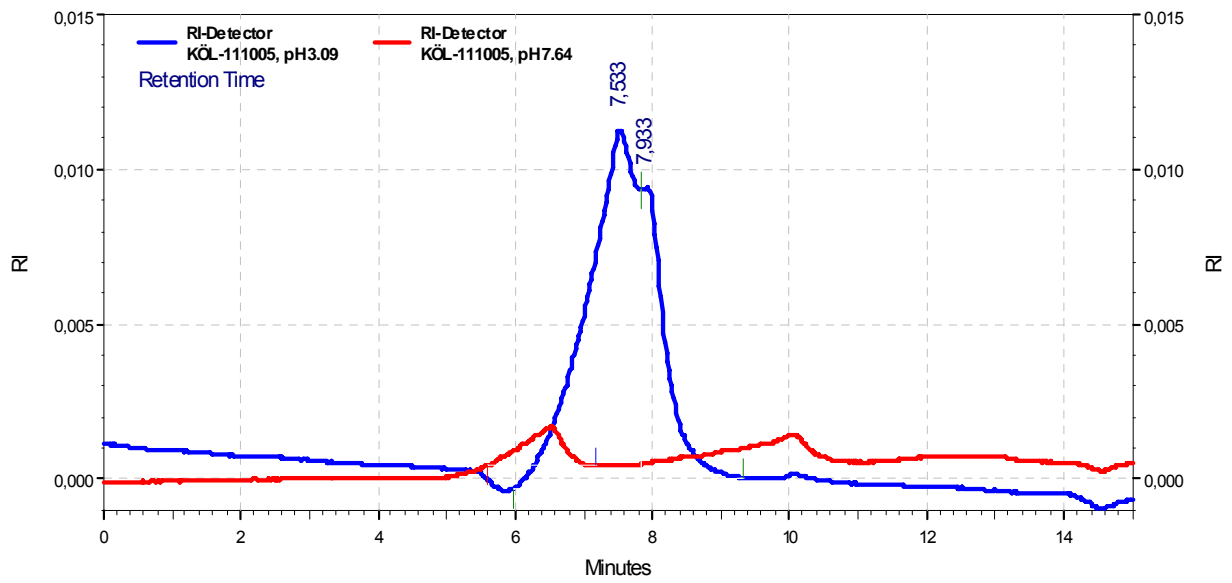


Abbildung 7-12 RI-Detektion der Probe KÖL-111005 pH 7,6 und pH 3,1

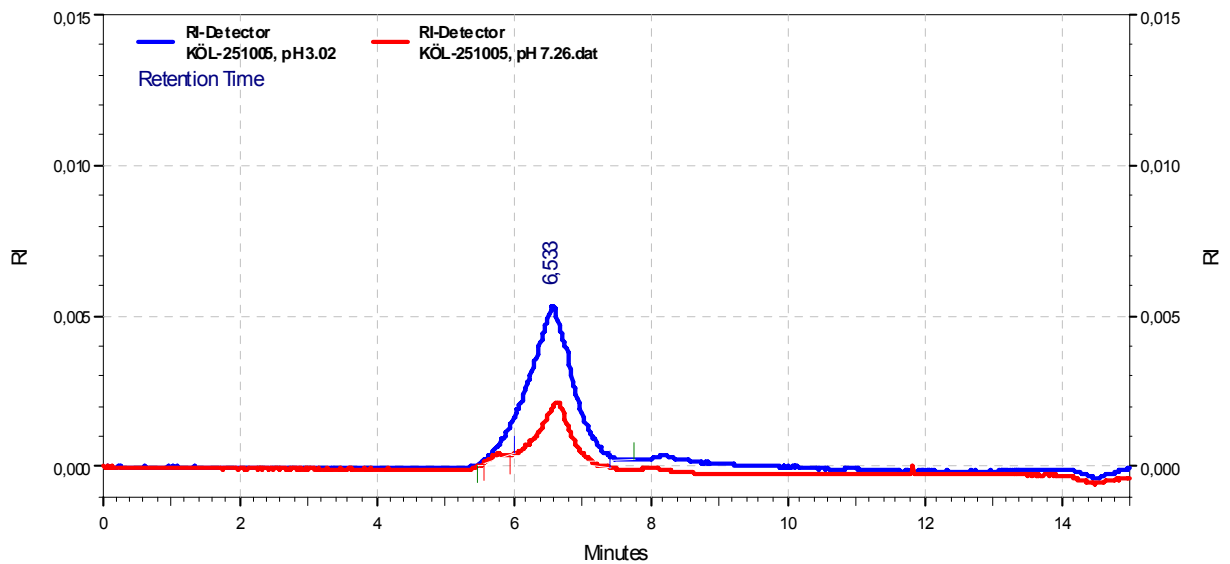
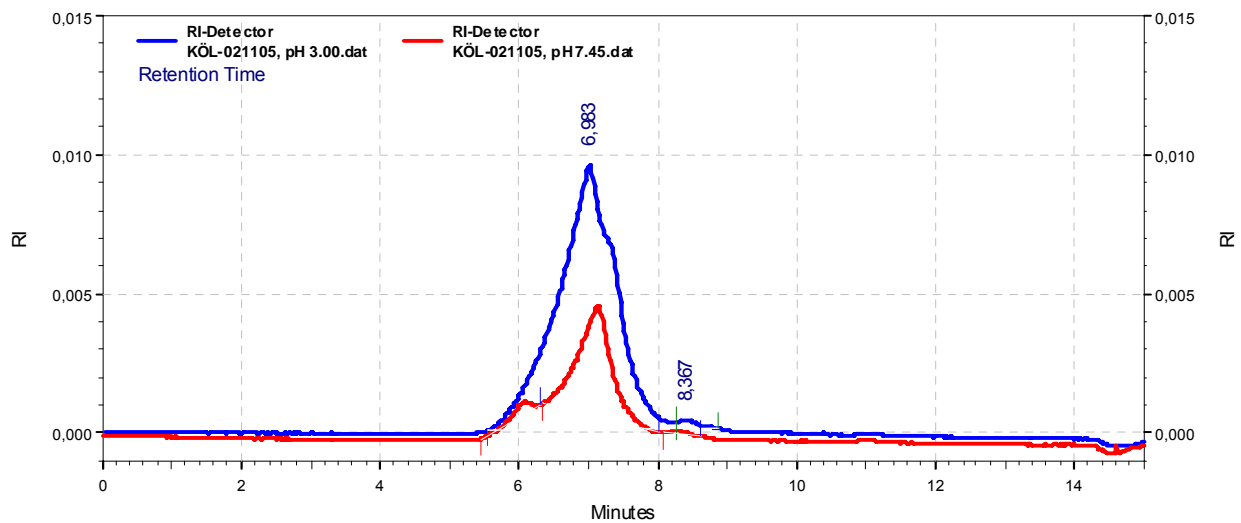


Abbildung 7-13 RI-Detektion der Probe KÖL-251005 pH 7,3 und pH 3,0



**Abbildung 7-14** RI-Detektion der Probe KÖL-021105 pH 7,5 und pH 3,0

Bei allen weiteren RI-Chromatogrammen der neutralen und angesäuerten Proben findet man strukturierte Signale mit mindestens zwei Maxima, die alle unter der Retentionszeit von 10,0 min liegen und damit im Bereich für polymere Substanzen. Bei den nicht angesäuerten Proben KÖL-070905 und KÖL-111005 treten Signale oberhalb von 10,0 min auf, die aber beim Ansäuern weitgehend verschwinden.

Die Abbildungen zeigen, dass die Abwässer der verschiedenen Kläranlagen unterschiedlich sind. In allen Abwässern liegen die gelösten organischen Reststoffe als polymere Substanzen vor und niedermolekulare Stoffe treten praktisch nicht auf.

#### 7.1.7 Untersuchung der Abwässer mittels GPC nach Ozonung

Eine wichtige Frage, die im Verlauf der Untersuchung beantwortet werden sollte, war das Verhalten der Reststoffe gegenüber Ozon.

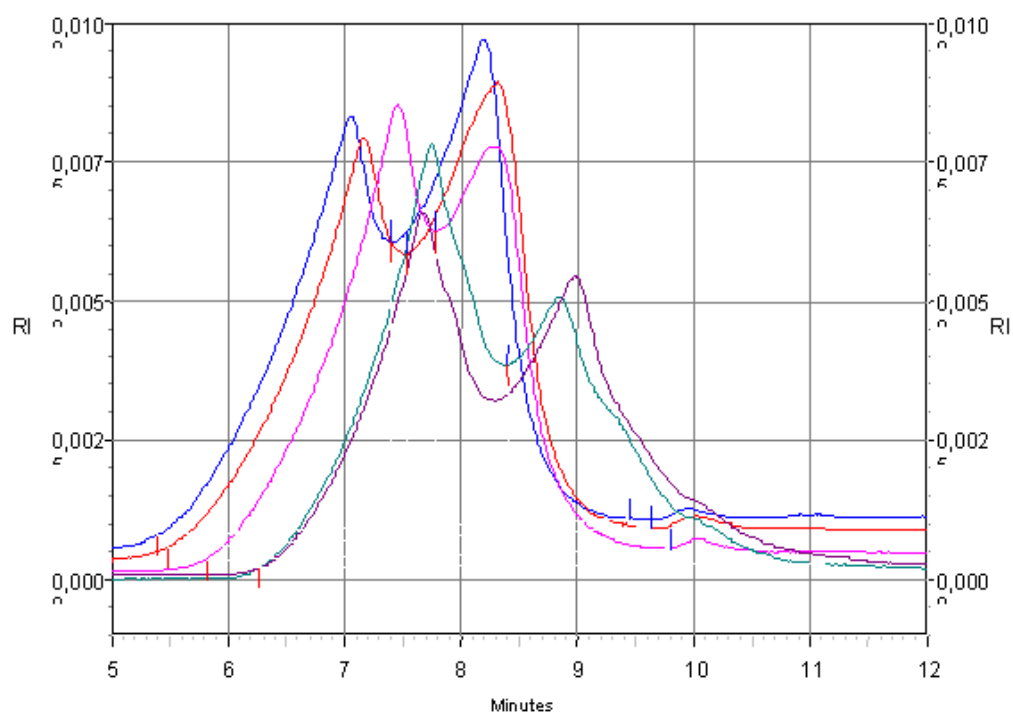
##### Bedingungen der Ozonung

100 ml der neutralen Probe wurden mit einem Ozonstrom begast, der in einem Generator erzeugt wurde. Die Ozonmenge wurde nicht exakt ermittelt, überstieg aber bei weitem die Menge an Ozon, die üblicherweise dem Abwasser zur Entfernung gefährlicher Spurenstoffe zugesetzt wird (11,5 -14,4 mg/L). Die höhere Konzentration an Ozon ist erforderlich, da die Konzentration der Matrixkomponenten ebenfalls im mg/L Bereich liegt (DOC-Werte 6 -12 mg/L). Der ozonierten Probe wurden in be-

stimmten Zeitabständen Teilmengen entnommen, die mit Phosphorsäure auf etwa pH 3 angesäuert wurden. Anschließend wurden GP-Chromatogramme angefertigt und der DOC-Wert gemessen.

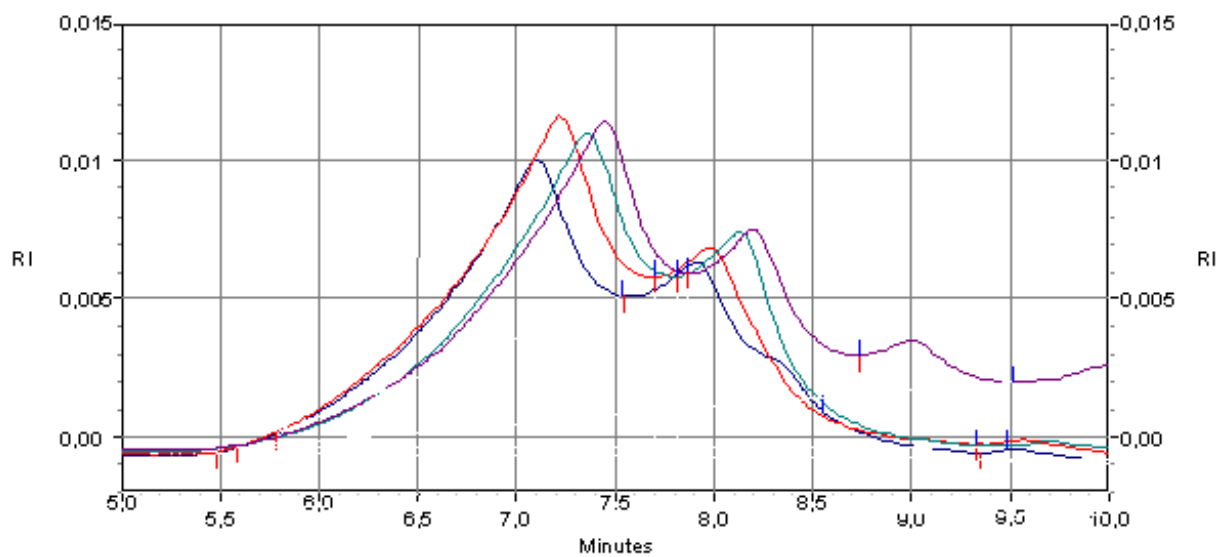
### Ergebnis

Die RI-Chromatogramme (Abbildung 7-15 bis Abbildung 7-21) zeigen alle das gleiche Verhalten. Die Maxima der Signale verschieben sich mit zunehmender Ozonierungszeit zu längeren Retentionszeiten. Das bedeutet, dass die polymeren Reststoffe zu Polymeren mit niedrigeren molaren Massen abgebaut werden. Wichtig ist die Feststellung, dass mit diesem Abbau aber nicht eine verstärkte Bildung niedermolekularer Stoffe einhergeht. Diese Stoffe müssten mit Retentionszeiten über 10 min im RI-Chromatogramm sichtbar werden. Es ist im Gegenteil bemerkbar (KÖL-111005), dass in der Ausgangsprobe vorhandene Signale über 10 min Retentionszeit (niedermolekulare Stoffe) mit zunehmender Ozonierungszeit abnehmen und verschwinden.

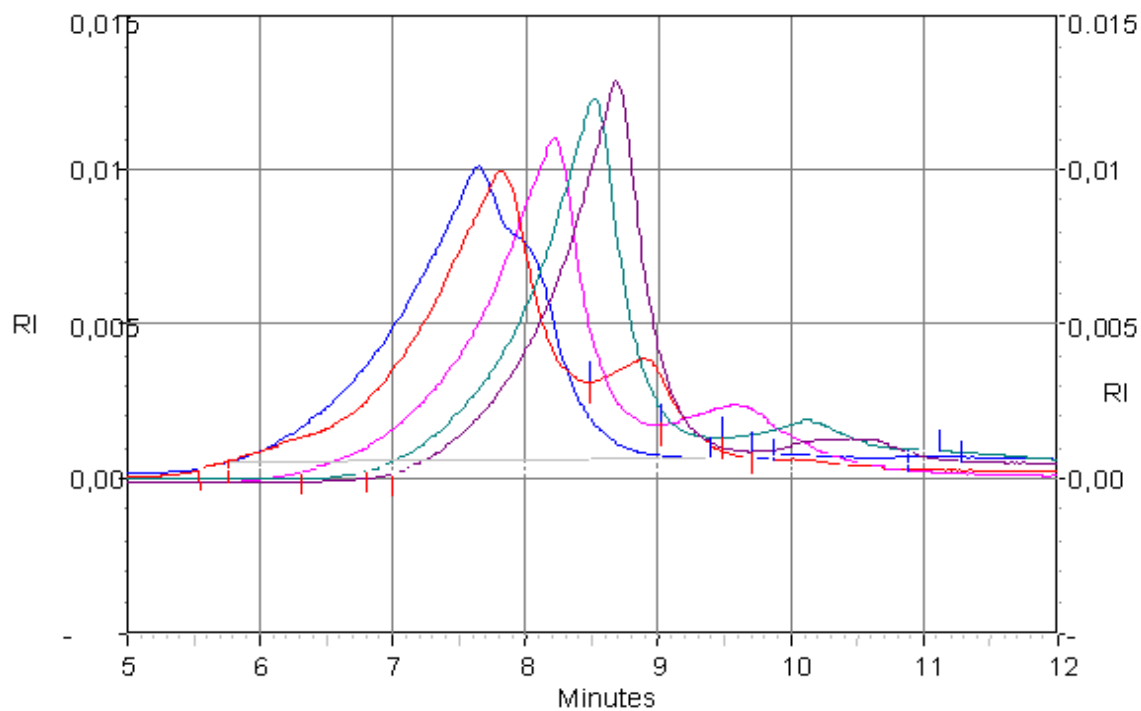


**Abbildung 7-15** Chromatogramme der Probe BOT-270905 vor und nach Ozonung  
(Original, 10 min O<sub>3</sub>, 20 min O<sub>3</sub>, 30 min O<sub>3</sub>, 40 min O<sub>3</sub>)

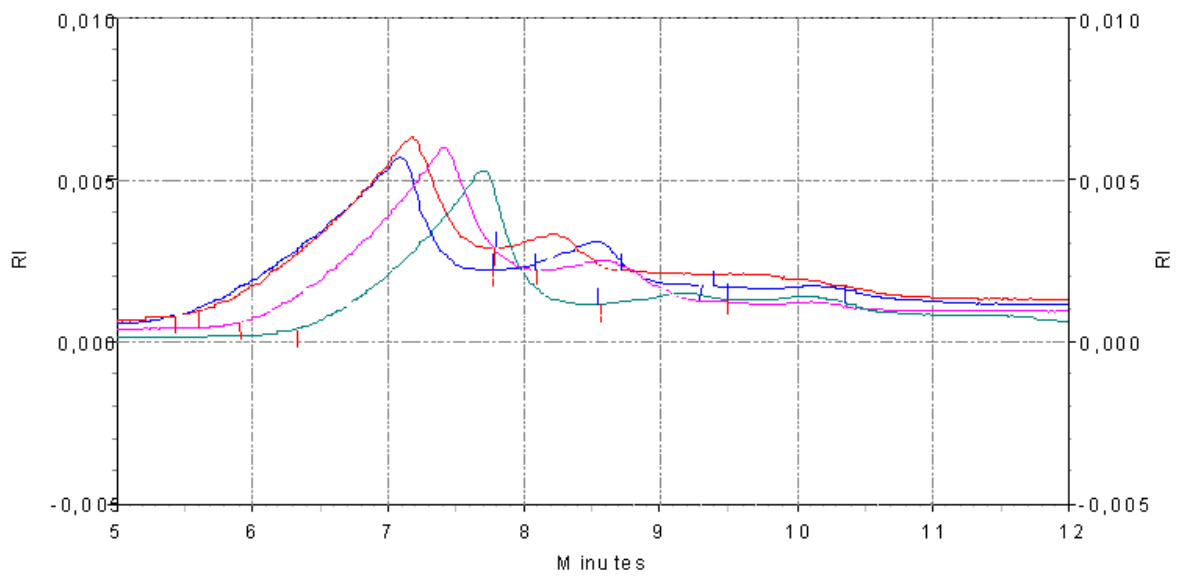




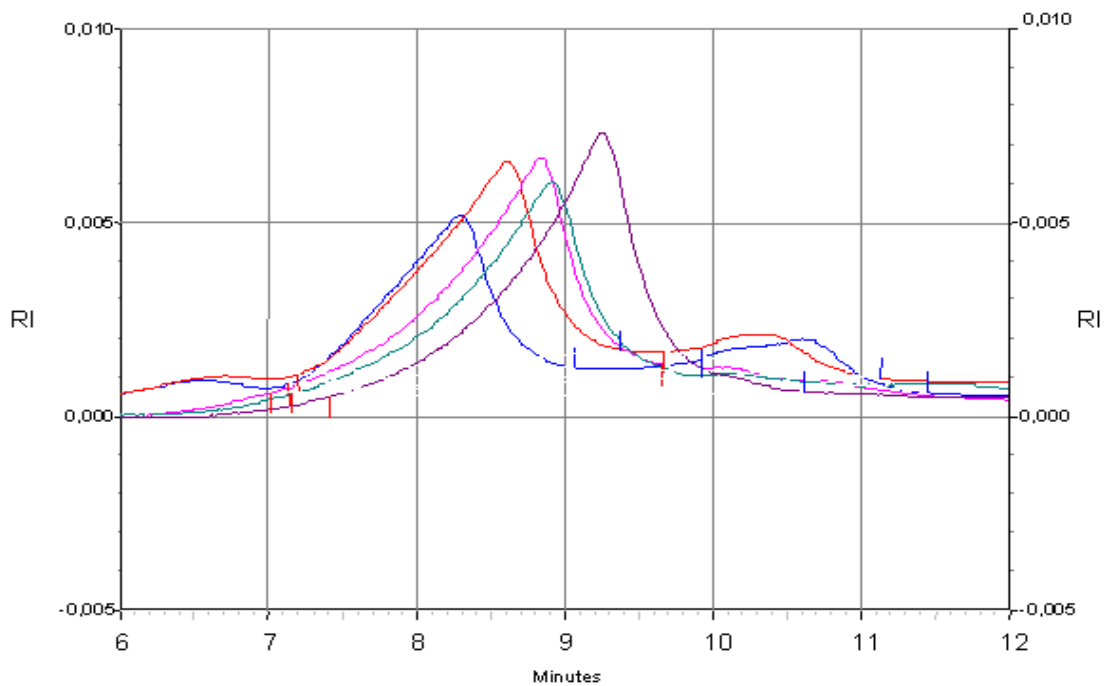
**Abbildung 7-16** Chromatogramme der Probe BOT-081105 vor und nach Ozonung  
(Originale, 10 min O<sub>3</sub>, 40 min O<sub>3</sub>, 60 min O<sub>3</sub>)



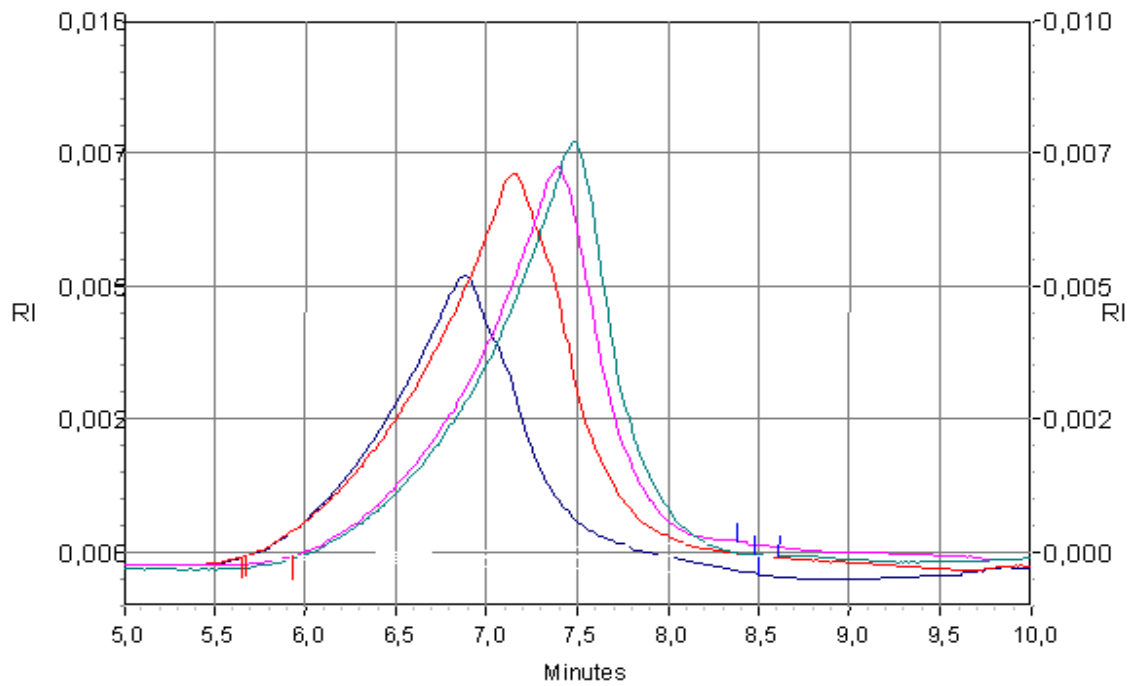
**Abbildung 7-17** Chromatogramme der Probe DÜS-041005 vor und nach Ozonung  
(Originale, 10 min O<sub>3</sub>, 20 min O<sub>3</sub>, 30 min O<sub>3</sub>, 40 min O<sub>3</sub>)



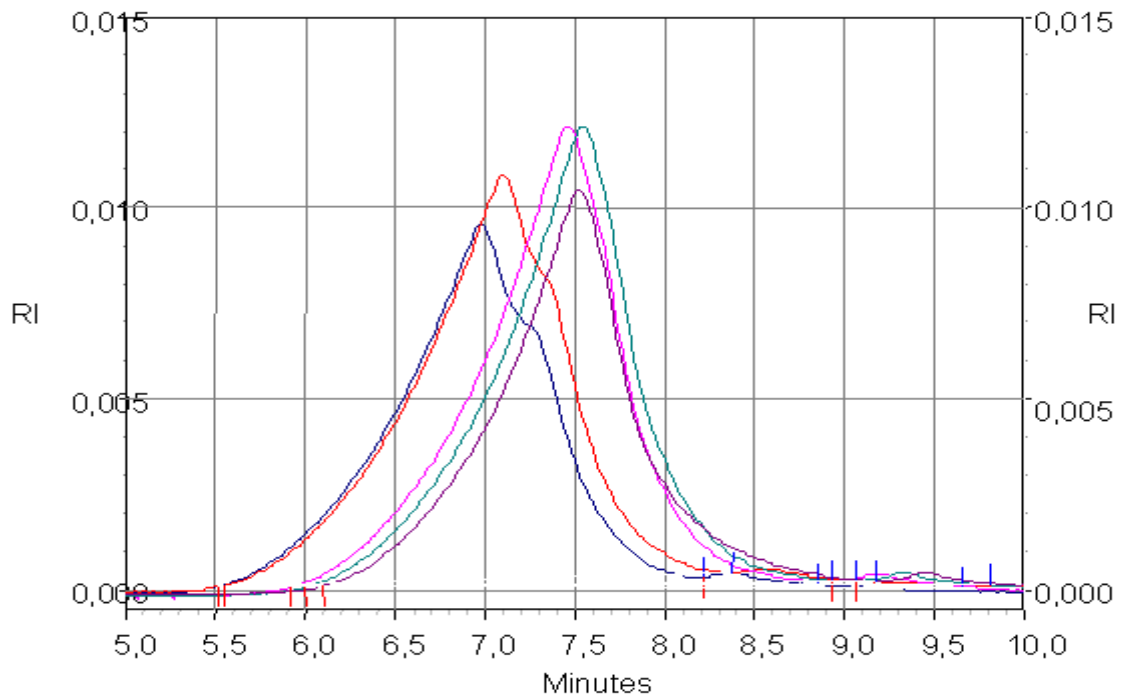
**Abbildung 7-18** Chromatogramme der Probe KÖL-070905 vor und nach Ozonung  
(Originale, 10 min O<sub>3</sub>, 20 min O<sub>3</sub>, 30 min O<sub>3</sub>)



**Abbildung 7-19** Chromatogramme der Probe KÖL-111005 vor und nach Ozonung  
(Originale, 15 min O<sub>3</sub>, 40 min O<sub>3</sub>, 50 min O<sub>3</sub>, 60 min O<sub>3</sub>)

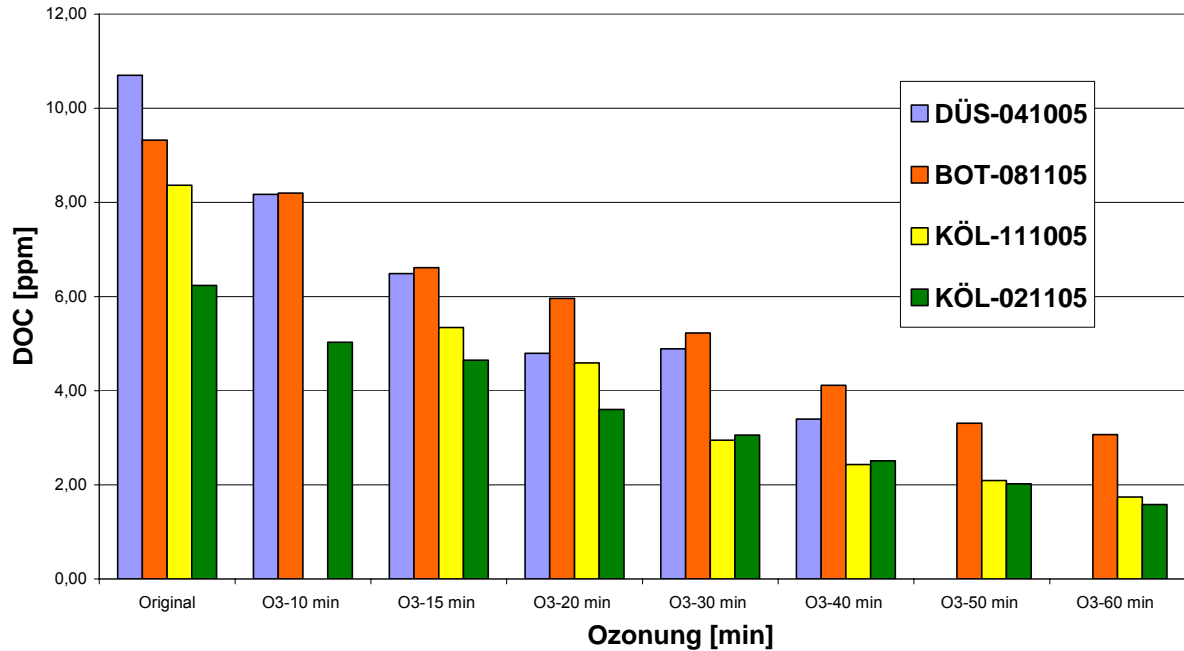


**Abbildung 7-20** Chromatogramme der Probe KÖL-251005 vor und nach Ozonung (Originale, 10 min O<sub>3</sub>, 50 min O<sub>3</sub>, 60 min O<sub>3</sub>)



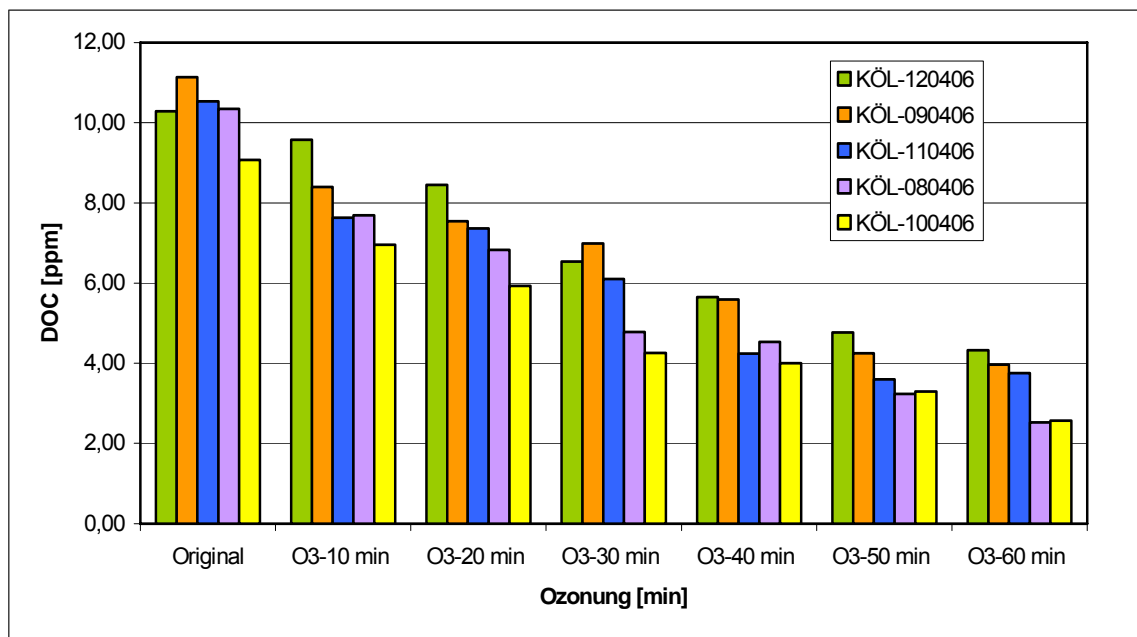
**Abbildung 7-21** Chromatogramme der Probe KÖL-021005 vor und nach Ozonung (Originale, 10 min O<sub>3</sub>, 40 min O<sub>3</sub>, 50 min O<sub>3</sub>, 60 min O<sub>3</sub>)

## DOC-Werte



**Abbildung 7-22** DOC-Werte verschiedener Abwässer vor und nach Ozonung

Bei einigen Abwasserproben wurden nach verschiedenen Ozonierungszeiten die DOC-Werte bestimmt. Wie aus der Abbildung 7-22 zu sehen ist, nimmt mit zunehmender Ozonierungszeit der DOC-Wert der Lösungen ab. Die Ozonierung führt zu einem Verlust an Kohlenstoff, das bedeutet, dass die Verschiebung der molaren Massen der Polymeren zu niedrigeren Werten offensichtlich zu einem vollständigen Abbau des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid führt, das beim Ansäuern der Lösung entweicht und damit zu einer Erniedrigung des DOC-Wertes führt. Das steht im Einklang mit der Feststellung, dass keine oder nur geringe Mengen niedermolekularer Stoffe gebildet werden, denn bei der Bildung dieser Stoffe müsste der DOC-Wert weitgehend erhalten bleiben.



**Abbildung 7-23** DOC-Werte von Proben des Klärwerks Köln an verschiedenen Tagen vor und nach der Ozonung

Zur Überprüfung des Verhaltens von Abwässern derselben Kläranlagen an verschiedenen Tagen gegenüber Ozon wurden fünf Proben der Kläranlage Köln untersucht. Das Verhalten der Proben wurde durch Messung des DOC-Wertes nach unterschiedlicher Ozonungszeit ermittelt. Wie Abbildung 7-23 zeigt, laufen die Abbauvorgänge der fünf Abwässer parallel.

#### 7.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse der GPC- Untersuchungen

Ausgehend von den Fragen, aufgelistet unter 7.3.4, wurden bei den GPC- Untersuchungen der Abwassermatrix folgende Ergebnisse erhalten:

Zu 1 Die Inhaltsstoffe bestehen vorwiegend aus hochmolekularen Stoffen.

Zu 2 Die GP-Chromatogramme enthalten mehrere Verteilungskurven polymerer Stoffe.

Zu 3 Die molare Masse der Stoffe lässt sich mit Hilfe von Standards und durch den Einsatz eines Streulichtdetektors abschätzen. Die Werte unterscheiden sich von Probe zu Probe.

Zu 4 Die Abwassermatrix verschiedener Kläranlagen zeigt ein sehr unterschiedliches GP-Chromatogramm. Trotz dieser Unterschiede verhalten sich die Abwässer bei der

Ozonung aber gleich, wie aus den Chromatogrammen der ozonierten Proben ersichtlich ist (Abb. 7-15 bis 7-21). Die Abnahme der DOC-Werte verläuft ebenfalls parallel und spiegelt das sehr ähnliche Verhalten gegenüber Ozon wider.

Zu 5 Die Matrix des Abwassers derselben Kläranlage ist an mehreren Tagen sehr verschieden. Die Verfolgung der Ozonung durch Messung des DOC-Wertes (siehe Abb. 23) zeigt aber, dass alle Abwässer bei der Ozonung ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und damit die unterschiedliche Zusammensetzung der Probe keinen Einfluß auf den Ozonungsvorgang hat.

Zu 6 Bei der Ozonung des Abwassers verschieben sich die Werte der molaren Massen der Inhaltsstoffe zu niedrigeren Massen. Es treten aber keine zusätzlichen Signale für Bruchstücke mit niedrigerer molarer Masse auf.

Zu 7 Der DOC-Wert des Abwassers nimmt während der Ozonung ab. Das bedeutet, dass der Abbau der Matrix bei Einwirkung höherer Ozonmengen bis zum Kohlendioxid läuft, das aus der Lösung entweicht.

## **8 Elimination der im biologisch gereinigten Abwasser enthaltenen Wasserinhalts- und Spurenstoffe mit Ozon**

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse zum Abbau aller relevanten Spurenstoffe aus diesem Gesamtforschungsprogramm vorgestellt. Im Rahmen des Messprogramms wird das Abwasser aus der Nachklärung des Großklärwerks Köln-Stammheim, das Abwasser aus dem Filterablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd und der Ablauf der Kläranlage Bottrop (Ablauf Nachklärung) untersucht.

Im Kern werden in diesem Kapitel folgende Fragen behandelt:

1. Wie hoch ist die Elimination der relevanten Spurenstoffe im biologisch gereinigten Abwasser durch die Ozonbehandlung?
2. Wie groß ist der Einfluss des CSBs auf die Elimination von organischen Spurenstoffen?
3. In welchem Bereich liegt die notwendig zu applizierende Ozondosis für einen effektiven Spurenstoffabbau?
4. Lassen sich alle Verbindungen durch eine Ozonbehandlung effektiv abbauen?

## 8.1 Messprogramm

Insgesamt wurde das Großklärwerk Köln-Stammheim in sechs Messblöcken (Messblöcke A bis F) und die Klärwerke Bottrop (Messblöcke G bis J) und Düsseldorf-Süd (Messblöcke K bis N) in jeweils vier Messblöcken beprobt. Die zeitliche Verteilung der Messblöcke über den Projektzeitraum ergibt sich aus der Tabelle 8-1.

**Tabelle 8-1** Messblöcke über die Projektlaufzeit

Messblock	GKW Köln-Stammheim	KW Bottrop	KW Düsseldorf-Süd
A	12.04.2005		
B	14.04.2005		
C	19.04.2005		
D	21.04.2005		
E	19.07.2005		
F	20.07.2005		
G		22.08.2005	
H		24.08.2005	
I		15.02.2006	
J		21.02.2006	
K			20.06.2005
L			22.06.2005
M			13.02.2006
N			14.02.2006

Im Fortlauf des Berichts werden nun nur noch die Messblockkürzel A bis N weiter verwendet.



## **8.2 Begriffsbestimmung**

In diesem Abschnitt werden die notwendigen Begriffe zur Ozonung eingeführt und erläutert.

### **8.2.1 Ozonung**

Unter Ozonung wird die Behandlung eines Wassers mit Ozon verstanden, d.h. das Zusammenbringen von gasförmigem Ozon oder eines an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstromes mit Wasser. Unter Ozonung wird in diesem Bericht ebenfalls die direkte und indirekte Einwirkung von Ozon auf im Wasser vorhandene Inhaltstoffe mit unterschiedlichen Reaktionsabläufen verstanden.

### **8.2.2 Applizierte Ozondosis**

Unter der applizierten Ozondosis wird in diesem Bericht die zugegebene Ozonmasse pro Flüssigkeitsvolumeneinheit verstanden. Hierbei wird das ausgetragene Ozon über die Gasphase mit berücksichtigt.

### **8.2.3 Ozoneintrag bzw. Ozonzehrung**

Der Ozoneintrag ist rechnerisch die Differenz zwischen zudosiertem und ausgetragem Ozon pro Volumeneinheit Wasser. Zur Bestimmung der Ozonzehrung wird die gelöst vorliegende Ozonkonzentration vom Ozoneintrag abgezogen.

### **8.2.4 Spezifische Ozonzehrung**

Hierbei wird das gezehrte Ozon auf den Wasserqualitätsparameter DOC im Zulauf der Ozonbehandlungsanlage bezogen.

### 8.3 Versuchsaufbau und Durchführung

In diesem Kapitel wird kurz auf die verwendete Ozonungsanlage eingegangen, notwendige Versuchs- und Anlagenparameter aufgelistet und die Durchführung der Versuche beschrieben.

#### 8.3.1 Semi-Batch-Ozonreaktor

Im Semi-Batchreaktor werden Versuche zur Veränderung der organischen Summenparameter (CSB, DOC, BSB<sub>5</sub>) und der im Abwasser enthaltenen Einzelstoffe im Spurenbereich durchgeführt. Für diese Versuche steht ein Blasensäulenreaktor mit einem Flüssigkeitsvolumen von 11 L zur Verfügung.

Sauerstoff wird nach Trocknung über einen Ozongenerator durch stille elektrische Entladung zum Teil in Ozon umgewandelt und die Ozonkonzentration gemessen. Danach wird das Ozon in den Reaktor über die Glasfaserfritte gleichmässig über den Kolonnenquerschnitt fein verteilt eingetragen. Das Ozon in der flüssigen Phase wird nach der Indigomethode in Anlehnung an die DIN 380408-G 3.3 bestimmt. Hierzu werden kleine Mengen ozonbehandelten Abwassers über der Säulenhöhe in entsprechenden Zeitabständen entnommen. Das Ozon im Abgas wird über eine elektrisch betriebene Kühlfalle geleitet und das getrocknete Gas direkt danach gemessen und schließlich katalytisch zerstört. Es wurde darauf geachtet, den Weg zwischen Säulenkopf und Abgasmessgerät so kurz wie möglich zu halten. In Tabelle 8-2 sind weitere spezifische Daten zur Versuchsanlage angegeben.

**Tabelle 8-2** Kenndaten zur Versuchsdurchführung im Semi-Batch-Betrieb

	<b>Behandlungsanlage</b>
Ozongenerator	OZOMAT Modular 4HT
Max. Leistung des Ozongenerators	4 g/h
Gasvolumenstrom	35 L/h
Ozonzugasmessung	BMT 961 Berlin
Ozonabgasmessung	BMT 961 Berlin
Messung für gelöstes Ozon	DIN 380408-G 3.3
Gaseintragssystem	Glasfritte, D <sub>Pore</sub> =150-220 µm

### 8.3.2 Angaben zur Versuchsdurchführung

Wie zuvor bereits ausgeführt, werden sämtliche Abbauversuche für alle relevanten Einzelverbindungen im Abwasser an der Semi-Batch-Versuchsanlage durchgeführt. Hierzu wird Abwasser aus den drei genannten Kläranlagen unbehandelt, also wie an der Kläranlage entnommen, in den Blasensäulenreaktor gefüllt. Zur Ermittlung der Abbaugrade in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und der Ozonzugabe wird der BSR jeweils mit 9,75 L Abwasser befüllt. Danach wird der Zugasvolumenstrom auf 35 L/h und die Ozonzugaskonzentration auf 25 bzw. 13 g/Nm<sup>3</sup> (Sauerstoff) eingestellt.

Die Begasungsdauer beträgt je nach Batch 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten. Die dem Reaktorvolumen applizierten Ozondosen (mg/L) in Abhängigkeit von der Ozonzugaskonzentration und der Behandlungsdauer sind in Tabelle 8-3 aufgeführt.

**Tabelle 8-3** Applizierte Ozondosen in mg (Ozon) / L (genutztes Reaktorvolumen)

<b>Behandlungsdauer</b> <b>min</b>	<b>Ozonzugas</b> <b>13 g/Nm<sup>3</sup></b>	<b>Ozonzugas</b> <b>25 g/Nm<sup>3</sup></b>
3	2,3	4,5
5	4,0	7,5
10	7,8	15
15	11,5	22
20	15,5	30

Die Reaktion wird zum Ende eines jeden Batch-Versuchs durch Zugabe von Natriumsulfit gestoppt.

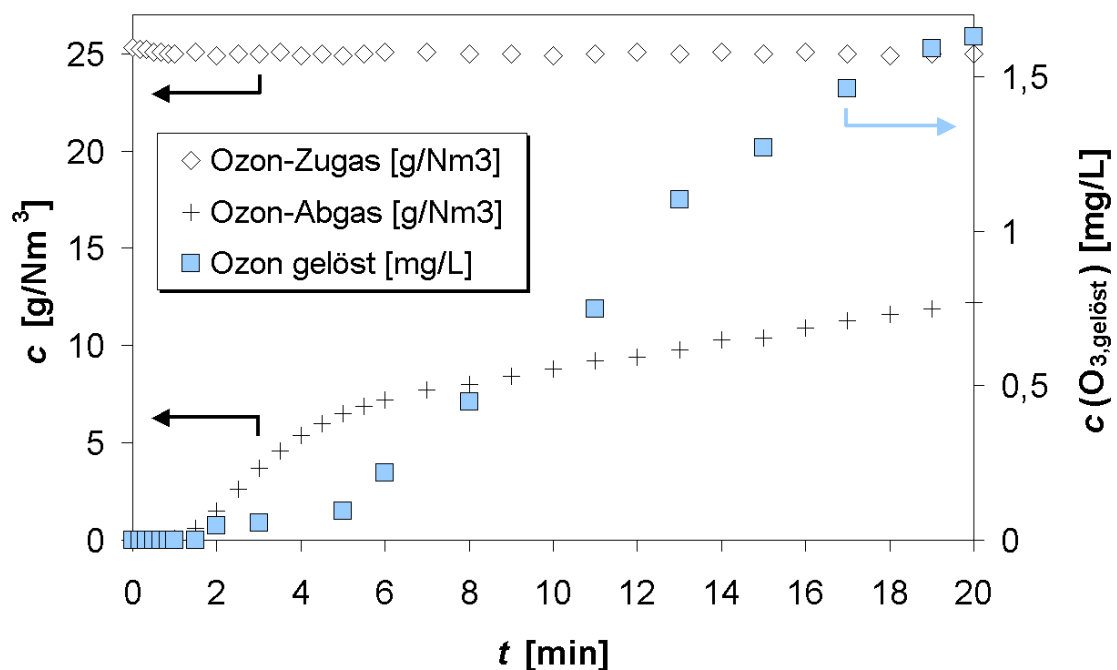
### 8.3.3 Bestimmung des Oxidationsmittelverbrauchs

Die Vielzahl der möglichen Reaktionen bei der chemischen Oxidation von Klarwasserabläufen konventioneller Kläranlagen macht es unmöglich, den Oxidationsmittelbedarf anhand von Reaktionsgleichungen zu bestimmen.

Über eine Ozonbilanz um den Begasungsreaktor kann aber auf einfache Weise der Ozoneintrag und die Ozonzehrung berechnet werden.

#### Ozonbilanz um den Reaktor

In Abbildung 8-1 ist exemplarisch ein sich im Begasungsreaktor einstellendes Ozonkonzentrationsprofil aufgeführt.



**Abbildung 8-1** Ozonprofil im Begasungsreaktor; BOT-G;  $\text{DOC}_0 = 9,8 \text{ mg/L}$ ;  
 $\text{O}_3\text{-Zugask} = 25 \text{ g/Nm}^3$

Mit Gleichung 8-1 kann bei bekannten Ozonzugask-, Ozonabgas- und Ozon gelöst Konzentrationen die Ozonzehrung in mg Ozon pro L genutztes Reaktorvolumen berechnet werden.

$$Z_{\text{O}_3}(t_n) = \sum_{i=1}^n Z_{\text{O}_3,i} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(c_{\text{O}_3,\text{zu}}(t_i) - c_{\text{O}_3,\text{ab}}(t_i)) \cdot \dot{V}_{\text{Gas}} \cdot \Delta t_i}{V_{\text{Abwasser}}(t_i)} \right] \cdot c_{\text{O}_3,\text{gelöst}}(t_i) \quad \text{Gl. 8-1}$$

### 8.3.4 Beschreibung der verwendeten Wässer zur Entfernung der Spurenstoffe im Blasensäulenreaktor

Insgesamt wurden wie in Kapitel 8.1 beschrieben Klarläufe von drei verschiedenen konventionellen Kläranlagen untersucht. In Tabelle 8-4 sind die verwendeten Wässer, nach Messblöcken sortiert, dargestellt und charakterisiert.

**Tabelle 8-4** Versuchsbedingungen (Temperatur, pH, DOC<sub>0</sub>, CSB<sub>0</sub>)

Messblock	Temperatur	pH	pH	DOC <sub>0</sub>	CSB <sub>0</sub>
	[°C]	vor Ozonung [-]	nach Ozonung [-]	[mg/L]	[mg/L]
A	22,0	7,2	-	8,6	27,3
B	22,0	7,5	-	9,5	34,1
C	22,0	7,3	-	9,4	28,8
D	23,0	7,2	-	6,2	21,1
E	23,0	7,6	7,7	7,6	20,7
F	22,0	7,5	7,8	9,1	21,0
G	21,5	7,2	7,4	9,8	28,0
H	21,0	7,2	7,5	9,5	27,6
I	18,0	7,1	7,4	<b>11,7</b>	<b>40,0</b>
J	17,0	6,9	7,1	9,5	26,1
K	-	-	-	-	-
L	-	-	-	-	-
M	20,0	7,3	7,6	<b>17,0</b>	<b>64,0</b>
N	20,0	7,4	7,7	<b>16,0</b>	<b>60,0</b>

Temperatur ± 0,5 °C, pH nach 15 min Ozonung, **fett** = Tage mit aussergewöhnlich hoher Abwasser-Matrix

Der Klarlauf wurde noch am selben Tag im Labor der Universität Dortmund im Batchtest untersucht. Vor den Versuchen wurde jedes Mal der pH-Wert, die Wassertemperatur, der DOC und der CSB gemessen. Im Weiteren erfuhr das Wasser keine weitere Vorbehandlung, da möglichst realitätsnah der Abbau der Spurenstoffe untersucht werden sollte.

Durch eine 20 minütige Ozonung wird, wie aus Tabelle 8-4 ersichtlich eine pH Verschiebung um 0,2 Einheiten hervorgerufen. Bei einer Verschiebung in dieser Größenordnung ist aber bei der Einleitung des ozonbehandelten Wassers in den Vorfluter keine Gefahr für das Schutzziel Gewässer zu erwarten.

## 8.4 Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe

Ziel der Oxidation mit Ozon ist nicht die Mineralisierung der organischen Stoffe, sondern deren Umwandlung. Mit einem minimalen Einsatz von Ozon soll die biologische Verfügbarkeit auf ein mögliches Maximum gebracht werden. Persistente organische synthetische Einzelstoffe oder deren Metabolite, die danach nicht in einer biologisch verfügbaren Form vorliegen, sollen wenigstens verändert vorliegen, so dass von ihnen keine nachteilige Wirkung auf die Umwelt ausgehen kann.

In diesem Kapitel wird die Veränderung der Summenparameter DOC, CSB und BSB<sub>5</sub> durch die Ozonbehandlung vorgestellt. Im Kapitel 8.5 wird die Entfernung von persistenten Einzelstoffen dargestellt und diskutiert.

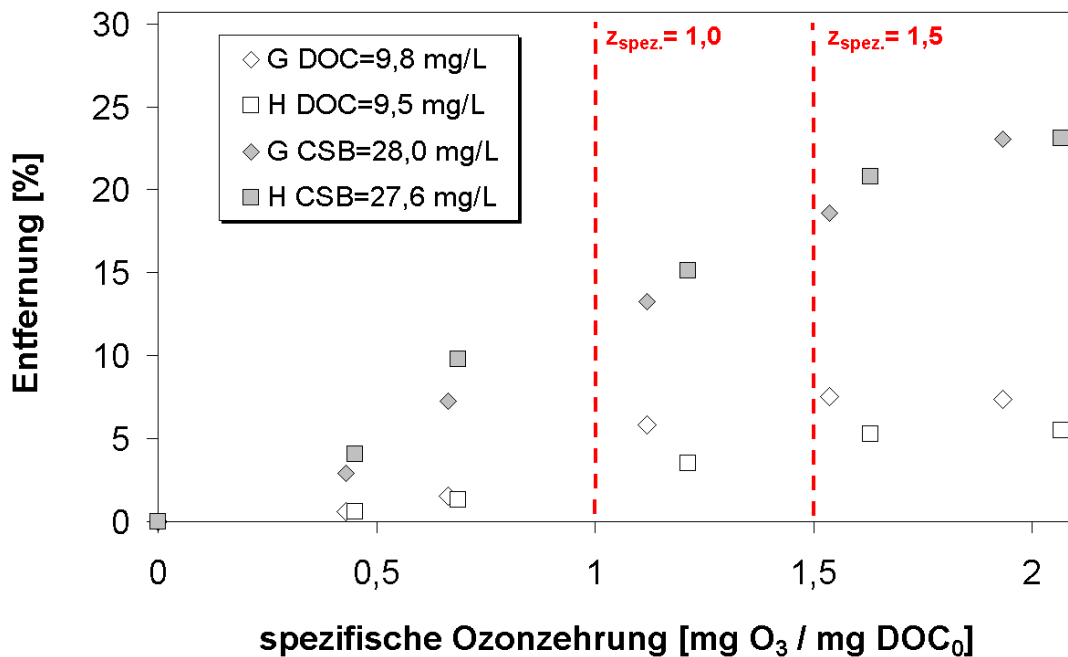
### 8.4.1 Summenparameter DOC, CSB, BSB<sub>5</sub>

Da die DOC bzw. CSB Konzentrationen im Abwasser schwanken, ist es ein Bezug auf den DOC<sub>0</sub> sehr sinnvoll. Die spezifische Ozonzehrung ergibt sich demnach in mg Ozonzehrung pro mg Anfangsgehalt an DOC (vgl. Kapitel 8.2.4).

$$Z_{spez} = \frac{Z_{O_3}}{DOC_0} \quad \text{Gl. 8-1}$$

In Abbildung 8-2 ist die Entwicklung von DOC und CSB über die spezifische Ozonzehrung für die Klarläufe des Klärwerks Bottrop dargestellt.

Konkret bedeutet dies, dass der Einfluss eines steigenden Ozoneintrags auf die Parameter DOC und CSB aufgezeigt wird.



**Abbildung 8-2** Entwicklung von DOC und CSB über die spezifische Ozonzehrung

Eine spezifische Ozonzehrung um 0,7 mg/mg entfernt den CSB im Klarlauf der Ozonbehandelten Abwässer um ca. 7 bis 10 %. Eine Verdopplung der spezifischen Ozonzehrung auf 1,5 mg/mg bedeutet einen CSB-Abbau von etwa 18 %. Mit entsprechenden spezifischen Ozonzehrungsraten wird hingegen kaum eine messbare Verringerung des DOC festgestellt. Das bedeutet, es findet keine signifikante Mineralisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe statt. Vielmehr werden die Inhaltstoffe chemisch umgewandelt.

Grundsätzlich ist die Ozonung der verschiedenen Klarläufe miteinander vergleichbar. Eine grundlegende Voraussetzung sind dabei jedoch ähnliche DOC<sub>0</sub> und CSB<sub>0</sub> Konzentrationen. Daher sind diese in der Legende in Abbildung 8-2 notiert.

Drewes et al. [Dre97] zeigten in ihren Untersuchungen praktisch identische Entfernungsgrade beim DOC. Für einen Klarlauf aus der Kläranlage Ruhleben mit einem DOC<sub>0</sub> von 13,5 mg/L werden entsprechend [Dre97] bei einer Ozonzehrung von 27 mg/L ( $z_{\text{spez.}} = 2 \text{ mg/mg DOC}_0$ ) etwa 10 % des DOC mineralisiert.

Mit dem Abwasser aus Bottrop (DOC<sub>0</sub> = 9,5 mg/L) wird beispielsweise bei einer Ozonzehrung von 19 mg/L ( $z_{\text{spez.}} = 2 \text{ mg/mg DOC}_0$ ) eine Mineralisierung von 7,4 % festgestellt.

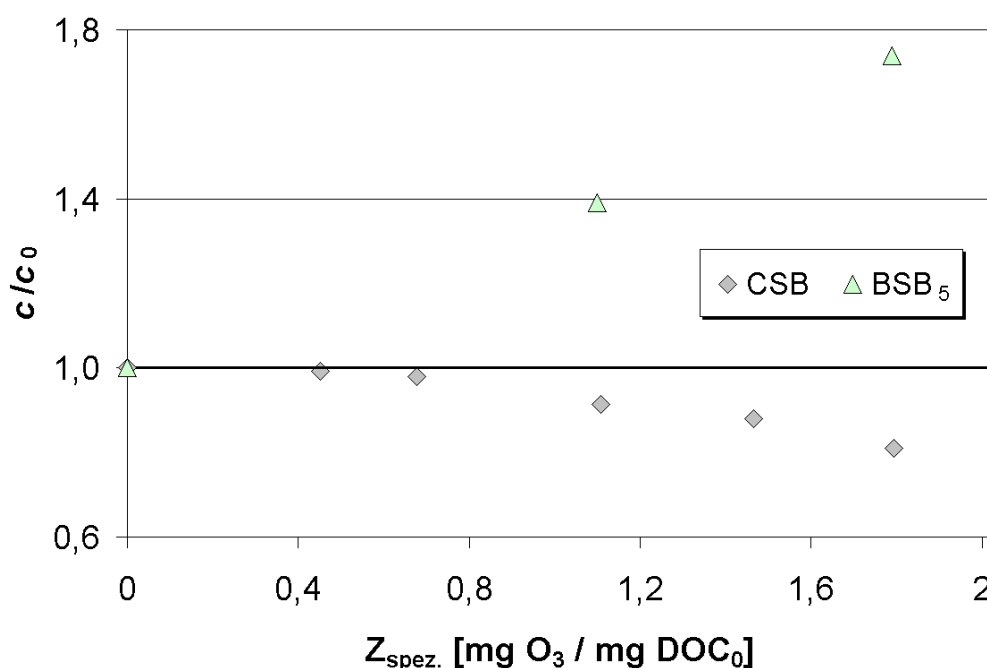
Die hier gemachten Beobachtungen können Galapate et al. [Gal01] bestätigen. Geringe Ozoneinträge führen nur geringfügig zu einer Mineralisierung des DOC. Die

Veränderungen sind eher struktureller Natur, welche sich in der Entwicklung des CSB, wie zuvor gesehen, aber auch in der Entwicklung des BSB<sub>5</sub>, die im Folgenden genauer betrachtet wird, deutlich erkennbar wird.

### Entwicklung von BSB<sub>5</sub> und CSB

Abbildung 8-3 stellt die Entwicklung der Summenparameter CSB und BSB<sub>5</sub> über die spezifische Ozonzehrung dar (Messblock: BOT-J). Mit steigender Ozonzehrung sinkt der CSB von 25 mg/L auf 20 mg/L ( $Z_{\text{spez.}}=1,79$  mg/mg). Daraus ergibt sich ein Bedarf von 3,4 mg Ozon pro mg entfernter CSB. Dieser Wert ist verglichen mit den Ergebnissen aus [Sch06] recht hoch, entspricht allerdings den Werten von industriellen Abwässern oder Deponiesickerwässern [Sch06].

Der Reduzierung des CSB steht ein steigender biologische Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) von 2,3 mg/L auf 4,0 mg/L bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,79 mg/mg gegenüber.



**Abbildung 8-3** Entwicklung von CSB und BSB<sub>5</sub> über die spezifische Ozonzehrung (DOC<sub>0</sub>=9,5 mg/L; CSB<sub>0</sub>=26,1 mg/L; BSB<sub>5,0</sub>=2,3 mg/L)

Das Verhältnis von BSB<sub>5</sub> / CSB steigt von 0,09 über 0,15 ( $Z_{\text{spez.}}=1,1$  mg/mg) auf maximal 0,2 bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,79 mg/mg. Dies zeigt die wenn auch geringe aber messbar verbesserte biologische Abbaubarkeit des DOC nach der Ozonbehandlung.



## 8.5 Messergebnisse zum Spurenstoffabbau im Klarlauf der Untersuchungskläranlagen mittels Ozon

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse zum Abbau aller relevanten Spurenstoffe mit Ozon vorgestellt.

Die Ergebnisdarstellung erfolgt nach Stoffgruppeneinteilung:

- Pharmaka
- Röntgenkontrastmittel (RKM)
- Personal Care Produkte (PCPs)
- Industriechemikalien
- Chlorierte Organophosphate
- Alkylphenole
- Zinnorganika
- Phthalate

Innerhalb dieser Gruppen wird der Spurenstoffabbau für jede Einzelverbindung in Konzentrations-Zeitdiagrammen dargestellt. Die grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgt an ausgewählten aussagekräftigen Beispielen. Später erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu allen Verbindungen und Messblöcken in tabellarischer Form.

*Erläuterung zur Legende der Abbildung 8-4 bis Abbildung 8-27.*

Als Beispiel:

K-B-9,5-25

K=Köln; B=Messblock; 9,5=DOC<sub>0</sub>, 25=Zugaskonzentration Ozon in g/Nm<sup>3</sup>

### 8.5.1 Abbau von Pharmaka

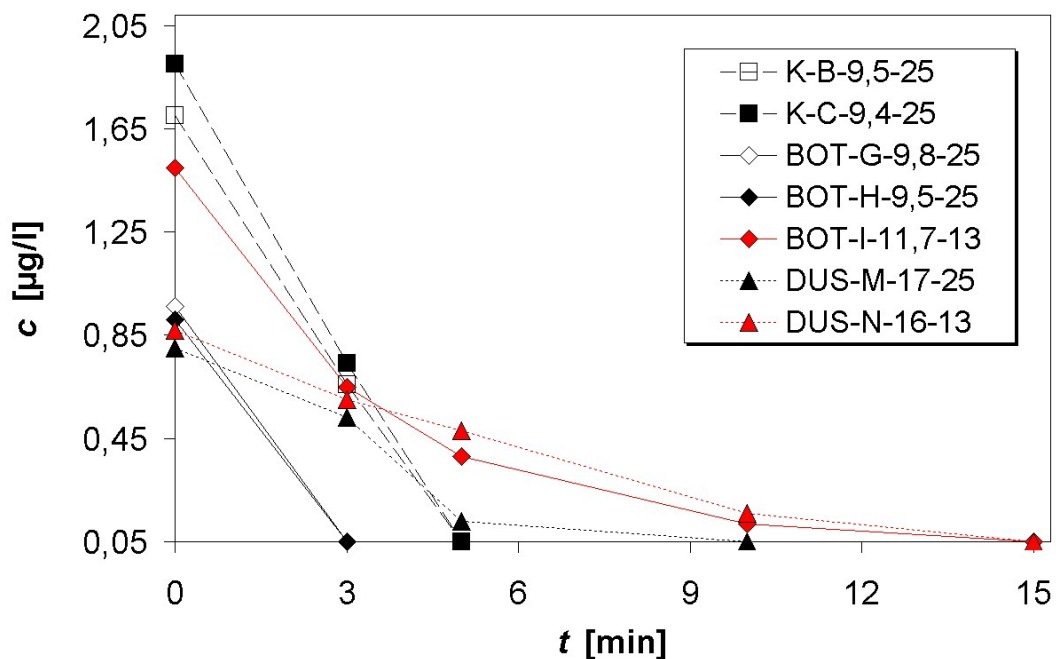
In den Abbildung 8-4 bis Abbildung 8-8 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe derjenigen Arzneistoffe aufgetragen, deren Ablaufkonzentration der Kläranlage also der Startkonzentration für die Ozonbehandlung um bzw. über 1 µg/L liegen. Eine Ausnahme bildet in Abbildung 8-9 dargestellt das Atenolol. Hier liegen die Zulaufkonzentrationen für die Ozonstufe in allen drei Abwässern unter 0,5 µg/L.

Speziell am Beispiel des Atenolols wird gezeigt, wie sich eine Verbindung im Abwasser im unteren µg/L-Bereich mit Ozon entfernen lässt, wobei Atenolol mit einer abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante von ca.  $300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  zu den Verbindungen zählt, die sicherlich in Konkurrenz mit der Abwassermatrix mit Ozon reagiert und trotzdem eine Chance besitzt, bis zur Bestimmungsgrenze abgebaut zu werden.

Die gesonderte Betrachtung des Atenolols ist unter dem oben genannten Gesichtspunkt vor allem deshalb sinnvoll, weil es sich bei den zahlreichen Reaktionen des Ozons mit Spurenstoffen immer um Reaktionen zweiter Ordnung handelt und die Spurenstoffstartkonzentrationen einen limitierenden Faktor hinsichtlich der Abbaugeschwindigkeit darstellen können.

#### Diclofenac

Das Antiphlogistikum Diclofenac besitzt eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon ( $k(\text{O}_3)=1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [Hub03]. Daher sollte Diclofenac trotz des massiven Einflusses der Abwasser-Hintergrundmatrix sehr gut mit Ozon abgebaut werden. Wie aus Abbildung 8-4 eindeutig hervorgeht, entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen.



**Abbildung 8-4** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Diclofenac

Unabhängig von der Diclofenac Startkonzentration im Abwasser kann die Verbindung mit Ozon nach maximal 5 Minuten vollständig (bis zur BG) abgebaut werden (siehe schwarze und weiße Symbole). Hierzu ist eine applizierte Ozondosis von maximal 7 mg/L notwendig. Die Konkurrenzreaktionen des Ozons mit der Abwassermatrix haben selbst bei einem DOC von 17 mg/L keinen dramatischen Einfluss auf den gezielten Spurenstoffabbau. Wird die Ozonzugaskonzentration auf 13 mg/L reduziert (rote Symbole) verlängert sich jetzt zwar die Behandlungsdauer auf 10 bis 15 Minuten, stellt aber hinsichtlich der Effektivität des Behandlungsverfahrens zum Abbau von Diclofenac aus den Klarwässern der drei Untersuchungskläranlagen keinen limitierenden Faktor dar. Die applizierten Ozondosen bleiben quasi identisch (vgl. Tabelle 8-3).

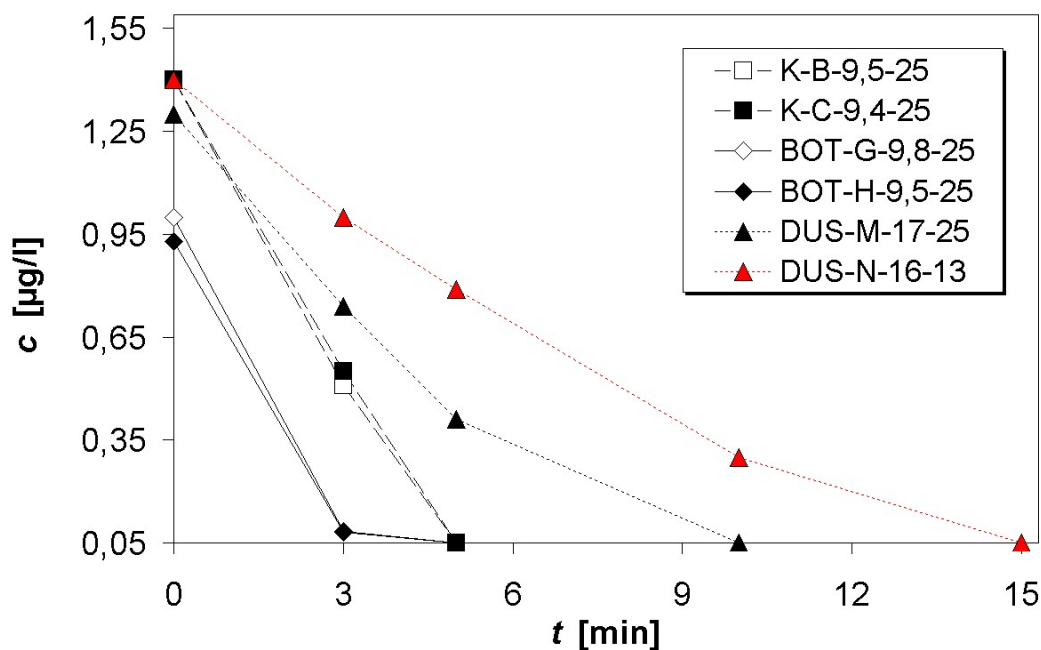
Fazit:

Diclofenac wird in allen 12 Versuchen vollständig bis zur BG abgebaut. Dabei reicht in jedem Fall eine reduzierte Ozonzugaskonzentration von 13 mg/L und eine Behandlungsdauer von maximal 15 Minuten aus um die Verbindung auch aus höher belastetem Abwasser ökonomisch zu entfernen.

### Carbamazepin

Das Antiepileptikum Carbamazepin besitzt eine fast ebenso hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon ( $k(\text{O}_3) = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [Hub03] wie das Diclofenac.

Daher sollte auch das Carbamazepin trotz des massiven Einflusses der Abwasser-Hintergrundmatrix sehr gut mit Ozon abgebaut werden. Wie aus Abbildung 8-5 eindeutig hervorgeht, entsprechen auch hier die Ergebnisse vollständig den Erwartungen.



**Abbildung 8-5** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Carbamazepin

Die Ergebnisdiskussion entspricht der des Diclofenacs. Beide Verbindungen sind charakterisiert durch eine nahezu gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon  $k_{\text{Diclofenac}} = 3 \times k_{\text{Carbamazepin}}$ . Daher ähneln sie sich auch im Abbauverhalten im Abwasser.

Fazit:

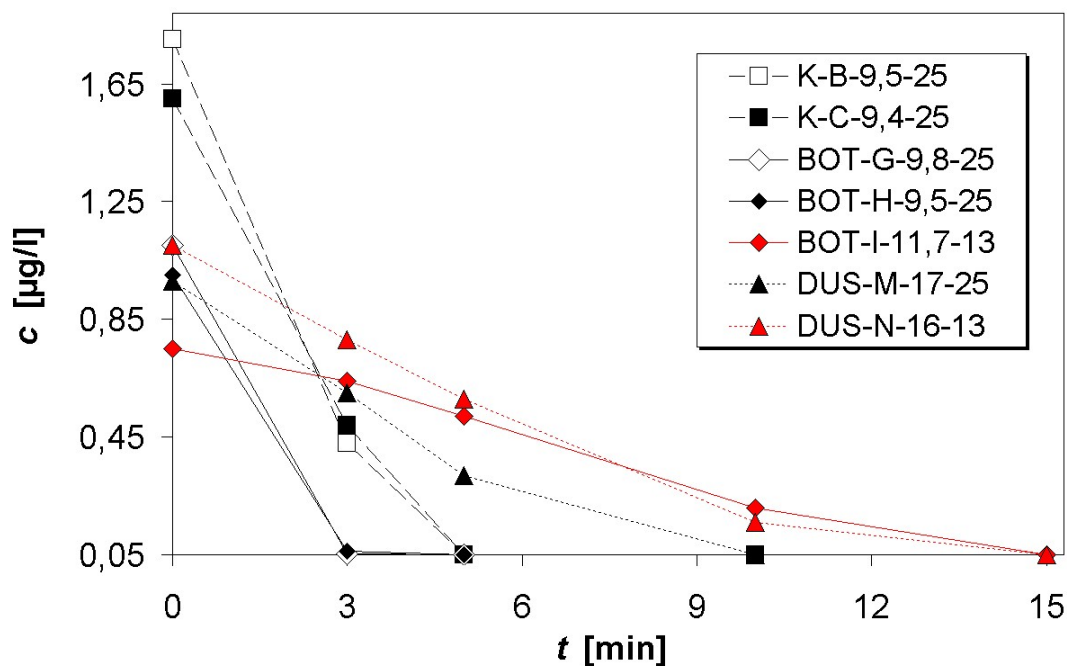
Carbamazepin wird in allen 12 Versuchen vollständig bis zur BG abgebaut. Dabei reicht in jedem Fall eine reduzierte Ozonzugaskonzentration von 13 mg/L und eine Behandlungsdauer von maximal 15 Minuten aus um die Verbindung auch aus höher belastetem Abwasser zu entfernen (max. applizierte Ozondosis 11,5 mg/L).

### Sotalol

Sotalol gehört zur Gruppe der Sulfonamidantibiotika. Wie in [MUN04a] bereits erörtert, besitzt diese Verbindung zwei ozonreaktive funktionelle Gruppen, den aromatischen Ring und die sekundäre Aminogruppe. Die Reaktivität der letzteren ist stark

pH-abhängig. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Abbaubarkeit auch im Abwasser bei moderaten Ozonkonzentrationen möglich ist.

Wie aus Abbildung 8-6 deutlich wird, kann Sotalol im Abwasser mit Ozon vollständig bis zur Bestimmungsgrenze entfernt werden.



**Abbildung 8-6** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Sotalol

In Abhängigkeit von der applizierten Ozondosis und der DOC Belastung des Abwassers variiert der vollständige Abbau zwischen 3 und 15 Minuten. So wird bei einer Abwassermatrix mit einem durchschnittlichen Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff von 9,5 mg/L der vollständige Abbau im Klarwasser der KA Bottrop bereits nach drei Minuten und im Klarwasser des GW Köln-Stammheim nach fünf Minuten Ozonbehandlung erreicht. Der Reinigungserfolg sinkt bzw. die notwendige Reinigungsdauer verlängert sich mit stärker DOC haltigem Abwasser. So werden im konkreten Fall 10 Minuten Ozonung erforderlich um Sotalol aus einer Matrix mit 17 mg/L DOC zu entfernen. Die Behandlungsdauer verlängert sich um ein Weiteres, wenn die Ozonzugaskonzentration von  $25 \text{ g/Nm}^3$  auf  $13 \text{ g/Nm}^3$  deutlich reduziert wird. Die Versuche BOT-I und DUS-N zeigen eindeutig den Einfluss der geringeren applizierten Ozondosis.

Die Sotalolkonzentrationen im biologisch gereinigten Abwasser der Untersuchungskläranlagen schwankt zwischen  $0,7 \mu\text{g/L}$  und  $1,8 \mu\text{g/L}$ . In jedem Fall, also auch bei sehr geringer Konzentration im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich, kann Sotalol effektiv abgebaut werden.

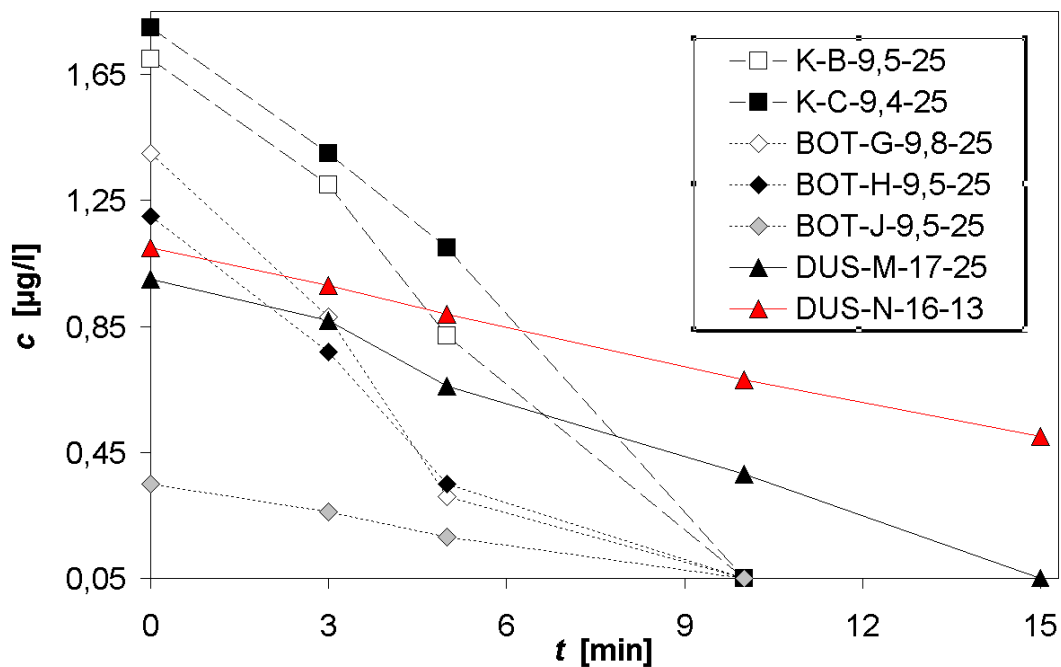
Fazit:

Sotalol kann auch aus höher belasteten Abwässern, wie sie zu Trockenwetterzeiten zu erwarten sind effektiv über Ozon abgebaut werden. Die längste Behandlungsdauer beträgt auf Basis dieser Versuche 15 Minuten. Die hierbei maximal zu applizierende Ozondosis beträgt 11,5 mg/L.

### Metoprolol

Metoprolol gehört zur Gruppe der Betablocker. Im Metoprolol ist der Benzolring durch einen Alkyl- und einen Alkoxy substituenten aktiviert. In Reinwasserversuchen zur Quantifizierung der Geschwindigkeitskonstanten wird ein Wert von  $2700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  gemessen. Damit ist Metoprolol eindeutig mit Ozon im Abwasser abbaubar. Dies bestätigen auch die in Abbildung 8-7 dargestellten Ergebnisse.

Die Abbauversuche mit Kölner und Bottroper Abwasser zeigen übereinstimmende Ergebnisse. Die Matrix des Abwassers ist in allen drei Messblöcken mit 9,5 mg/L DOC identisch. Mit einer Zugaskonzentration von  $25 \text{ g/Nm}^3$  ist Metoprolol nach 10 Minuten im Abwasser nicht mehr bestimmbar. Die applizierte Ozondosis beträgt hierbei 15 mg/L. Das hier erhaltene Ergebnis korreliert sehr gut mit den Ergebnissen aus Ternes et al. [Ter03]. Hier wurde ein vollständiger Abbau von Metoprolol mit einer Startkonzentration von  $1,7 \mu\text{g/L}$  nach 18 Minuten und einer applizierten Ozondosis von 10 bis 15 mg/L erzielt. Der CSB liegt bei den Versuchen von Ternes et al. bei 30 mg/L.



**Abbildung 8-7** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Metoprolol

Im Vergleich der Abbauversuchen K-B und K-C bzw. BOT-G bis BOT-J zu den Versuchen mit dem Abwasser aus Düsseldorf (Messblöcke DUS-M und DUS-N) ist ein signifikant langsamerer Abbau zu erkennen. Dies ist auf die höhere organische Belastung mit einem DOC von 17 mg/L (DUS-M), bzw. 16 mg/L (DUS-N) zurückzuführen. Im zuletzt genannten Versuch wurde zudem die Zugaskonzentration halbiert. Erst jetzt ist ein Abbau bis zur Bestimmungsgrenze bei hoher Abwassermatrix nicht mehr gewährleistet. Der Gesamtabbaugrad beträgt hierbei nur noch 55 %.

Fazit:

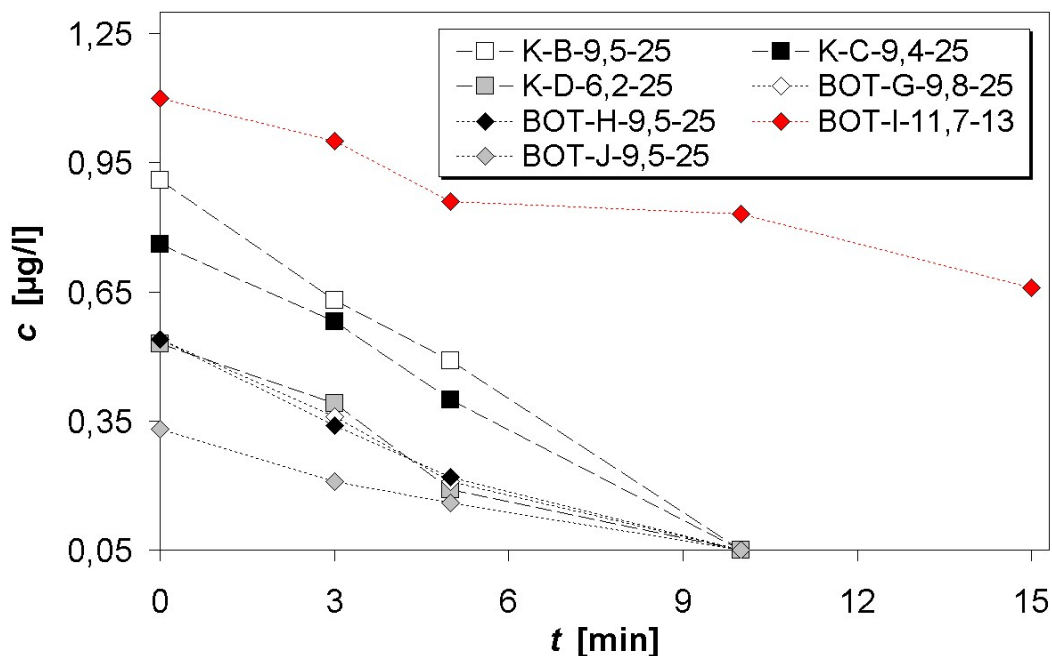
Metoprolol kann auch aus höher belasteten Abwässern wie sie zu Trockenwetterzeiten zu erwarten sind effektiv über Ozon abgebaut werden. Die längste Behandlungsdauer beträgt auf Basis dieser Versuche 15 Minuten. Die hierbei maximal notwendig zu applizierende Ozondosis auf Basis dieser Versuche wird zwischen 13,0 und 20,0 mg/L liegen.

## Bezafibrat

Bezafibrat gehört zur Gruppe der Lipidsenker. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde von Huber et al. [Hub03] zu  $590 \pm 50 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  bestimmt. Damit sollte Bezafibrat mit Ozon im Abwasser abgebaut werden können.

In 8 von 11 Versuchen kann Bezafibrat nach 10 minütiger Ozonbehandlung im Blasensäulenreaktor bis zur BG abgebaut werden. Die Ozonzugaskonzentration liegt bei  $25 \text{ g/Nm}^3$ . Auch die Tatsache, dass Bezafibrat kaum über  $1 \text{ }\mu\text{g/L}$  im Abwasser detektiert wird und damit deutlich im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegt, hat keinen negativen Einfluss auf einen ökonomischen Abbau der Verbindung.

Bei erhöhter Konzentration an organischem Hintergrundmaterial ist eine Behandlungsdauer von 15 Minuten notwendig (DUS-M). Wird die Ozonzugaskonzentration auf  $13 \text{ g/Nm}^3$  reduziert ist ein vollständiger Abbau bei hoher Abwassermatrix im untersuchten Behandlungszeitraum nicht mehr möglich. Mit einer entsprechend längeren Behandlungsdauer dürfte aber das gewünschte Reinigungsziel, auch bei geringerer Ozonzugaskonzentration, erreicht werden. Es ist davon auszugehen, dass der Einfluss schnell reagierender Matrixkomponenten geringer wird, die Ozonzehrung abfällt und Bezafibrat folglich bis zur BG abgebaut werden kann.



**Abbildung 8-8** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Bezafibrat

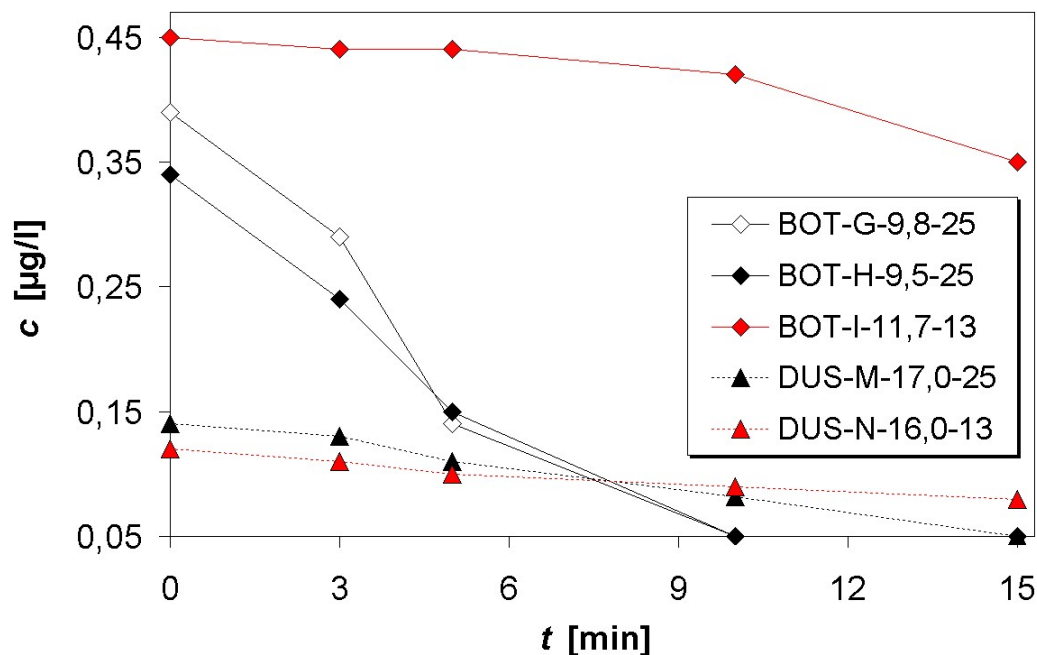


Fazit:

Bezafibrat kann auch aus höher belasteten Abwässern wie sie zu Trockenwetterzeiten zu erwarten sind effektiv über Ozon abgebaut werden. Die längste Behandlungsdauer beträgt auf Basis dieser Versuche 15 Minuten. Die hierbei maximal notwendig zu applizierende Ozondosis auf Basis dieser Versuche wird ähnlich wie beim Metoprolol zwischen 13,0 und 20,0 mg/L liegen.

### Atenolol

Atenolol gehört ebenso wie Metoprolol zur Gruppe der Betablocker. Atenolol hat zwei funktionelle ozonreaktive Gruppen, die aliphatische Aminogruppe und den durch die Alkoxy- Acetylamidogruppen aktivierten Aromaten. Da die Amidgruppe allerdings sehr stark Elektronen aus dem Benzolring zieht, dürfte im Gegensatz zum Metoprolol, für das eine Geschwindigkeitskonstante von  $2700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  gemessen wurde, die Konstante für Atenolol um mindestens eine Größenordnung niedriger liegen ( $k_{\text{Atenolol}} \approx 300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Damit ist die Verbindung durchaus mit Ozon abbaubar, der Einfluss erhöhter Abwassermatrizes sollte allerdings deutlich werden.



**Abbildung 8-9** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Atenolol

In 7 von 10 Versuchen kann Atenolol nach 10 minütiger Ozonbehandlung im Blasensäulenreaktor bis zur BG abgebaut werden. Die Ozonzugaskonzentration liegt bei  $25 \text{ g/Nm}^3$ . Auch die Tatsache, dass Atenolol kaum über  $0,5 \text{ µg/L}$  im Abwasser detek-

tiert wird und damit deutlich im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegt, hat keinen negativen Einfluss auf einen ökonomischen Abbau der Verbindung.

Bei erhöhter Konzentration an organischem Hintergrundmaterial ist eine Behandlungsdauer von 15 Minuten notwendig (DUS-M). Wird die Ozonzugaskonzentration auf  $13 \text{ g/Nm}^3$  reduziert, ist ein vollständiger Abbau bei hoher Abwassermatrix im untersuchten Behandlungszeitraum nicht mehr möglich. Mit einer entsprechend längeren Behandlungsdauer dürfte aber das gewünschte Reinigungsziel, auch bei geringerer Ozonzugaskonzentration, erreicht werden. Es ist davon auszugehen, dass der Einfluss schnell reagierender Matrixkomponenten geringer wird, die Ozonzehrung abfällt und Atenolol folglich bis zur BG abgebaut werden kann.

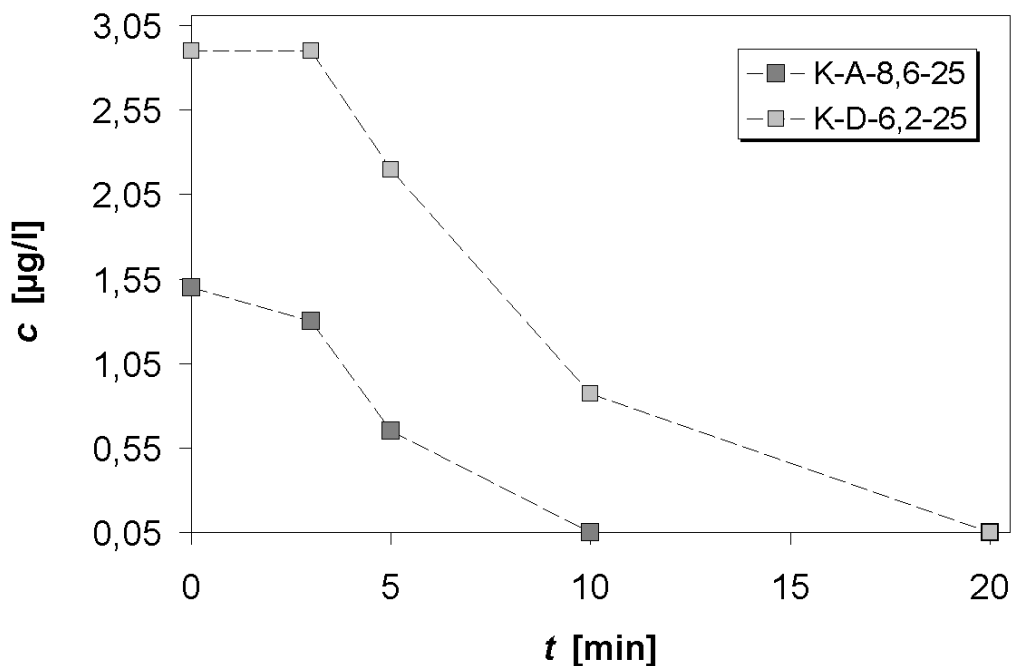
Fazit:

Atenolol kann auch aus höher belasteten Abwässern, wie sie zu Trockenwetterzeiten zu erwarten sind effektiv über Ozon abgebaut werden. Die längste Behandlungsdauer beträgt auf Basis dieser Versuche 15 Minuten. Die hierbei maximal notwendig zu applizierende Ozondosis auf Basis dieser Versuche wird ähnlich wie beim Metoprolol und auch beim Bezafibrat zwischen  $13,0$  und  $20,0 \text{ mg/L}$  liegen.

## 8.5.2 Abbau von Röntgenkontrastmitteln (Iopromid, Iopamidol, Iomeprol, Amidotrizoesäure)

### Iopromid

Iopromid gehört zur Gruppe der Röntgenkontrastmittel. Für die Verbindung wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ermittelt [Hub03]. Dies bedeutet, dass dieser Verbindungstyp weitgehend ozonrefraktär ist. Ein Abbau durch OH-Radikale ist dagegen durchaus möglich. Die Geschwindigkeitskonstante ist allerdings noch unbekannt. Wie aus Abbildung 8-10 deutlich hervorgeht, scheint Iopromid auf radikalischem Reaktionsweg im Abwasser abbaubar zu sein.



**Abbildung 8-10** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Iopromid

In sieben Messblöcken konnte Iopromid im Klarwasserablauf der Kläranlagen oberhalb der BG detektiert und somit für die Ozonexperimente ausgewertet werden. Die Auswertung ergibt, dass Iopromid in sechs Versuchen bis zur BG abgebaut werden konnte (Messblöcke A bis D, F und H). Der DOC liegt in allen Versuchen zwischen 6,2 und 9,5 mg/L. Die Ozonzugaskonzentration beträgt  $25 \text{ g/Nm}^3$ .

Wie aus den in Abbildung 8-10 dargestellten Versuchen hervorgeht, tritt der Abbau erst nach 3 minütiger Begasung des Reaktors ein. Entsprechend der Iopromid Startkonzentration beträgt die Behandlungsdauer 10 oder 20 Minuten. Hierbei werden dann 15 bzw. 30 mg/L Ozon in das Abwasser appliziert. Diese Dosis liegt deutlich

über den applizierten Ozondosen die notwendig sind um die Gruppe der Pharmaka mit Ozon bis zur BG zu eliminieren.

Im dargestellten Experiment (K-A) erhalten wir bei einer Startkonzentration von 1,55 µg/L mit einer applizierten Ozondosis von 15 mg/L und einer Behandlungszeit von 10 Minuten einen Abbau von 97 %.

Aus der Literatur [Ter03] kann das eben beschriebene Ergebnis weitgehend bestätigt werden. Für Iopromid mit einer Startkonzentration von ca. 5 µg/L, konnte mit einer Ozondosis von 10 mg/L und einer Behandlungsdauer von 18 Minuten im Blasensäulenreaktor ein 80 %iger Abbau ermittelt werden.

Im Experiment mit dem Abwasser aus Bottrop (Messblock I, Daten sind hier nicht dargestellt) konnte hingegen ein zu vernachlässigender Abbau des Spurenstoffs ermittelt werden. Der DOC liegt hier bei 11,7 mg/L, die Ozonzugaskonzentration bei 13 g/Nm<sup>3</sup> und die applizierte Ozondosis bis Versuchsende (15 min) liegt bei 11,5 mg/L.

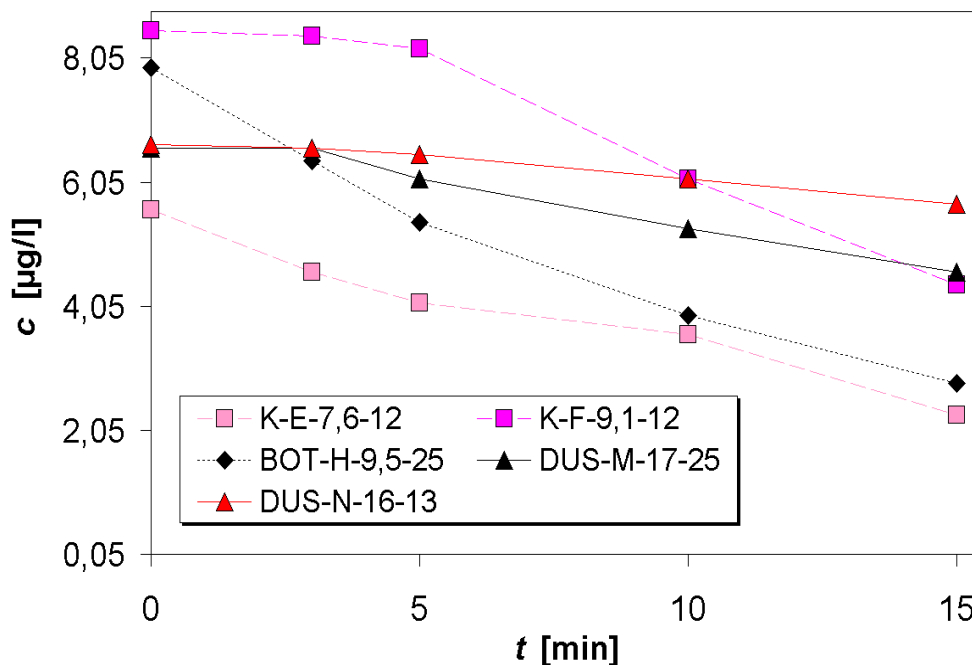
Fazit:

Iopromid ist ozonrefraktär,  $k(\text{O}_3)=0,8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und kann somit nur über OH-Radikale oxidativ im Abwasser effektiv entfernt werden. Aus den durchgeführten Experimenten geht hervor, dass für einen Abbau der Verbindung die notwendige Ozondosis zwischen 15 und 30 mg/L bei einer Behandlungsdauer von 15 bis 20 Minuten liegen muss. Der Abbaugrad beträgt im Mittel 97 %. Eine Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann den gewünschten Reinigungserfolg in sofern verbessern, als dass weniger Ozon dem Abwasser appliziert werden muss und die Behandlungszeit reduziert werden kann [Ter03].

## lopamidol

Wie schon für das lopromid erläutert, ist auch lopamidol ozonrefraktär. Auch hier ist der aromatische Ring durch die drei Halogenatome desaktiviert [MUN04a]. Die Geschwindigkeitskonstante wurde bislang nicht ermittelt, kann aber mit guter Genauigkeit mit  $< 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  angenommen werden, da diese Verbindung strukturell der des lopromid extrem ähnelt. Ein Abbau des Spurenstoffs über OH-Radikale ist aber durchaus möglich.

Die Ergebnisse der Ozonung der Verbindung in den drei untersuchten Abwässern sind in Abbildung 8-11 dargestellt.



**Abbildung 8-11** Konzentrations-Zeit-Verläufe von lopamidol

lopamidol kann in keinem der dargestellten Experimente bis zur BG eliminiert werden.

In den Versuchen A bis D (Köln) (im Diagramm nicht dargestellt) wurde 20 Minuten mit Ozon behandelt, dabei wurden 30 mg/L Ozon appliziert. Der DOC variiert zwischen 6,2 und 9,5 mg/L. Der mittlere Abbaugrad beträgt 98 %.

In den Versuchen E bis F (Köln) (siehe Abbildung 8-11) wurde 15 Minuten mit Ozon behandelt. Die applizierte Ozondosis beträgt ca. 11 mg/L. Der DOC im Abwasser beträgt 7,6 (E) und 9,1 mg/L (F). Der mittlere Abbaugrad beträgt hier nur noch 54 %.

Die Experimente zum lopamidolabbau im Abwasser der Kläranlage Bottrop ergeben folgendes Ergebnis: Der DOC im Abwasser beträgt in drei Versuchen ca. 9,5 mg/L.

Es wurden über einen Behandlungszeitraum von 15 Minuten 22 mg/L Ozon appliziert. Der sich daraus berechnete Abbaugrad beträgt im Mittel 60 %.

In zwei Experimenten mit Abwasser aus dem Klärwerk Düsseldorf-Süd lag der DOC deutlich erhöht vor. Daraus ergeben sich deutlich niedrigere Abbaugrade für lopamidol. Im Falle des Messblocks M wurde im Abwasser ein DOC von 17 mg/L gemessen. Das Wasser wurde wie das Abwasser aus Bottrop behandelt. lopamidol kann hier bis zu 30 % reduziert werden.

Im Messblock N wird jetzt die Ozondosis auf 11,5 mg/L verringert. Der gemessene Abbau beträgt nur noch 15% bei einer Matrix von 16 mg/L.

Fazit:

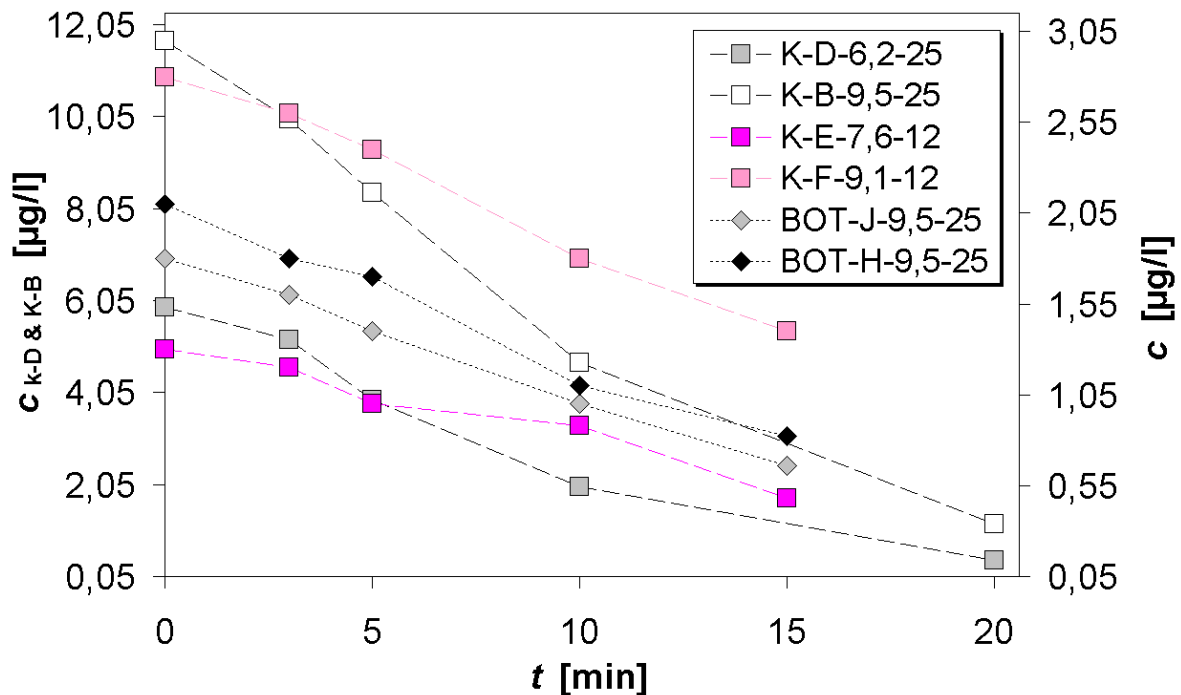
lopamidol kann in keinem Fall im Abwasser über Ozon vollständig abgebaut werden. Erhöhte Abbaugrade werden nur mit sehr hohen Ozondosen erzielt. Ökonomisch kann lopamidol zwischen 50 und 60 % eliminiert werden.

Dieses Ergebnis wird größenordnungsmäßig in den Versuchen von Ternes et al. bestätigt [Ter03]. Hier wird lopamidol 18 Minuten mit 10 mg/L Ozon behandelt und bis zu 57 % reduziert.

## lomeprol

Für lomeprol gelten die selben Voraussetzungen wie für lopamidol und lopromid. Auch hier wird die Eliminierung über OH-Radikale induziert.

Der Abbau dieses Spurenschadstoffs ist in Abbildung 8-12 über den Behandlungszeitraum aufgetragen.



**Abbildung 8-12** Konzentrations-Zeit-Verläufe von lomeprol (Primärachse: K-B & K-D; Sekundärachse: K-E & K-F, BOT-J & BOT-H)

Die Auswertung der Experimente ergibt, dass sich lomeprol im Abwasser der drei Untersuchungskläranlagen effektiv nicht bis zur Bestimmungsgrenze eliminieren lässt. Im Detail bedeutet dies, dass nach einer Behandlungszeit von 15 Minuten bei einem DOC von ca. 9,5 mg/L und einer applizierten Ozondosis von 22 mg/L ca. 60 % der Verbindung nicht mehr detektiert werden.

Ein Vergleich mit Ternes et al. bestätigt auch dieses Ergebnis. Der Abbau beträgt hier ca. 73 % [Ter03]. Die Versuchsbedingungen sind wie beim lopamidol bereits beschrieben.

Verlängert sich der Behandlungszeitraum auf 20 Minuten bei gleichzeitiger Erhöhung der applizierten Ozondosis auf 30 mg/L kann lomeprol bis zu 95 % aus dem Abwasser entfernt werden.

Fazit:

Ökonomisch kann lomeprol um etwa 60 % im Abwasser reduziert werden. Dies gilt sowohl für das Abwasser aus den Kläranlagen Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd als auch für das Abwasser aus dem Klärwerk Bottrop. Liegt eine erhöhte Matrixbelastung im Abwasser vor (Messblöcke M und N) reduziert sich der Abbau auf bis zu 19 %. Bei 20 minütiger Ozonbehandlung (O<sub>3</sub> Dosis 30 mg/L, DOC 9 mg/L) können auch 95 % entfernt werden.

In Tabelle 8-5 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und für Iopromid, Iopamidol und lomeprol bei einer Ozonbehandlung von 20 Minuten gegenübergestellt.

**Tabelle 8-5 RKM Abbau im Abwasser**

Klärwerk	Messblock	Zeit [min]	O <sub>3</sub> - Dosis [mg/L]	Abbau Iopromid [%]	Abbau Iopamidol [%]	Abbau lomeprol [%]
Köln	A	20	30	97	98	95
Köln	B	20	30	99	87	90
Köln	C	20	30	98	85	87
Köln	D	20	30	98	92	93
Köln	E	20	30	n.n.	59	63
Köln	F	20	30	92	48	50
BOT	G	20	30	n.n.	61	60
BOT	H	20	30	97	65	61
DUS	M	20	30	n.n.	30	19
<i>DUS</i>	<i>N</i>	<i>20</i>	<i>15</i>	<i>n.n.</i>	<i>14</i>	<i>14</i>

### Amidotrizoesäure

Die Amidotrizoesäure wird in keinem der Experimente signifikant mit Ozon abgebaut. Das bedeutet, dass auch die Bildung von OH-Radikalen im Abwasser keinen Einfluss auf den Abbaugrad hat. Der Gesamtabbaugrad beträgt 10 %. Ternes et al. ermitteln einen Abbau von 13 % mit einer O<sub>3</sub> Dosis von 10 mg/L und einer Behandlungsdauer von 18 Minuten. Auch die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergibt keine signifikant höhere Reduzierung des Spurenstoffs im Abwasser. Der Einsatz von UV mit O<sub>3</sub> (15 mg/L) eliminiert die Verbindung zu 36 % im Abwasser. Daraus lässt sich eindeutig ableiten, dass die



Amidotrizesäure auch über OH-Radikale nicht ökonomisch vertretbar abgebaut werden kann. AOPs scheinen hier nicht das Mittel der Wahl zu sein.

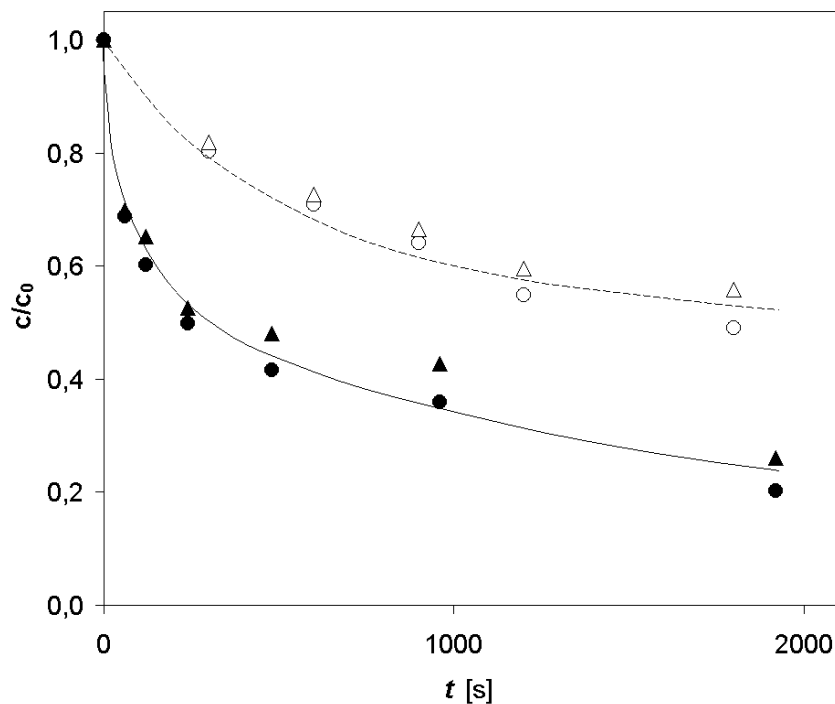
Im Rahmen von Gleichgewichtsversuchen wurde der Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung der Amidotrizesäure aus Abwasser untersucht (siehe Abschlussbericht „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 2, März 2006). Auch hier hat sich gezeigt, dass mit ökonomisch gewählten Aktivkohledosierungen (20 mg/L) die Entfernbarkeit vernachlässigbar klein ist. Erst bei einer Aktivkohlekonzentration von 100 mg/L kann eine Reduzierung der Verbindung nachgewiesen werden.

### 8.5.3 Abbau von Personal Care Produkten (Galaxolid, Tonalid, Triclosan)

#### Galaxolid und Tonalid

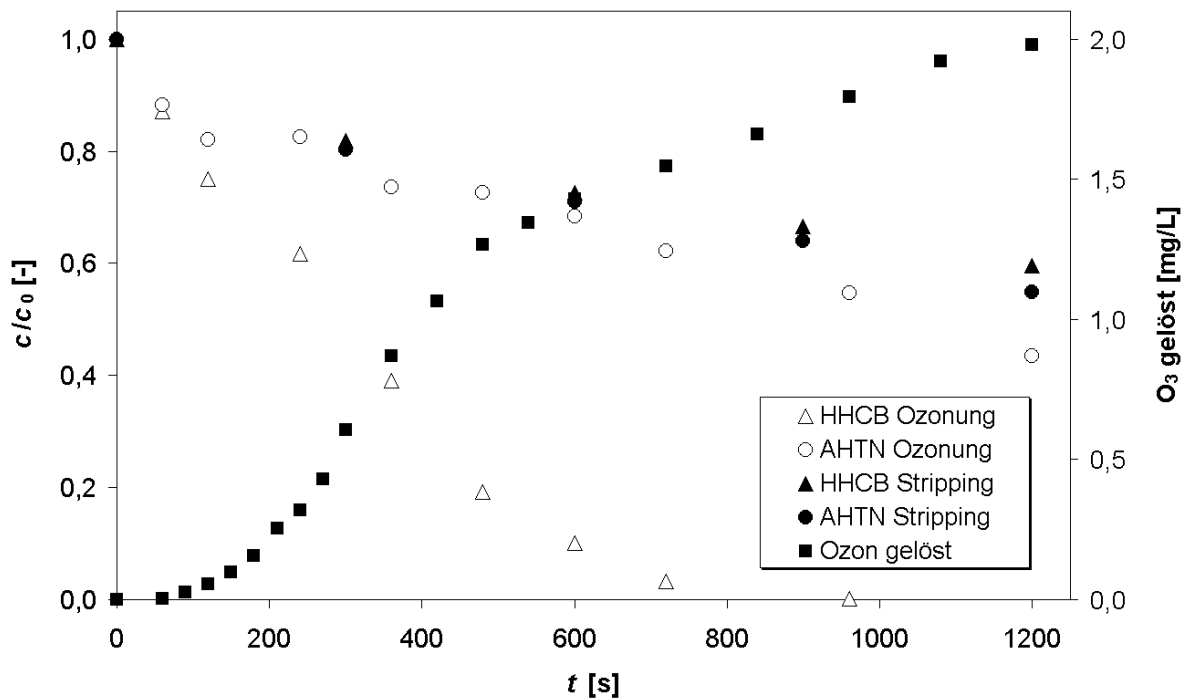
Galaxolid und Tonalid gehören zur Gruppe der synthetischen Moschusduftstoffe. Die Reaktivität der beiden Verbindungen ist durch den aromatischen Ring gekennzeichnet. Die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Reaktion mit molekularem Ozon, als auch für die Reaktion mit OH-Radikalen wurden wie bereits in Kapitel 6.4.3 und Kapitel 6.5 bestimmt. Die Konstanten wurden für Galaxolid zu  $140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und für Tonalid zu  $8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  für die direkte Reaktion experimentell ermittelt und für beide Verbindungen zu  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  für die indirekte Reaktion mit guter Genauigkeit abgeschätzt [Noe06].

Für beide Verbindungen konnte eine nicht zu vernachlässigende Stripwirkung, die auf die hydrophoben Eigenschaften der Moschusstoffe zurückzuführen ist, festgestellt werden (Abbildung 8-13) [Noe06].



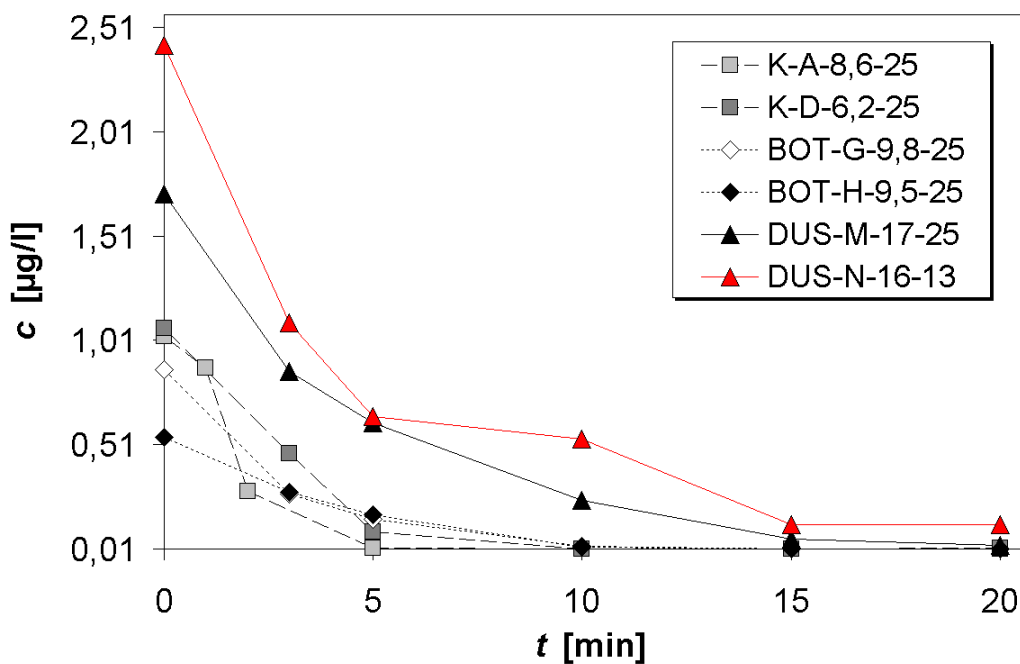
**Abbildung 8-13** Strip-Effekte im Blasensäulenreaktor ( $V_{\text{Gas}}=35 \text{ L/h}$  [offene Symbole] und  $80 \text{ L/h}$  [geschlossene Symbole])

Diese beeinflusst vor allem den Gesamtabbau des langsam mit Ozon reagierenden Tonalids (Abbildung 8-14). Tonalid wird erst weitergehend über die Oxidation mit Ozon abgebaut, wenn eine entsprechend hohe gelöste Ozonkonzentration im Abwasser vorliegt und die Ozonzehrung über die Abwassermatrix abfällt.



**Abbildung 8-14** Einfluss von Strip-Effekten auf den Gesamtabbau vom Galaxolid und Tonalid im Abwasser

In Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16 sind die Restspurenstoffkonzentrationen bei der Verbindungen über die Behandlungsdauer für sechs verschiedene Messblöcke dargestellt.



**Abbildung 8-15** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Galaxolid (HHCB)

Mit Ausnahme der Versuche I (im Diagramm nicht dargestellt), M und N wird Galaxolid bis zur Bestimmungsgrenze im Abwasser abgebaut.

In den Experimenten mit Kölner Abwasser (A und D) und dem Abwasser aus Bottrop (G und H) wird der Spurenstoff nach 10 Minuten im ozonbehandelten Wasser nicht mehr detektiert (Abbaugrad 99 bzw. 97 %). Die applizierte Ozondosis liegt hier bei 15 mg/L.

In dem Experiment mit Düsseldorfer Abwasser (N) liegt eine erhöhte Abwassermatrix ( $\text{DOC}_0 = 16 \text{ mg/L}$ ) und auch eine erhöhte Spurenstoffkonzentration von  $2,4 \mu\text{g/L}$  vor. Hier wird Galaxolid auch nach 20 minütiger Ozonbehandlung nicht vollständig abgebaut. Die Restkonzentration beträgt  $0,126 \mu\text{g/L}$  bei einem Gesamtabbau von 95 %.

Auch im Klarlauf aus Bottrop (Versuch I) verbleibt nach 20 minütiger Ozonbehandlung eine Restspurenstoffkonzentration von  $0,086 \mu\text{g/L}$  im Abwasser ( $\text{DOC}_0=11,7 \text{ mg/L}$ ). Der Gesamtabbau beträgt aber auch hier 92 %. In beiden zuvor genannten Experimenten (N und I) wird eine Ozondosis vom  $15,5 \text{ mg/L}$  in 20 Minuten appliziert.

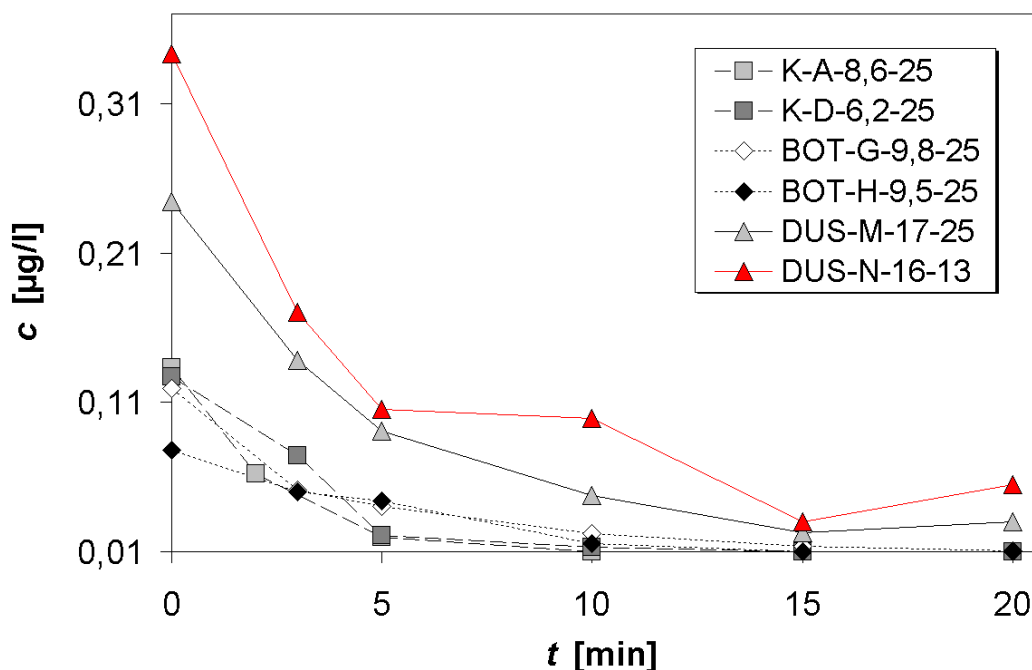
Fazit für Galaxolid:

Grundsätzlich kann Galaxolid effektiv aus dem biologisch gereinigten Abwasser der drei Kläranlagen entfernt werden. Der Gesamtabbaugrad beträgt auch bei höherer  $\text{DOC}_0$  Belastung von  $17 \text{ mg/L}$  einer Behandlungsdauer von 20 Minuten und einer applizierten  $\text{O}_3$  Dosis von  $15,5 \text{ mg/L}$  mindestens 92 %. Damit sollte Galaxolid mit Restkonzentrationen von etwa  $0,13 \mu\text{g/L}$  im Abwasser keine Gefährdung für die aquatische Umwelt darstellen (vgl. Kapitel 9). In Tabelle 8-6 sind die Abbaugrade aus den verschiedenen Experimenten noch einmal zusammengefasst.

Ternes et al. ermitteln einen Gesamtabbau von 93 % [Ter03] für diese Verbindung.

Für Tonalid wird grundsätzlich ein schlechteres Reinigungsergebnis erzielt, als für Galaxolid. Dies lässt sich mit der um mehr als Faktor 10 kleineren Geschwindigkeitskonstanten erklären. Daraus ergibt sich wie schon gezeigt auch der dominierende Einfluss der Strippwirkung auf den Spurenstoffabbau. Es sei daher auch an dieser Stelle angemerkt, dass die die Oxidation beeinflussenden Faktoren, wie Matrixbelastung, Spurenstoffstartkonzentration und applizierte Ozondosis weniger ausgeprägte Einflüsse auf den Spurenstoffabbau haben sollten.

In Abbildung 8-16 sind die Restspurenstoffkonzentrationen für Tonalid über die Behandlungsdauer für sechs verschiedene Messblöcke dargestellt.



**Abbildung 8-16** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Tonalid (AHTN)

Im Rahmen der Versuche A und D mit dem Abwasser aus Köln, kann die Tonalidkonzentration im ozonbehandelten Abwasser rechnerisch um 90 bis 92 % reduziert werden. Dies bedeutet einen Abbau bis an die Bestimmungsgrenze. Diese Reinigungsleistung wird bereits nach 10 Minuten erzielt. Die applizierte Ozondosis beträgt 15 mg/L.

In den Messblöcken G und H beträgt der Gesamtabbau nach 10 Minuten Ozonbehandlung in beiden Fällen 80 % ( $c_{\text{HHCB},10,\text{G}} = 0,022 \mu\text{g/L}$ ;  $c_{\text{HHCB},10,\text{H}} = 0,017 \mu\text{g/L}$ ). Eine Behandlung um weitere 10 Minuten erhöht den Abbau um 7 bis 10 % (BG), bedeutet allerdings eine weitere Ozonapplizierung von 15 mg/L.

Im Weiteren werden die Experimente miteinander verglichen, bei denen die organischen Hintergrundmatrix des Abwassers in erhöhter Konzentration vorliegt und damit grundsätzlich ein weniger effektiver Reinigungserfolg erwartet wird.

Im Messblock M wird ein  $\text{DOC}_0$  von 17 mg/L gemessen. Die Ozonzehrung der Matrix-Wasserinhaltsstoffe ist höher als in den Experimenten G und H aus Bottrop. Wie aus Tabelle 8-6 hervorgeht, berechnet sich der Abbau allerdings ebenfalls nach 10 Minuten mit gleicher applizierter Ozondosis zu 81%.

Wie bereits weiter oben erwähnt überlagern sich hier oxidative und mechanische Effekte, so dass ein Matrix-Effekt weniger ausgeprägt zum Tragen kommt. Der Reinigungserfolg wird scheinbar nicht negativ beeinflusst.

**Tabelle 8-6** Galaxolid und Tonalid Abbau im Abwasser

Klärwerk	Messblock	Zeit [min]	Ozondosis [mg/L]	Abbau Galaxolid [%]	Abbau Tonalid [%]
Köln	A	10	15	99 (BG)	92 (BG)
		20	30	99 (BG)	92 (BG)
Köln	D	10	15	99 (BG)	90
		20	30	99 (BG)	92 (BG)
BOT	G	10	15	97	81
		20	30	99 (BG)	91 (BG)
BOT	H	10	15	97	80
		20	30	98 (BG)	87
BOT	I	10	8	77	56
		20	15,5	92	67
DUS	M	10	15	86	81
		20	30	98	88
DUS	N	10	8	78	71
		20	15,5	95	84

In den Messblöcken I und N mit dem Abwasser aus Bottrop und Düsseldorf-Süd wird die Ozonzugaskonzentration reduziert und eine Dosis von 15 mg/L jetzt erst nach 20 Minuten ins Reaktorvolumen appliziert. Auch in diesen beiden Versuchen liegt der  $\text{DOC}_0$  über den üblich gemessenen Werten von ca. 9 mg/L.

Hier wird ein deutlich schlechteres Reinigungsergebnis erzielt. Nach 10 Behandlungsminuten (8 mg/L  $\text{O}_3$ ) werden 56 bzw. 71 % Tonalid abgebaut. Die Restkonzentrationen betragen  $c_{\text{AHTN},10,\text{I}} = 0,055 \mu\text{g/L}$  und  $c_{\text{AHTN},10,\text{N}} = 0,099 \mu\text{g/L}$ . In weiteren 10

Minuten kann der Abbau allerdings auf 67 bzw. 84 % gesteigert werden. Somit wird im Falle des Messblocks N ein vergleichbarer Abbau wie in den zuvor beschriebenen Messblöcken G und H (hier nach 10 Minuten Verweilzeit im Blasensäulenreaktor) bei gleicher Ozondosis (15 mg/L) erzielt.

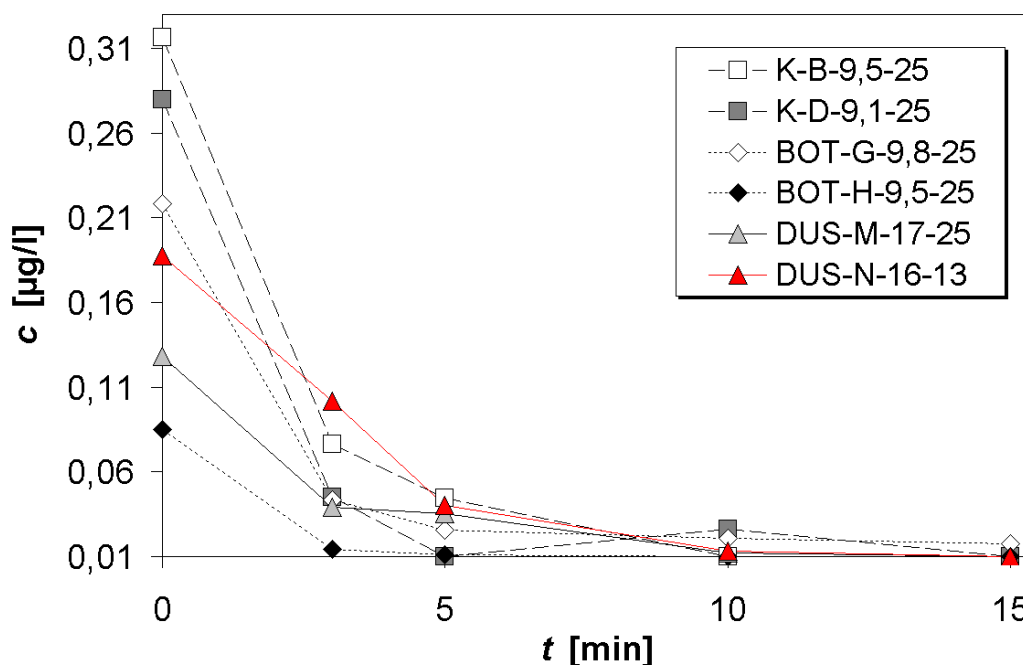
Fazit für Tonalid:

Grundsätzlich wird Tonalid mit einer Ozonbehandlung effektiv aus dem Abwasser entfernt. 20 Minuten mit einer Ozondosis von 15 mg/L könnten optimale Verfahrensbedingungen sein, um die Verbindung auch aus höher DOC belasteten Abwässern zwischen 80 und 90 % zu eliminieren. Damit liegt der Gesamtabbau etwas geringer als für Galaxolid (> 92 %).

### Triclosan

Triclosan ist ein Desinfektionsmittel und findet sich in „personal care“ Produkten. Triclosan enthält zwei aromatische Ringe, von denen der eine eine Phenolgruppe trägt. Damit sollte die Verbindung relativ leicht durch Ozon abgebaut werden.

Der Abbau dieser Verbindung in Abhängigkeit der Verweilzeit im Ozonreaktor ist in Abbildung 8-17 dargestellt.



**Abbildung 8-17** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Triclosan

Wie im Diagramm deutlich wird, liegt Triclosan in allen drei Untersuchungskläranlagen im unteren µg/L-Bereich im Abwasser vor. Somit gewinnt eine entspre-

chend hohe Geschwindigkeitskonstante für Triclosan an Bedeutung, um die Verbindung effektiv zu eliminieren.

Ein Großteil der Verbindung wird bereits in den ersten 5 Minuten abgebaut (vgl. Tabelle 8-7).

**Tabelle 8-7** Triclosan Abbau im Abwasser

Klärwerk	Messblock	Zeit	Ozondosis	Abbau
		[min]	[mg/L]	Triclosan [%]
Köln	B	5	7,5	86
		10	15	97 (BG)
Köln	D	5	7,5	97 (BG)
		10	15	97 (BG)
BOT	G	5	7,5	88
		10	15	91
BOT	H	5	7,5	87
		10	15	88 (BG)
BOT	I	5	4,0	81
		10	7,8	91
		<b>15</b>	<b>11,5</b>	<b>94 (BG)</b>
DUS	M	5	7,5	73
		10	15	91
DUS	N	5	4	79
		10	7,8	93
		<b>15</b>	<b>11,5</b>	<b>95 (BG)</b>

Selbst in höher belastetem Abwasser (siehe Messblock I, M, N) kann Triclosan mit einer minimalen Ozondosis von 4 mg/L um 80 % reduziert werden. Mit einer maximalen Dosis von 11,5 mg/L und 15 Minuten Behandlung wird die Verbindung im Abwasser nicht mehr oberhalb der BG detektiert. (Abbau: 95 %).

Fazit:

Triclosan ist aus biologisch gereinigtem Abwasser in jedem Fall mit Ozon ökonomisch eliminierbar. Eine maximale Ozondosis von 11,5 mg/L, bei 15 Minuten Verweilzeit im BSR reicht aus um den Spurenstoff bis zur BG zu reduzieren.



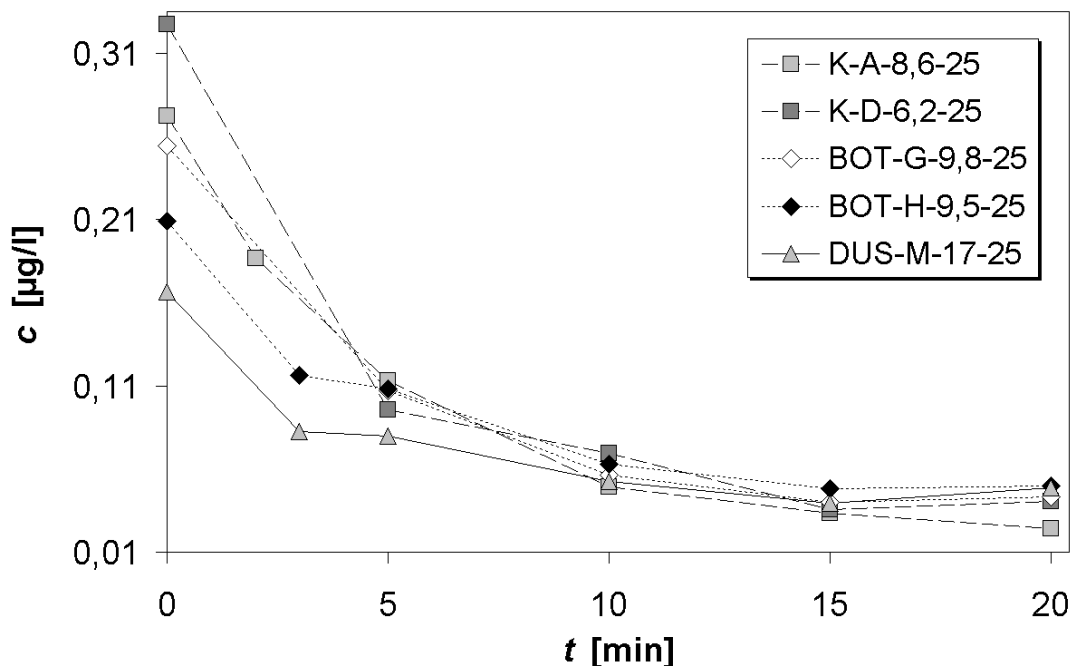
#### 8.5.4 Abbau von Industriechemikalien (TiBP, TnBP, TBEP, Bisphenol A)

##### Tributylphosphat

Tributylphosphat wird Lacken zugesetzt und dient in manchen Polymeren als Weichmacher. Wie in Kapitel 6.14 schon erwähnt, ist Tributylphosphat (TBP) eine Verbindung mit aliphatischen Substituenten, die mit Ozon nur sehr langsam abgebaut werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante wird zu  $0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Da TBP jedoch eine hohe Geschwindigkeitskonstante gegenüber  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen hat, kann im Abwasser seine Konzentration über die  $\cdot\text{OH}$ -Route dennoch etwas reduziert werden. Für das TBP wird über eine  $\cdot\text{OH}$ -Radikal Geschwindigkeitskonstante von  $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berichtet [Bux88] (vgl. Kapitel 6.14).

In der Abbildung 8-18 und Abbildung 8-19 ist der Abbau von TiBP und TnBP über die Behandlungsdauer dargestellt. Es wird hierbei deutlich, dass in allen drei Untersuchungsanlagen sowohl TiBP, als auch TnBP signifikant im Abwasser eliminiert wird. Da der Spurenstoff ozonrefraktär ist, kann der Abbau nur auf radikalischem Wege erfolgt sein.

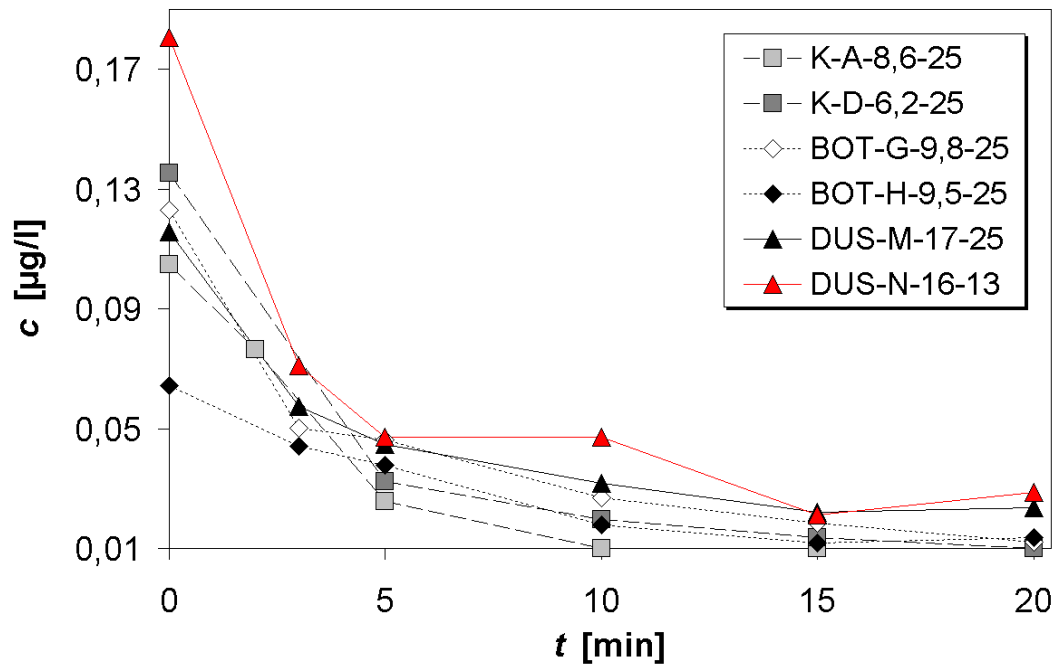


**Abbildung 8-18** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Tri-i-butylphosphat (TiBP)

In Abbildung 8-18 fällt allerdings auf, dass die Restkonzentration nicht auf die Bestimmungsgrenze absinkt, sondern einen Grenzwert zwischen 0,03 und 0,06 µg/L anstrebt. Dabei werden Abbaugrade zwischen 43 und 91 % erzielt. Diese abwei-

chenden Ergebnisse sind nicht eindeutig auf die die Ozonung beeinflussenden Parameter zurückzuführen, sondern ergeben sich bei verminderten Abbaugrad rechnerisch aus zu niedrigen Zulaufkonzentrationen und der Bestimmungsgrenze, die scheinbar bei etwa 0,03 µg/L liegt.

Für TnBP liegen die Abbaugrade etwas höher zwischen 53 und 91 %. Hierbei wird die Verbindung allerdings bis zur Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L abgebaut.



**Abbildung 8-19** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Tri-n-butylphosphat (TnBP)

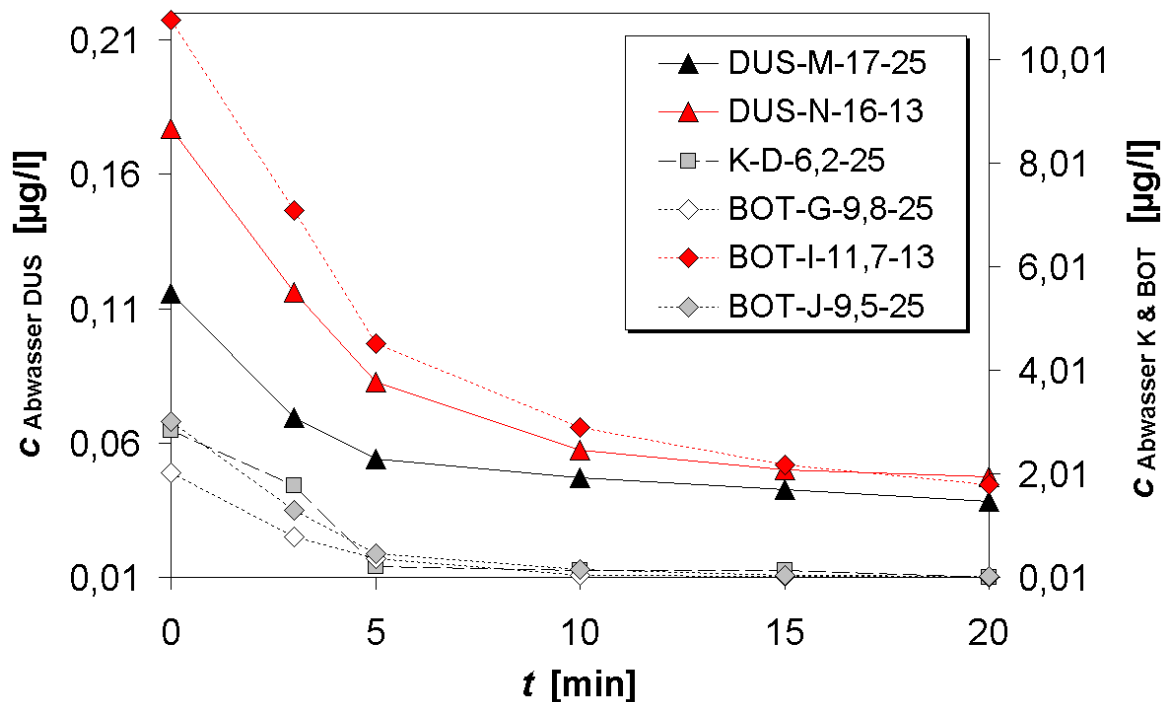
Fazit:

Tributylphosphat ist ozonrefraktär, wird aber über OH-Radikale im Abwasser zwischen 43 und 91 % (TnBP) bzw. 53 und 91 % (TiBP) eliminiert. Hierfür wird eine Ozondosis von 30 mg/L ins Abwasser appliziert. Damit lassen sich die beiden Verbindungen ähnlich wie die Röntgenkontrastmittel nur mit hoher Ozonzugabe eliminieren.

## TBEP

Tris(2-butoxyethyl)-phosphat wird häufig Schaumstoffen zugesetzt und in der Gummi- und Kunststoffindustrie verarbeitet. In der Kläranlage wird TBEP auf biologischem Wege zu mehr als 85 % abgebaut [MUN06]. Im Klarlauf der Kläranlagen werden aber dennoch Restkonzentrationen zwischen 8 und 0,06 µg/L detektiert.

Der weitergehende Abbau der Verbindung mit Ozon ist in Abbildung 8-20 dargestellt.



**Abbildung 8-20** Konzentrations-Zeit-Verläufe von TBEP

In Fällen erhöhter Hintergrundbelastung (MB: I, M, N) wird TBEP nicht bis zur Bestimmungsgrenze abgebaut. Die Verbindung wird innerhalb der ersten 5 bis 10 Minuten signifikant abgebaut. Im Weiteren verringert sich die Restkonzentration nur noch geringfügig. In Fällen üblicher DOC Konzentrationen zwischen 6 bis 10 mg/L wird die Verbindung innerhalb von 10 Minuten bis zur BG reduziert.

Fazit:

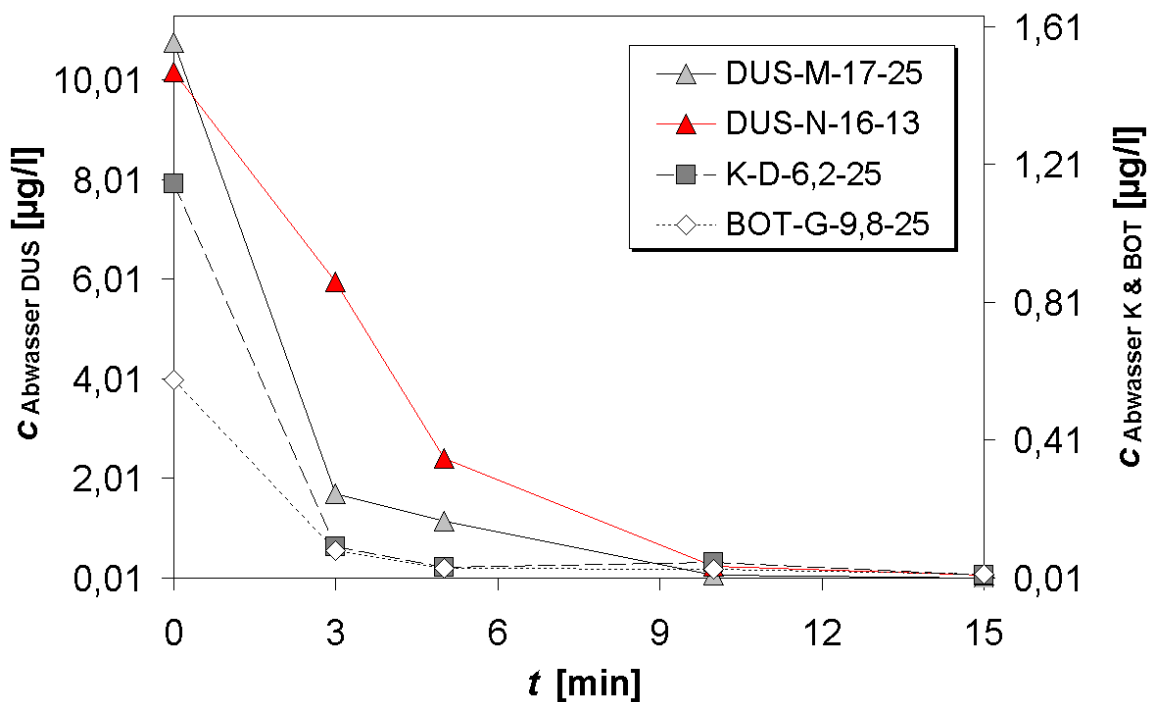
TBEP kann mit einer Ozonbehandlung im Klarwasser deutlich reduziert werden. Auch bei dieser Verbindung ist der Abbau auf die Reaktion mit OH-Radikalen zurück zu führen. Mit einer applizierten Ozondosis von 15 mg/L und einer Behandlungsdauer von 20 Minuten kann TBEP um mehr als 80 % aus dem Abwasser ( $DOC_0 = 11,7$  mg/L) entfernt werden.

## Bisphenol-A

Im Bisphenol A sind die beiden phenolischen Ringe noch zusätzlich durch zentrale Alkylgruppen aktiviert, so dass der Abbau durch Ozon sehr rasch erfolgen sollte. Die Geschwindigkeitskonstante sollte sehr stark vom pH Wert abhängen, dass heisst im Abwasser (im schwach alkalischen Bereich) noch zunehmen [MUN04a].

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Ozon wurde sowohl durch Versuche unter Laborbedingungen von Lee et al. [Lee03] als auch in halbtechnischen Versuchen von Nakagawa et al. [Nak02] untersucht. In beiden Fällen konnte ein vollständiger Abbau durch Ozon erzielt werden.

In Abbildung 8-21 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe für Bisphenol A in den drei Untersuchungskläranlagen dargestellt. Zudem sind der Tabelle 8-8 (Referenz zu Abbildung 8-21) die zugehörigen Abbaugrade und applizierten Ozondosen aufgeführt.



**Abbildung 8-21** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Bisphenol-A (BPA)

Im Durchschnitt werden schon über 90 % der Spurenverunreinigung im Abwasser nach 5 Minuten Ozonbehandlung entfernt. Hierzu werden 7,5 mg/L Ozon eingesetzt. Im Versuch N mit Düsseldorfer Abwasser liegt ein erhöhter  $\text{DOC}_0$  mit 17 mg/L vor. Die applizierte  $\text{O}_3$ -Dosis trägt hier nur 4 mg/L. Trotz der erschwerten Bedingungen werden auch hier 76 % des Schadstoffs abgebaut.

Nach weiteren 10 Minuten sind dann in jedem Versuch mindestens 96 % (durch die BG begrenzt) der Verbindung im Abwasser nicht mehr nachweisbar. Auch im Messblock N werden trotz verminderter Ozondosis 99 % abgebaut ( $O_3 = 11,5 \text{ mg/L}$ ).

**Tabelle 8-8** Bisphenol-A Abbau im Abwasser

Klärwerk	Messblock	Zeit	Ozondosis	Abbau BPA
		[min]	[mg/L]	[%]
DUS	M	5	7,5	89,3
		15	22,0	99,8
DUS	N	5	4,0	76,3
		15	11,5	99,3
K	D	5	7,5	96,5
		15	22,0	98,4
BOT	G	5	7,5	93,5
		15	22,0	96,6

### 8.5.5 Abbau chlorierter Organophosphate (TDCP, TCPP, TCEP)

Die drei Chlorphosphate besitzen keine funktionellen Gruppen, die auf eine hohe Ozonreaktivität hinweisen. Für den Abbau käme dann im Wesentlichen die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalroute in Frage.

In den folgenden Abbildung 8-22 bis Abbildung 8-24 wird das Abbauverhalten in Abwasser durch die Ozonbehandlung aufgezeigt.

Für TDCP, TCPP und auch für TCEP kann kein vollständiger Abbau verzeichnet werden. Innerhalb der ersten drei Minuten verringert sich die Konzentration der Spurenstoffe in Folge der Ozonung. Im Behandlungsverlauf ändern sich die Konzentrationen der drei Stoffe nicht weiter signifikant. So scheint, dass hier selbst auf radikalischem Reaktionsweg kein erwähnenswerter Abbau der Verbindungstypen erfolgt. Es ist zu überprüfen ob in diesem Fall die Zugabe von Wasserstoffperoxid und damit eine deutlich höhere OH-Radikalkonzentration im Abwasser den Abbau fördert.

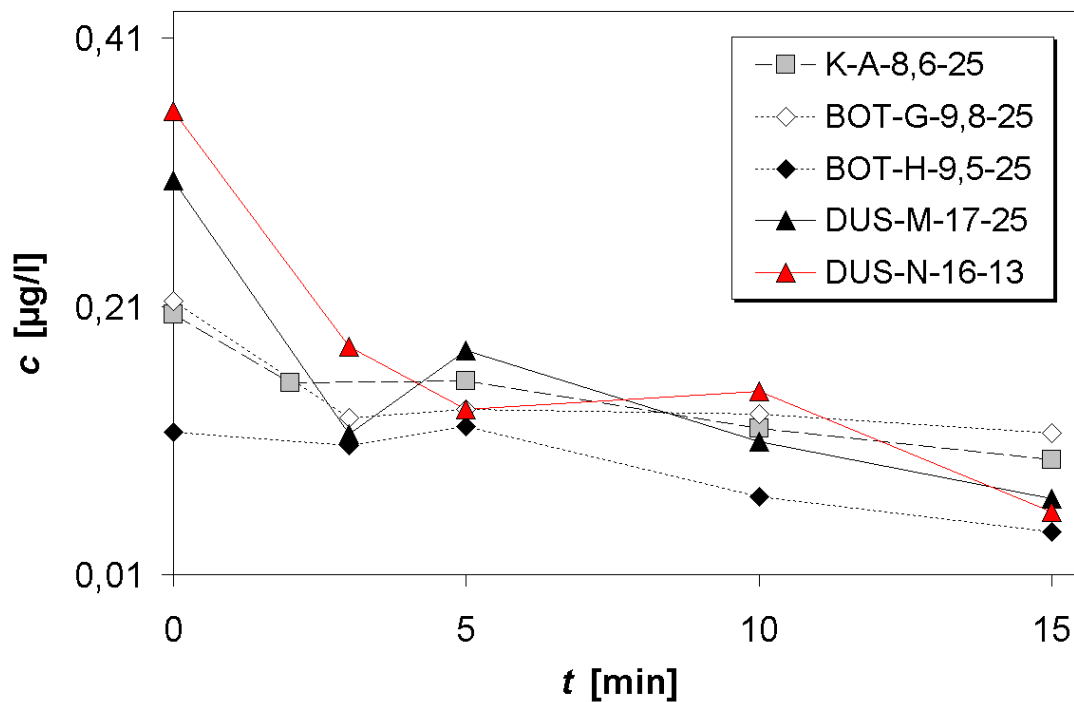


Abbildung 8-22 Konzentrations-Zeit-Verläufe von TDCP

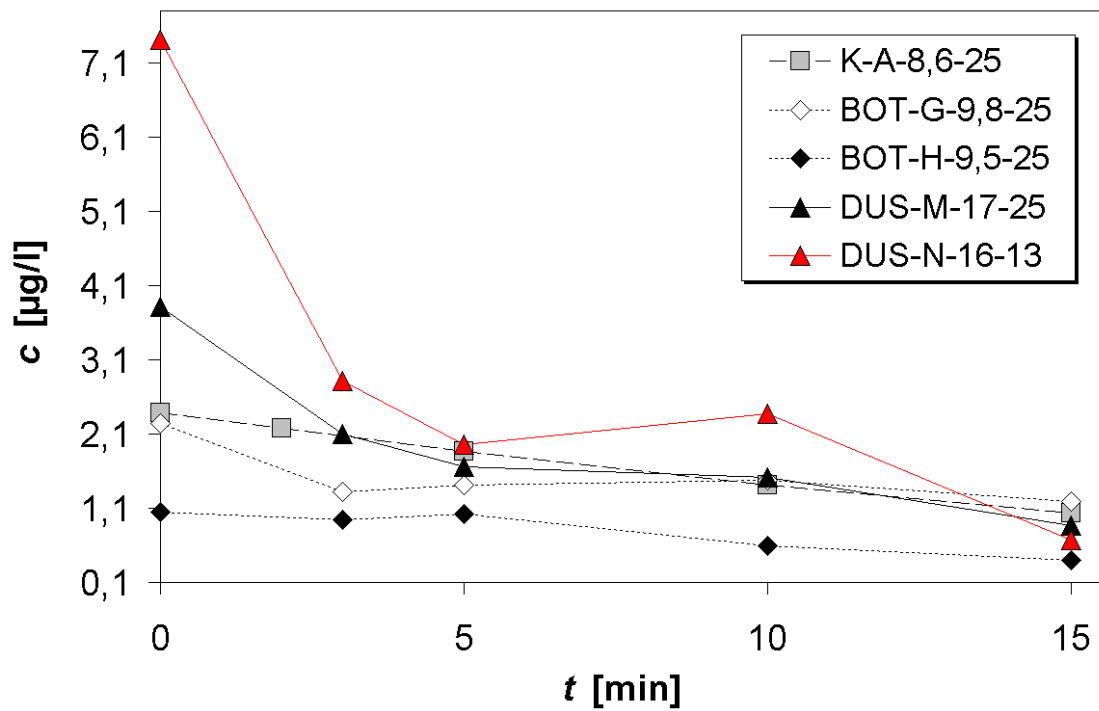


Abbildung 8-23 Konzentrations-Zeit-Verläufe von TCPP

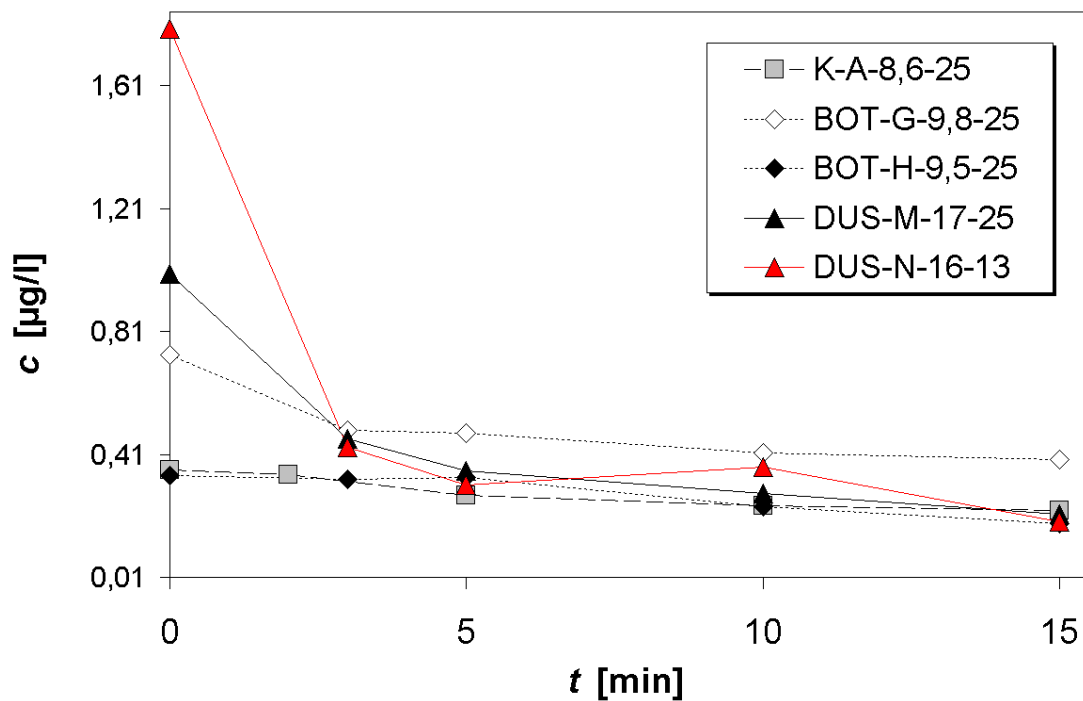


Abbildung 8-24 Konzentrations-Zeit-Verläufe von TCEP

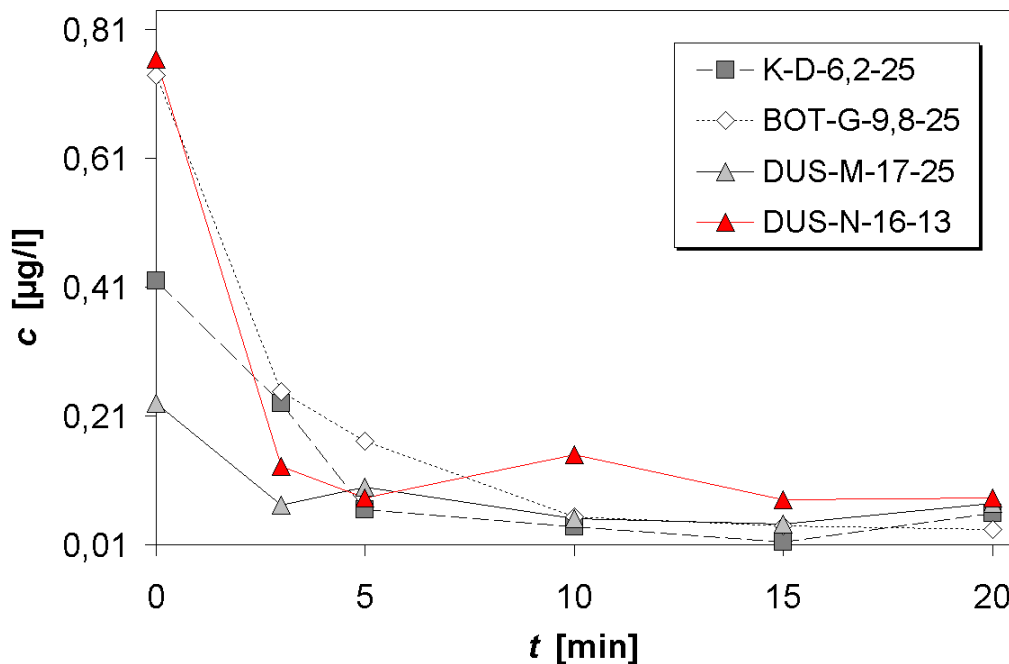
### 8.5.6 Abbau von Alkylphenolen (Nonylphenol, Oktylphenol)

Nonylphenol und Oktylphenol werden zur Herstellung von Tensiden verwendet. Sie werden in der Kläranlage zwar deutlich eliminiert [MUN06] liegen aber wegen ihrer endokrinen Eigenschaften noch in relevanten Ablaufkonzentrationen vor.

Als Phenole sind die Alkylphenole sehr gut durch Ozon abbaubar. Der hohe Verzweigungsgrad des Oktylphenols spielt hierbei keine Rolle. Ist aber anzunehmen, dass ein Ozonangriff an der *para*-Position dadurch erschwert wird [MUN04a].

Über das Abbauverhalten von 4-Nonylphenol liegen bereits einige Publikationen vor. Ike et al. haben das Abbauverhalten in einer Laboranlage untersucht. Die Startkonzentration liegt hierbei allerdings mit 1 mg/L nicht im abwasserrelevanten Bereich. Auch wenn eine direkte Vergleichbarkeit zu den Versuchen in dieser Arbeit nicht gegeben ist sollen sie hier erwähnt werden. Mit einer Ozonzugabe von 0,03 L/min und einer Behandlungszeit von 6 Minuten werden 77 % der Verbindung im Abwasser reduziert [Ike02]. Yoshida et al. haben das Abbauverhalten unter realistischeren Bedingungen untersucht. Ausgehend von einer Konzentration von 0,5 µg/L werden mit 5,7 mg/L Ozon nach 10 minütiger Behandlung etwa 83 % der Verbindung abgebaut [Yos01].

In Abbildung 8-25 ist der Abbau des Spurenstoffs über die Zeit für alle drei Untersuchungskläranlagen exemplarisch an vier Messblöcken dargestellt.



**Abbildung 8-25** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Nonylphenol



Wie hieraus ersichtlich ist, wird ein Großteil der Verbindung innerhalb der ersten 5 Minuten abgebaut. Der berechnete Abbaugrad beträgt zwischen 69 und 89 %. Nonylphenol reagiert so schnell mit Ozon ( $k(O_3)=1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Hub03]), dass ein Einfluss unterschiedlich hoher Abwassermatrizes auf den Spurenstoffabbau kaum festgestellt werden kann. Nonylphenol zählt damit zu den Verbindungen wie auch Diclofenac und Carbamazepin mit den höchsten Abbauraten im Abwasser. Nach 15 minütiger Behandlung werden durchschnittlich 91 % der Verbindung eliminiert. Dabei reicht auch bei hohem DOC des Abwassers eine applizierte Ozondosis von 11,5 mg/L.

Oktylphenol ist im Klarlauf der Kläranlagen im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich zu finden. Die Konzentration liegt kaum über 0,06  $\mu\text{g/L}$ , nur selten werden Konzentrationen über 0,1  $\mu\text{g/L}$  detektiert. Oktylphenol ist ubiquitär verbreitet und besitzt ein breites Anwendungsspektrum. Daher erfolgt die Auswertung der Versuche nur oberhalb von 0,03  $\mu\text{g/L}$ . Nur oberhalb dieses Bereichs kann eine gesicherte Aussage über das Oxidationsverhalten der Verbindung im Abwasser gemacht werden.

Die Geschwindigkeitskonstante für Oktylphenol wurde bislang noch nicht gemessen, sie kann allerdings mit guter Genauigkeit in der Größenordnung  $1 \times 10^5$  bis  $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden.

Daher sollte die Verbindung im Abwasser sehr gut eliminiert werden können. Tabelle 8-9 fasst die auswertbaren Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 8-9** Oktylphenol Abbau im Abwasser

Klärwerk	Messblock	Zeit [min]	Ozondosis [mg/L]	Konzentration [ $\mu\text{g/L}$ ]	Abbaugrad [%]
Köln	D	0		0,118	69 (100)
		5	7,5	0,037	
Köln	E	0		0,143	78 (100)
		5	4,0	0,032	
BOT	J	0		0,113	50 (100)
		5	7,5	0,056	

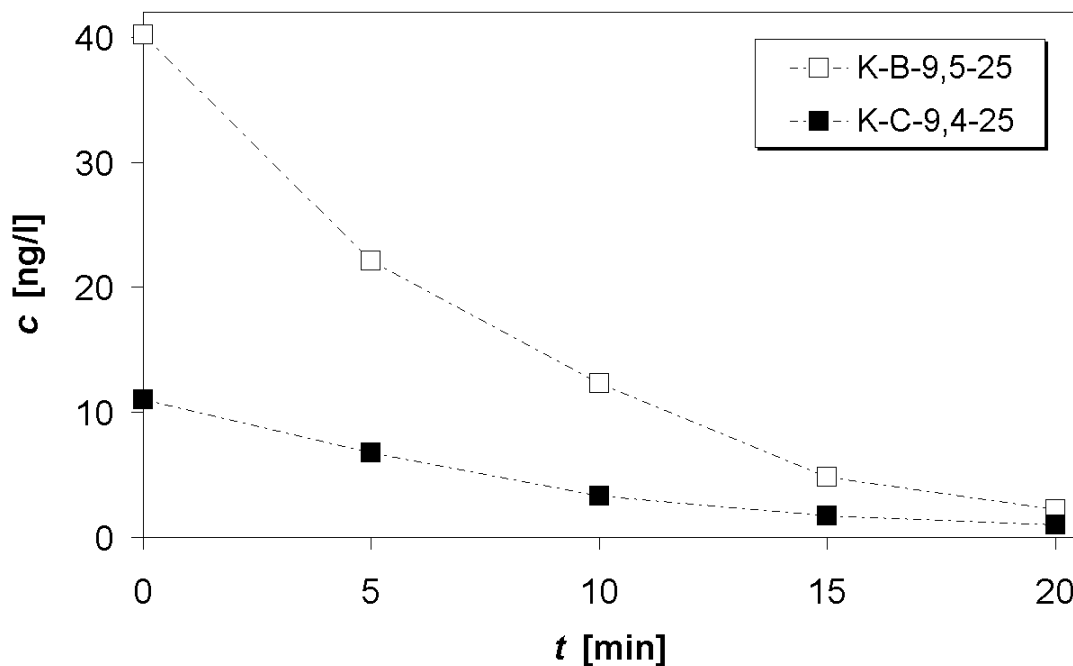
Aufgrund der hier festgelegten Bestimmungsgrenze von 0,03  $\mu\text{g/L}$  berechnet sich der Abbaugrad zwischen 50 und 78 %. Prinzipiell sollte Oktylphenol ökonomisch im Abwasser vollständig eliminiert werden können.

### 8.5.7 Abbau zinnorganischer Verbindungen (Mono-, Di-, Tri-butylzinn)

Wie bereits beschrieben wurde, wird Tributylzinn (TBT) zum Teil noch als Fungizid als Holzschutzmittel, in der Textilindustrie und zur Stabilisierung von Anstrichen genutzt. Seit 1993 ist seine Verwendung als Zusatzstoff in der Textilindustrie nicht mehr zugelassen, und seine Anwendung als Antifoulingmittel stark begrenzt. In anderen Ländern, z. B. in China, gibt es eine derartige Gesetzgebung derzeit (noch) nicht [Gao06].

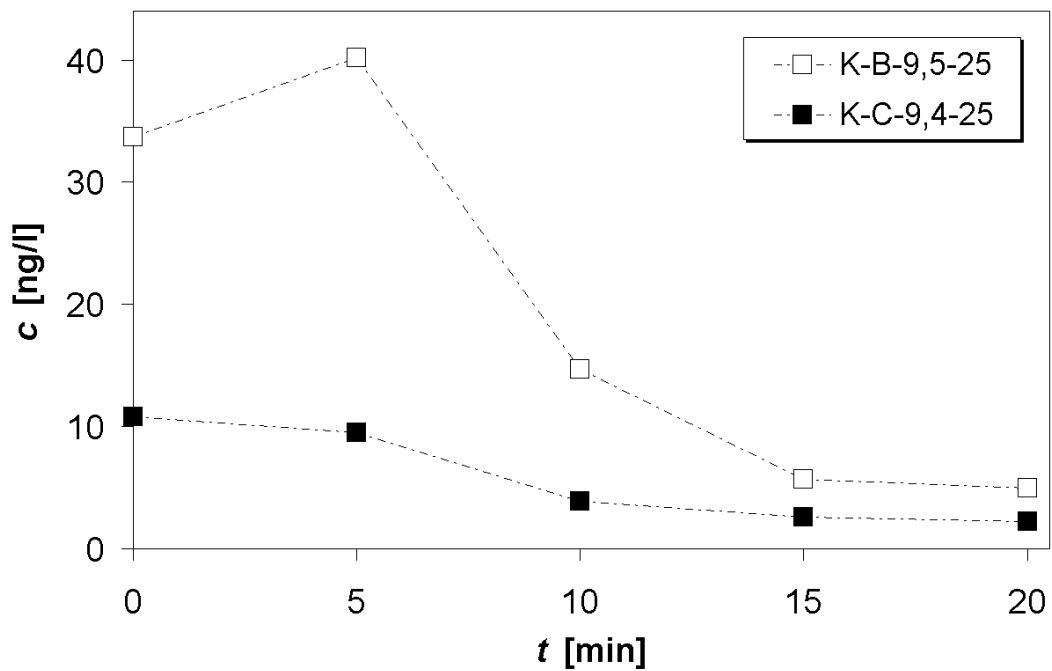
Biologisch wird TBT nur langsam abgebaut und ist der Vorläufer des DBT und MBT, die im Abwasser gefunden werden.

In den folgenden beiden Abbildungen wird dargestellt, wie Mono- und Dibutylzinn im Abwasser weitergehend mit Ozon abgebaut werden. Tributylzinn konnte im Klarlauf der Kläranlage nicht mehr detektiert werden.



**Abbildung 8-26** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Mono-n-butylzinn

Wie zuvor in Kapitel 6.16 bereits deutlich gemacht werden konnte, sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Spurenstoffe zu niedrig, als dass diese über Ozon im Abwasser in Konkurrenz zur Matrix abgebaut werden könnten. Der Abbau wird dann über OH-Radikale erfolgen.



**Abbildung 8-27** Konzentrations-Zeit-Verläufe von Di-n-butylzinn

Der Gesamtabbaugrad für Monobutylzinn ist größer 91 % bei einem Ozonverbrauch von durchschnittlich 17 mg/L während einer Ozonbehandlung von 20 Minuten. Dibutylzinn wird währenddessen zu mindestens 80 % reduziert.

### 8.5.8 Phthalate (DEHP)

Für das DEHP wird wie in Kapitel 6.15 bereits erläutert eine Geschwindigkeitskonstante von nur  $k = 6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet. Damit ist die Reaktivität des DEHP gegenüber Ozon so gering, dass ein Abbau im Abwasser durch Ozon nicht in Betracht gezogen werden kann. Ein (partieller) Abbau durch die  $\cdot\text{OH}$ -Radikalroute ist jedoch möglich, da die Geschwindigkeitskonstante des DEHPs mit den  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen hoch sein sollte (in der Nähe von  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

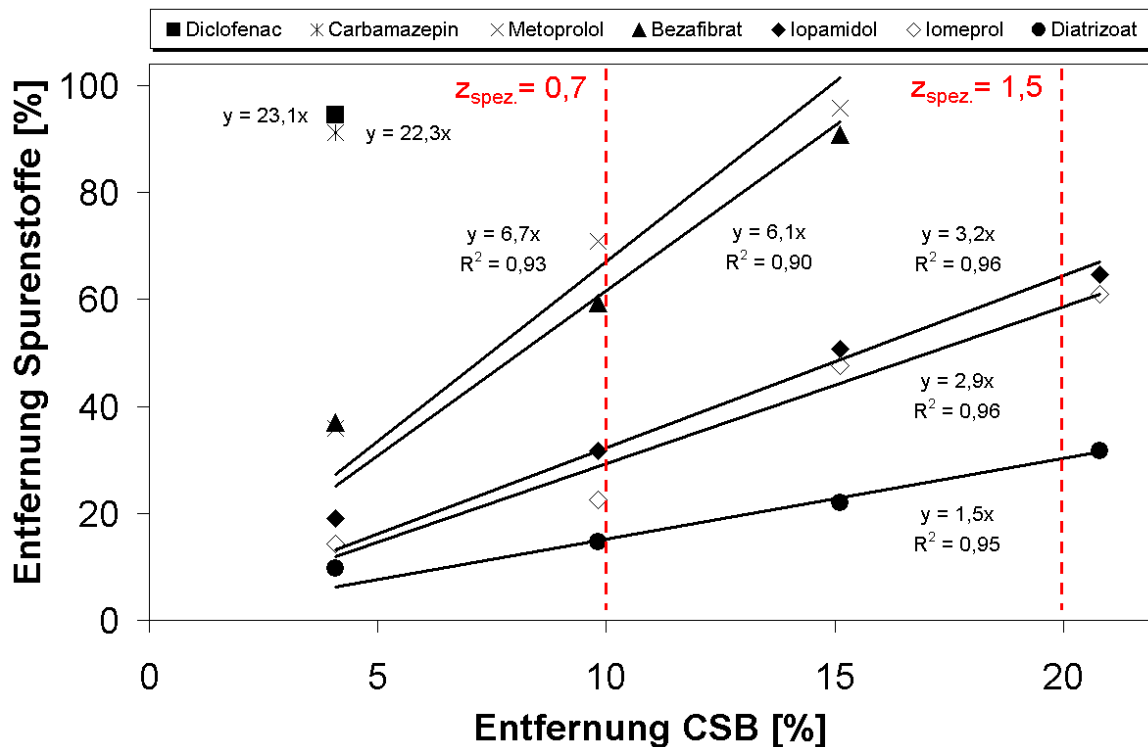
Die hier zu untersuchenden Verbindungen sind ubiquitär (im Hausstaub etc.) und äusserst schwierig blindwertfrei im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich zu analysieren.

Daraus folgt, dass die hier durchgeführten Versuche keine Rückschlüsse auf einen oxidativen Abbau der Verbindung im Abwasser zulassen.

## 8.6 Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in der Abwassermatrix von Klarwasserabläufen konventioneller Kläranlagen

Wie in Kapitel 6.17 bereits erläutert, bedarf es zur Beurteilung der Reaktivität eines Spurenstoffs mit Ozon der genauen Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Zur endgültigen Bewertung der Ozonung als weitergehendes Behandlungsverfahren von Klarwasserabläufen muss allerdings der Spurenstoffabbau in der Abwassermatrix betrachtet werden, da die Reaktionen der Spurenstoffe mit Ozon in Konkurrenz zu den zahlreichen Reaktionen mit der Abwassermatrix (DOC bzw. CSB) stehen.

In Abbildung 8-28 wird der Spurenstoffabbau über die simultane CSB Entfernung dargestellt.



**Abbildung 8-28** Zusammenhang zwischen Pharmaka- / RKM-Abbau und CSB Reduzierung (MB: BOT-H; CSB<sub>0</sub>=28 mg/L; DOC<sub>0</sub>=9,5 mg/L)

Unter Berücksichtigung der vier Pharmaka Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Bezafibrat und der drei Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iomeprol und Diatrizoat (Amidotrizoesäure) kann die Oxidationsleistung hinsichtlich eines effektiven Spurenstoffabbaus in vier Bereiche eingeteilt werden.

Die oben genannten Verbindungen spannen über Ihre Ozonreaktivität einen Bereich zwischen  $1 < k_{\text{Spur}}(\text{O}_3) < 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  auf (vgl hierzu Tabelle 6-7).

Dementsprechend kann das Abbauverhalten der untersuchten Pharmaka in Komponenten sehr hoher Reaktivität – 1. Bereich – mit Ozon (Diclofenac und Carbamazepin) und in solche geringer Reaktivität – 2. Bereich – (Metoprolol und Bezafibrat) eingeteilt werden.

Die untersuchten RKM reagieren kaum mit Ozon und werden hauptsächlich über OH-Radikale oxidiert – 3. Bereich – (Iopamidol und Iomeprol).

Die Amidotrizoesäure oder auch Diatrizoat genannt, scheint weder mit Ozon noch mit OH-Radikalen zu reagieren, als dass die Verbindung eine Chance besitzt, in der Abwassermatrix signifikant abgebaut zu werden – 4. Bereich –.

Wie in Abbildung 8-28 dargestellt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Spurenstoffabbau und CSB Reduzierung. Dieser ist in Tabelle 8-10 im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten der Einzelverbindungen aufgeführt.

**Tabelle 8-10** Lineare Regression des Spurenstoff- und CSB-Abbaus im Vergleich zu den Spurenstoff-Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung

Parameter	Steigung	Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>	k(O <sub>3</sub> ) [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	k(OH) [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] x 10 <sup>9</sup>
Diclofenac	23,1	-	1.000.000	7,5±1,5
Carbamazepin	22,3	-	300.000	8,8±1,2
Metoprolol	6,7	0,93	2.700	~5
Bezafibrat	6,1	0,90	590±50	7,4±1,2
Iopamidol	3,2	0,96	-	-
Iomeprol	2,9	0,96	-	-
Diatrizoat	1,5	0,95	-	-

### 1. Bereich

Diclofenac und Carbamazepin können sehr einfach mit Ozon im Abwasser eliminiert werden. Deren Abbau kann über eine Geradengleichung mit der Steigung 23,1 bzw. 22,3 beschrieben werden. Mit einer spezifischen Ozondosis von deutlich weniger 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> können diese beiden Verbindungen zu 100 % im Abwasser entfernt werden.

## 2. Bereich

Bezafibrat und Metoprolol können ebenfalls sehr effektiv aus dem Abwasser eliminiert werden. Wobei beide Verbindungen mit geringeren Raten reagieren. Mit einem  $Z_{\text{spez.}}$  von 0,7 werden immerhin schon 60 % der Verbindung abgebaut. Mit einem  $Z_{\text{spez.}}$  von etwa 1,2 werden beide Stoffe vollständig eliminiert. Der Abbau kann über eine Geradengleichung mit der Steigung von 6,7 bzw. 6,1 bei bekannter CSB-Reduzierung berechnet und für weitere Einzelstoffe mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden.

## 3. Bereich

Die beiden RKM Iopamidol und Iomeprol reagieren kaum mit Ozon, wohl aber mit OH-Radikalen. Über die Geradengleichungen mit den Steigungen von 3,2 und 2,9 kann der Einzelstoffabbau in der Abwassermatrix bei entsprechend dem Oxidationsfortschritt bekanntem CSB berechnet werden. Bei einem  $Z_{\text{spez.}}$  von 1,5 mg/mg können Verbindungen mit entsprechender Ozon- und OH-Radikal-Reaktivität bis zu 60 % entfernt werden.

## 4. Bereich

Den 4. Bereich spannen die Verbindungen auf, die auf beiden Reaktionswegen kaum eine Chance haben im Abwasser abgebaut zu werden. Mit einer Steigung von 1,5 wird hier sehr schnell deutlich, dass prozentual fast genauso viel CSB abgebaut werden muss um den gleichen Reinigungserfolg für die relevante Spurenverbindung zu erzielen. Mikroverunreinigungen mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten werden entsprechend schlecht bis gar nicht im Abwasser reduziert.

Bahr et al. [Bah06] bestätigen mit vergleichbaren Ergebnissen die Auswertemethode zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in einer Abwassermatrix. Hier wird an Stelle des Summenparameters CSB die UV Absorption bei 254 nm genutzt. Beide Parameter lassen sich aber im Gegensatz zur Einzelstoffanalyse mittels GC-MS/MS oder LC-MS/MS auf einfache, schnelle und günstige Weise ermitteln.

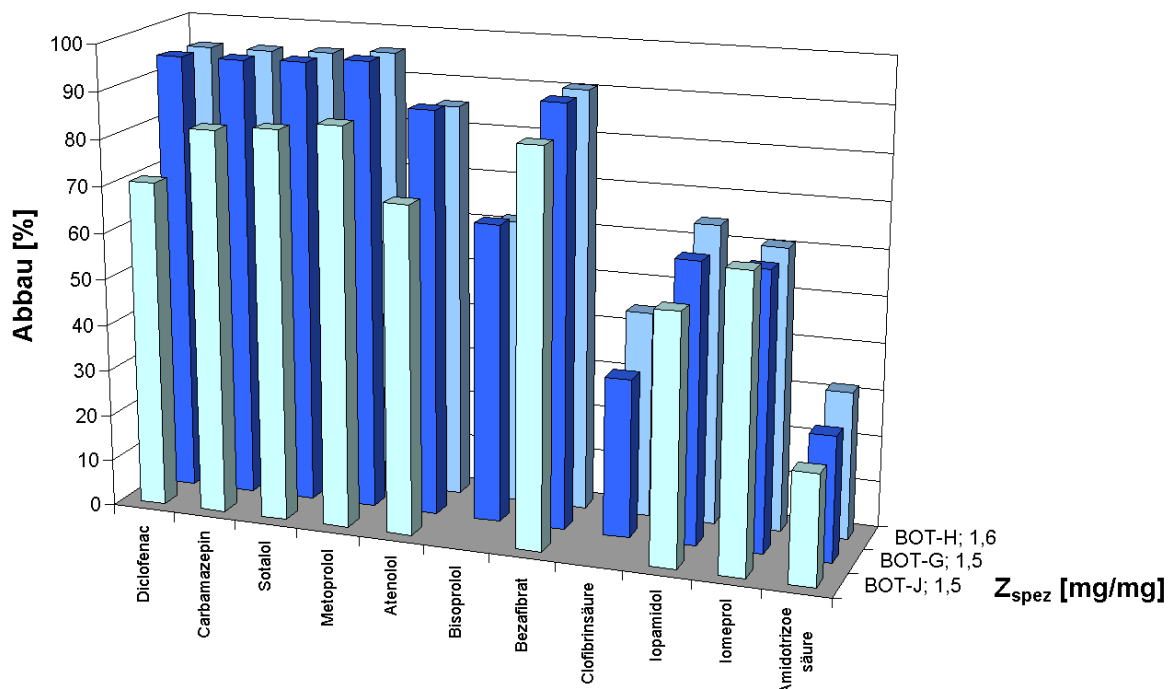
Der lineare Zusammenhang zwischen CSB- und Spurenstoff-Elimination vereinfacht die Berechnung der Reinigungsleistung auf ein Minimum. Der geprüfte Gültigkeitsbereich für diese Auswertungsmethode liegt zwischen  $Z_{\text{spez.}} = 0,2$  und  $1,5 \text{ mg / mg}$ .

Es sollte darüber nachgedacht und weiter untersucht werden, ob die Parameter  $U-VA_{254}$  und/oder der CSB-Wert geeignete Überwachungswerte für eine Ozonoxidationsanlage im Klärwerksbetrieb sind.

### 8.7 Einfluss der spezifischen Ozonzehrung auf den Spurenstoffabbau

In Kapitel 8.6 wurde bereits das Oxidationsverhalten von ausgewählten Spurenstoffen im Klarlauf der Kläranlage Bottrop (MB: H) aufgezeigt und diskutiert. Hierzu wurde die spezifische Ozonzehrung eingeführt. Hierüber ist es möglich den Spurenstoffabbau für verschiedene Abwässer auch bei schwankenden DOC Werten im Vergleich zueinander zu bewerten.

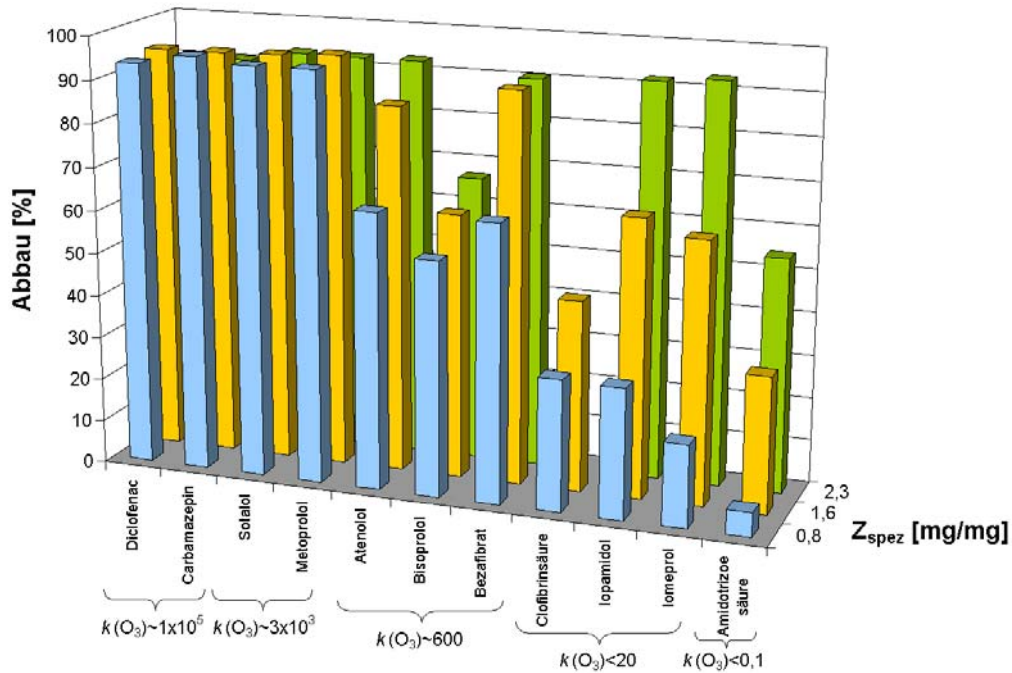
Im Folgenden wird nun der Abbau ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen Ozonzehrung dargestellt. In Abbildung 8-29 ist der Abbau für eine Reihe an Pharmaka und Röntgenkontrastmitteln aus drei Messblöcken (Klärwerk Bottrop) mit einer spezifischen Ozonzehrung von jeweils 1,5 bzw. 1,6 mg/mg dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird die Vergleichbarkeit (Reproduzierbarkeit) der Elimination für eine Verbindung über die verschiedenen Messblöcke bei konstantem  $Z_{spez}$  deutlich.



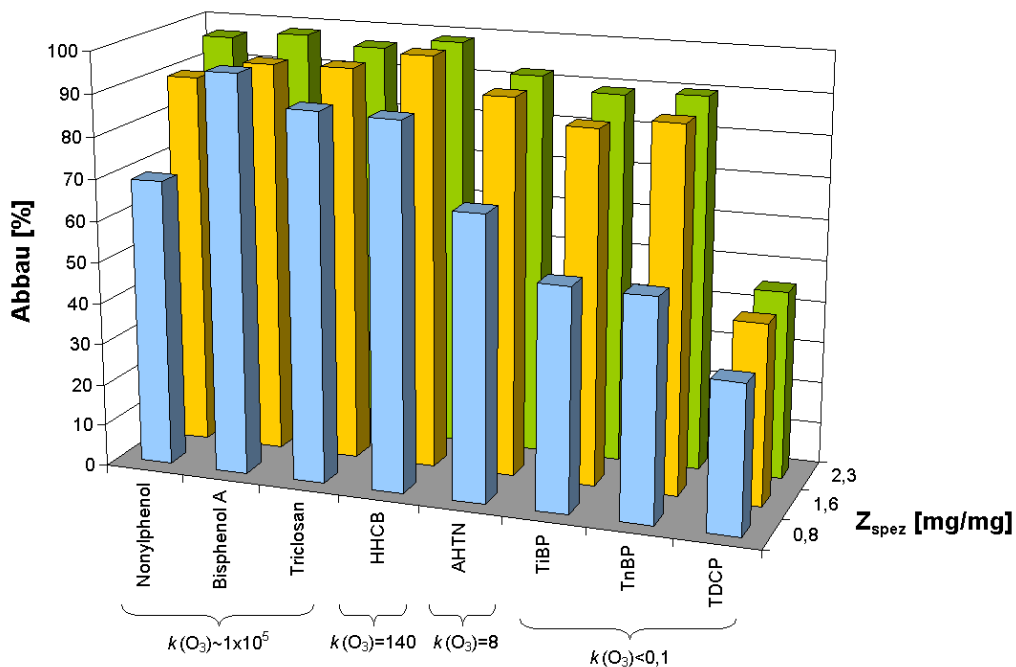
**Abbildung 8-29** Vergleich und Reproduzierbarkeit des Spurenstoffabbaus für ausgewählte Pharmaka und RKM im Klarwasserablauf der Kläranlage Bottrop mit einem  $Z_{spez}$  von 1,5 bis 1,6 mg/mg



In der Abbildung 8-30 und Abbildung 8-31 ist nun die Elimination in Abhängigkeit von drei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungsraten aufgeführt.



**Abbildung 8-30** Spurenstoffabbau für ausgewählte Pharmaka und RKM im Klarwasserablauf mit  $Z_{spez}$  von 0,8 bis 2,3 mg/mg



**Abbildung 8-31** Spurenstoffabbau für ausgewählte Industriechemikalien, Personal Care Produkte und Organophosphate im Klarwasserablauf mit  $Z_{spez}$  von 0,8 bis 2,3 mg/mg

Es kann gezeigt werden, dass für Verbindungen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $k(\text{O}_3) \sim 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $k(\text{O}_3) \sim 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bereits mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von 0,8 mg/mg ein Abbau zwischen 80 und 99 % erreicht wird.

Verbindungen, die mit einem  $k(\text{O}_3)$  von etwa  $600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 8-30) bis  $140 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 8-31) mit Ozon reagieren, können mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von ca. 1,6 nahezu vollständig eliminiert werden.

Für Spurenstoffe mit Geschwindigkeitskonstanten kleiner  $20 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  werden dann noch höhere spezifische Ozonzehrungsraten von 2,3 notwendig um einen Abbau größer 90 % zu erzielen.

Sinkt die Reaktivität der Verbindungen mit Ozon weiter, ist ein vollständiger Abbau im untersuchten Bereich bis 2,3 mg/mg nicht mehr möglich. So baut sich die Amidotrizoesäure und auch TDCP nur noch bis zu maximal 50 bis 60 % ab.

## 9 Risikobewertung zu organischen Spurenstoffen

### 9.1 Datenlage zu organischen Spurenstoffen im Abwasser

#### 9.1.1 Ablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Untersuchungen zum Eintrag und Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen, Teil 2“ [MUN06] ist eine große Anzahl von Proben im Rahmen einer Massenbilanzierung der kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd, Köln Stammheim und Bottrop bezüglich organischer Spurenstoffe analysiert worden. Die Datenbasis für die nachfolgende Bewertung der Ablaufkonzentrationen bilden somit je nach Parametergruppe 10 bis 24 24-h-Mischproben je Kläranlage, die im Zeitraum von Februar 2004 bis Juni 2005 analysiert wurden. In Tabelle 9-1 sind für die Probenahmestelle Ablauf Nachklärung und Ablauf Filtration die 90-Perzentile zusammengestellt, die als Basis für die Risikobewertung dienen sollen. Das KW Bottrop besitzt keine Filtrationsstufe, so dass daher nur Daten für den Ablauf der Nachklärung vorliegen. Für Stoffe, bei denen die Konzentration in allen Proben unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze lag, wurde der Wert der halben Bestimmungsgrenze angenommen und mit \* gekennzeichnet. Sofern ein Stoff in mindestens einer Probe in einer Konzentration oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze vorlag, gingen Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem Wert der Bestimmungsgrenze ein.

Bei der Analyse der Spurenstoffe wurde stets die unfiltrierte Gesamtwasserprobe analysiert. Die angegebenen Konzentrationen erfassen somit die Summe aus gelösten und am Schwebstoff gebundenen Anteilen.

**Tabelle 9-1** Datenbasis Abwasser

Stoffe	Kläranlage	Ablauf Nachklärung 90-Perzentil-Wert	Ablauf Filter 90-Perzentil-Wert
		[µg/l]	[µg/l]
<b>Industriechemikalien</b>			
Nonylphenol	Köln	0,83	0,81
	Düsseldorf	2,8	0,39
	Bottrop	1,3	-
Octylphenol	Köln	0,076	0,047
	Düsseldorf	0,22	0,096
	Bottrop	0,68	-

Bisphenol A	Köln	1,2	0,75
	Düsseldorf	1,03	2,0
	Bottrop	2,9	-
<b>Weichmacher/Phthalate</b>			
DEHP	Köln	0,27	0,46
	Düsseldorf	1,3	1,2
	Bottrop	0,84	-
DBP	Köln	0,16	0,23
	Düsseldorf	0,16	0,16
	Bottrop	0,11	-
BBzP	Köln	0,038	0,043
	Düsseldorf	0,03	0,058
	Bottrop	0,036	-
DOP	Köln	0,13	0,10
	Düsseldorf	0,059	0,043
	Bottrop	0,005*	-
<b>Personal Care Produkte</b>			
HHCB (Galaxolid)	Köln	1,2	0,86
	Düsseldorf	1,0	0,83
	Bottrop	1,6	-
AHTN (Tonalid)	Köln	0,14	0,12
	Düsseldorf	0,16	0,14
	Bottrop	0,21	-
Moschus-Xylol	Köln	0,005*	0,005*
	Düsseldorf	0,005*	0,005*
	Bottrop	0,005*	-
Moschus-Keton	Köln	0,046	0,041
	Düsseldorf	0,040	0,040
	Bottrop	0,044	-
Triclosan	Köln	0,38	0,19
	Düsseldorf	0,31	0,14
	Bottrop	0,71	-
<b>Organophosphate</b>			
TBP (=TnBP+ TiBP)	Köln	0,47	0,49
	Düsseldorf	0,50	0,36
	Bottrop	0,64	-
TBEP	Köln	0,96	0,57
	Düsseldorf	0,52	0,25
	Bottrop	4,0	-

TPP	Köln	0,069	0,039
	Düsseldorf	0,057	0,042
	Bottrop	0,045	-
TCPP	Köln	9,6	13
	Düsseldorf	4,4	4,4
	Bottrop	0,7	-
TCEP	Köln	0,62	0,67
	Düsseldorf	0,71	0,71
	Bottrop	0,19	-
TDCP	Köln	0,23	0,28
	Düsseldorf	0,17	0,16
	Bottrop	0,12	-
<b>Röntgenkontrastmittel</b>			
Iopamidol	Köln	8,0	7,7
	Düsseldorf	12	12
	Bottrop	9,0	-
Iopromid	Köln	2,2	0,61
	Düsseldorf	17	5,6
	Bottrop	2,7	-
Iomeprol	Köln	6,5	5,0
	Düsseldorf	2,1	0,92
	Bottrop	3,9	-
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	Köln	15	9,8
	Düsseldorf	9,4	9,2
	Bottrop	4,4	-
<b>Estrogene</b>			
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	Köln	0,0021	0,0005*
	Düsseldorf	0,0011	0,0011
	Bottrop	0,0005*	-
17 $\beta$ -Estradiol	Köln	0,0005*	0,0005*
	Düsseldorf	0,0015	0,0013
	Bottrop	0,0005*	-
Estron	Köln	0,0059	0,0025
	Düsseldorf	0,0021	0,0018
	Bottrop	0,0005*	-
<b>Pharmaka</b>			
Atenolol	Köln	0,99	0,91
	Düsseldorf	0,72	0,51
	Bottrop	0,43	-

Bisoprolol	Köln	0,21	0,26
	Düsseldorf	0,11	0,097
	Bottrop	0,26	-
Sotalol	Köln	2,0	2,0
	Düsseldorf	1,2	1,2
	Bottrop	1,3	-
Metoprolol	Köln	1,3	1,6
	Düsseldorf	1,1	0,96
	Bottrop	1,3	-
Propranolol	Köln	0,025*	0,025*
	Düsseldorf	0,025*	0,025*
	Bottrop	0,025*	-
Trimethoprim	Köln	0,26	0,18
	Düsseldorf	0,34	0,068
	Bottrop	0,30	-
Clarithromycin	Köln	0,21	0,21
	Düsseldorf	0,11	0,025*
	Bottrop	0,13	-
Erythromycin	Köln	0,20	0,22
	Düsseldorf	0,16	0,025*
	Bottrop	0,18	-
Roxithromycin	Köln	0,13	0,15
	Düsseldorf	0,12	0,082
	Bottrop	0,23	-
Sulfamethoxazol	Köln	0,71	1,4
	Düsseldorf	0,45	0,74
	Bottrop	0,5	-
Carbamazepin	Köln	1,4	1,4
	Düsseldorf	1,5	1,6
	Bottrop	0,94	-
Bezafibrat	Köln	0,43	0,53
	Düsseldorf	0,36	0,29
	Bottrop	1,32	-
Clofibrinsäure	Köln	0,094	0,14
	Düsseldorf	0,025*	0,025*
	Bottrop	0,12	-
Naproxen	Köln	1,2	0,65
	Düsseldorf	0,086	0,025*
	Bottrop	0,025*	-

Diclofenac	Köln	4,0	3,2
	Düsseldorf	1,6	0,86
	Bottrop	0,96	-
Ibuprofen	Köln	0,41	0,27
	Düsseldorf	0,025*	0,058
	Bottrop	0,025*	
Phenazon	Köln	0,21	0,21
	Düsseldorf	0,025*	0,025*
	Bottrop	0,15	-
<b>Zinnorganika</b>			
Monobutylzinn	Köln	0,045	0,032
	Düsseldorf	0,19	0,16
	Bottrop	0,052	-
Dibutylzinn	Köln	0,047	0,027
	Düsseldorf	0,054	0,030
	Bottrop	0,010	-
Tributylzinn	Köln	0,0005*	0,0005*
	Düsseldorf	0,0046	0,0026
	Bottrop	0,0025	-
Legende: * = ½ BG			

### 9.1.2 Ablaufkonzentrationen der oxidativen Behandlung mit Ozon

Im Rahmen der in Kapitel 8.5 vorgestellten Untersuchungen wurden zahlreiche Stichproben aus den Abläufen der drei betrachteten Kläranlagen oxidativ behandelt. Dabei wurde für das Klärwerk Düsseldorf-Süd der Ablauf der Filtration verwendet. Für die Kläranlagen Köln und Bottrop wurde der Ablauf der Nachklärbecken herangezogen, da die Kläranlage Bottrop keine Filtrationsstufe besitzt und für die Kläranlage Köln die Außerbetriebnahme der Filtration geplant war. Aus den Versuchen ergab sich als sinnvolle Behandlungsdauer eine Zeit von 15 – 20 min. Zur stoffspezifischen Bewertung der Abwasserkonzentrationen nach der oxidativen Behandlung wird daher für alle Stoffe mit Ausnahme der Pharmaka das 90-Perzentil der Konzentrationen nach 20-minütiger Behandlung gewählt. Da für alle Pharmaka bereits nach 15 min die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurden für die weitere Betrachtung der Pharmaka die Konzentrationen nach 15 min Ozonierung herangezogen. Zur Ermittlung der Daten wurden nur die Messblöcke berücksichtigt, für die ein  $Z_{\text{spez}}$  zwischen 0,7 und 2,0 vorlag.

Für Stoffe, die in allen Versuchen bis zu Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze reduziert wurden, wurde als Endkonzentration die halbe Bestimmungsgrenze angesetzt. Diese Konzentrationen sind in Tabelle 9-2 mit \* gekennzeichnet.

**Tabelle 9-2** 90 %-Perzentil der Abwasserkonzentrationen nach 20 min (für Pharma ca 15 min) Behandlung mit Ozon

<b>Stoffe</b>	<b>Kläranlage</b>	<b>Ablauf Ozonbehandlung 90-Perzentil-Wert [µg/l]</b>
<b>Industriechemikalien</b>		
Nonylphenol	Köln	0,051
	Düsseldorf	0,082
	Bottrop	0,062
Octylphenol	Köln	0,005*
	Düsseldorf	0,032
	Bottrop	0,005*
Bisphenol A	Köln	0,19
	Düsseldorf	0,035
	Bottrop	0,054
DEHP	Köln	0,96
	Düsseldorf	1,9
	Bottrop	2,1
<b>Personal care Produkte</b>		
HHCB (Galaxolid)	Köln	0,005*
	Düsseldorf	0,12
	Bottrop	0,007
AHTN (Tonalid)	Köln	0,01
	Düsseldorf	0,05
	Bottrop	0,01
Moschus-Xylol	Köln	0,005*
	Düsseldorf	0,005*
	Bottrop	0,005*
Moschus-Keton	Köln	0,035
	Düsseldorf	0,029
	Bottrop	0,018
Triclosan	Köln	0,005*
	Düsseldorf	0,005*
	Bottrop	0,012



<b>Stoffe</b>	<b>Kläranlage</b>	<b>Ablauf Ozonbehandlung 90-Perzentil-Wert [µg/l]</b>
<b>Organophosphate</b>		
TBP (=TnBP+ TiBP)	Köln	0,11
	Düsseldorf	0,091
	Bottrop	0,11
TBEP	Köln	0,005*
	Düsseldorf	0,047
	Bottrop	0,033
TPP	Köln	0,023
	Düsseldorf	0,023
	Bottrop	0,020
TCPP	Köln	1,8
	Düsseldorf	1,4
	Bottrop	0,58
TCEP	Köln	0,46
	Düsseldorf	0,32
	Bottrop	0,27
TDCP	Köln	0,21
	Düsseldorf	0,15
	Bottrop	0,18
<b>Röntgenkontrastmittel</b>		
Iopamidol	Köln	1,2
	Düsseldorf	5,8
	Bottrop	9,2
Iopromid	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,25*
	Bottrop	0,25*
Iomeprol	Köln	1,10
	Düsseldorf	0,21
	Bottrop	0,79
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	Köln	7,2
	Düsseldorf	7,3
	Bottrop	6,0
<b>Estrogene</b>		
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	Köln	0,00025*
	Düsseldorf	0,00025*
	Bottrop	0,00025*

<b>Stoffe</b>	<b>Kläranlage</b>	<b>Ablauf Ozonbehandlung 90-Perzentil-Wert [µg/l]</b>
17β-Estradiol	Köln	0,00025*
	Düsseldorf	0,00025*
	Bottrop	0,00025*
Estron	Köln	0,00025*
	Düsseldorf	0,00025*
	Bottrop	0,00025*
<b>Pharmaka</b>		
Atenolol	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Bisoprolol	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Sotalol	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Metoprolol	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025
	Bottrop	0,025*
Propranolol	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Trimethoprim	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Clarithromycin	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Erythromycin	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Roxithromycin	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Sulfamethoxazol	Köln	0,025*

<b>Stoffe</b>	<b>Kläranlage</b>	<b>Ablauf Ozonbehandlung 90-Perzentil-Wert [µg/l]</b>
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Carbamazepin	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Bezafibrat	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Clofibrinsäure	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Naproxen	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Diclofenac	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Ibuprofen	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
Phenazon	Köln	0,025*
	Düsseldorf	0,025*
	Bottrop	0,025*
<b>Zinnorganika</b>		
Monobutylzinn	Köln	0,0021
	Düsseldorf	-
	Bottrop	-
Dibutylzinn	Köln	0,0047
	Düsseldorf	-
	Bottrop	-
Tributylzinn	Köln	0,0005*
	Düsseldorf	-
	Bottrop	-
Legende: * = ½ BG		

## 9.2 Datenlage zu möglichen Zielwerten

### 9.2.1 Vorbemerkungen

In den folgenden Kapiteln 9.2.2 bis 9.2.5 werden alle verfügbaren Daten zusammengetragen, die für eine Bewertung von Abwasserkonzentrationen hinsichtlich des Schutzzieles Oberflächengewässer zur Verfügung stehen. Dabei ist anzumerken, dass für keinen der betrachteten Spurenstoffe bisher Ablaufwerte für kommunale Kläranlagen festgeschrieben wurden und somit mögliche Zielwerte für Gewässer als Ersatzwerte verwendet werden. Bei der Zusammenstellung der möglichen Zielwerte wird bezüglich der Quelle oder Ableitungsmethode unterschieden nach:

- existierenden Qualitätszielen und Zielvorgaben,
- Predicted No Effect Concentrations (PNEC-Werte),
- abgeleiteten Zielwerten und
- pauschalen Bewertungskriterien.

### 9.2.2 Existierende Qualitätsziele und Zielvorgaben für Gewässer

Soweit für die betrachteten Stoffe bereits gesetzliche Qualitätsziele für Gewässer existieren oder Zielvorgaben von relevanten Organisationen festgelegt wurden, werden diese als maßgebende Werte für die Bewertung der Stoffe übernommen. Jedoch ist anzumerken, dass nur für einzelne Stoffe solche Angaben bestehen, die in Tabelle 9-3 aufgeführt sind. Neben Zielvorgaben der LAWA und der Gewässerqualitätsverordnung wurde auch der Entwurf für eine Tochterrichtlinie zur EU-WRRL berücksichtigt, in der EQS (Environmental Quality Standards) für die prioritären Stoffe nach Anhang X der EU-WRRL festgelegt wurden. Die EQS orientieren sich dabei auch an bestehenden PNEC-Werten, die in verschiedenen EU-Risk Assessments festgelegt wurden.

**Tabelle 9-3** Existierende Qualitätsziele und Zielvorgaben

Stoffe	Zielwert [µg/L]	Quelle
Nonylphenol	0,3	AA-EQS der geplanten Tochterrichtlinie zur WRRL [EU05]
Octylphenol	0,12	AA-EQS der geplanten Tochterrichtlinie zur WRRL [EU05]
DEHP	1,3	AA-EQS der geplanten Tochterrichtlinie zur WRRL [EU05]
Tributylphosphat (TBP)	10	QZ der Gewässerqualitätsverordnung [GQV06]
Dibutylzinn-Kation (DBT)	0,01	QZ der Gewässerqualitätsverordnung [GQV06]
Tributylzinn (TBT)	0,0001	ZV LAWA, Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften [UBA06]
Legende: AA EQS= Umweltqualitätsnorm (Jahresmittelwert) QZ= Qualitätsziel ZV= Zielvorgabe		

### 9.2.3 PNEC-Werte

#### Grundlagen

Eine weitere Möglichkeit, die Relevanz der verschiedenen Substanzen zu bewerten, ist die Verwendung von PNEC-Werten. Der PNEC-Wert entspricht einer Wirkkonzentration, bei der nach derzeitigem Kenntnisstand keine Schadefekte auf das aquatische Ökosystem zu erwarten sind. Zur Bestimmung dieser PNEC-Werte wird der jeweils niedrigste ermittelte Wert für ökotoxikologische Wirkungen (z.B. LC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>, NOEC) auf Testorganismen verschiedener trophischer Ebenen in dem betrachteten Umweltkompartiment durch einen so genannten Sicherheitsfaktor dividiert [BLAC03]. Die Faktoren richten sich dabei nach der Anzahl und den Bedingungen der vorliegenden ökotoxikologischen Tests. Ein anerkanntes System zur Festlegung der Sicherheitsfaktoren richtet sich nach dem „Technical Guidance Document on Risk Assessment Part II“ der Europäischen Kommission [TGD03].

**Tabelle 9-4** Unsicherheitsfaktoren zur Ermittlung der PNEC nach TGD (TGD03)

<b>Verfügbare Daten</b>	<b>Sicherheitsfaktor</b>
Je eine Kurzzeitstudie (L(E)C <sub>50</sub> ) an Fisch, Daphnie und Alge als Vertreter der verschiedenen trophischen Ebenen	1000
Eine chronische Studie (NOEC) (Fisch oder Daphnie)	100
Zwei chronische Studien an Arten unterschiedlicher trophischer Ebenen (Fisch und/oder Daphnie und/oder Alge)	50
Chronische Studien (NOEC) an mindestens drei Arten unterschiedlicher trophischer Ebenen (Fisch, Daphnie, Alge)	10

#### Zusammenstellung der PNEC-Werte

Zur Zusammenstellung der PNEC-Werte wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Ökologie, Evolution und Diversität, Abteilung Aquatische Ökotoxikologie Frankfurt eine Datenbankrecherche zu Umweltwirkungen der projektrelevanten Substanzen durchgeführt. Dazu wurden neben einer Internetrecherche auch die folgenden Datenbanken abgefragt, um die veröffentlichte Literatur zu erfassen: *Web of Science*, *Zoological Record*, *Botanical Record*, *Biological Abstracts*, *MedLine* und *Google Scholar*. Zusätzlich wurde die *ECOTOX-Datenbank* (<http://www.epa.gov/ecotox/>) der amerikanischen Environmental Protection Agency genutzt, um auch Wirkdaten aus der so genannten "grauen Literatur" zu berücksichtigen, also beispielsweise aus Stoffdossiers der Hersteller, die bei Anträgen zur Registrierung, Zulassung oder Wiederzulassung von Pestiziden und Chemikalien vorzulegen sind.

Tabelle 9-5 enthält die Liste der PNEC-Werte für die betrachteten Stoffe mit Angabe des verwendeten Sicherheitsfaktors und der Literaturquelle.

**Tabelle 9-5** Zusammenstellung der PNEC-Werte

Stoffe	Sicherheitsfaktor	PNEC [ $\mu\text{g/L}$ ]	Quelle
Bisphenol A	10	1,6	[EU06]
Bisphenol A (worst case)	10	0,0008	[EU06]
HHCb	10	6,8	[TER03]
AHTN	10	3,5	[TER03]
Moschus Xylol	50	1,1	[TER03]
Moschus Keton	10	6,3	[TER03]
Triclosan	10	0,05	[DEP03]
TBEP	1000	6,8	[IPCS00]
TPP	1000	0,36	[IPCS91a]
TCPP	50	120	[IPCS98]
TCEP	Nicht angegeben	65	[MUN04b]
TDCP	10	56	[IPCS98]
Iopromid	10	10.000	[BLAC03]
17- $\alpha$ -Ethinylestradiol	10	0,00003	[WEN99]/ [TGD03]
Atenolol	1000	33,4	[FRA05]
Metoprolol	1000	7,9	[Cleu05]
Propranolol	1000	0,7	[Cleu05]
Trimethoprim	100	180	[Has00]
Clarithromycin	1000	0,151	[LUAB02]/ [TGD03]
Erythromycin	1000	10,2	[ISI04]
Roxithromycin	1000	100	[LUAB02]/ [TGD03]
Sulfamethoxazol	100	0,1	[Bra04]
Carbamazepin	10	2,5	[BLAC03]
Clofibrinsäure	10	0,1	[FLA05] / [TGD03]
Naproxen	1000	140	[LUAB02]/ [TGD03]
Diclofenac	10	100	[BLAC03]
Ibuprofen	1000	7,1	[BLAC03]
Phenazon	1000	500	[LUAB02]/ [TGD03]

#### 9.2.4 Abgeleitete Zielwerte

Für einige Stoffe wurden zur Ermittlung der Zielwerte bestehende Qualitätsnormen oder Zielvorgaben von Stoffe der gleichen Stoffgruppe abgeleitet. Dabei wurden die bekannten Wirkverhältnisse berücksichtigt. Für Stoffe, deren ökotoxikologische Datenlage so unzureichend ist, dass keine PNEC-Werte aus der Literatur entnommen

oder abgeleitet werden konnten, erfolgte eine Übertragung von existierenden Zielwerten von strukturanalogen Stoffen. Alle Zielwerte, die auf die oben beschriebene Weise ermittelt wurden, sind in der Tabelle 9-6 zusammengestellt. Dabei wird jeweils die genaue Vorgehensweise bei der Ableitung des Zielwertes angegeben.

**Tabelle 9-6** Abgeleitete Zielwerte

Stoff	Zielwert	Begründung
17-β-Estradiol (E2)	0,00003 µg/l	Da es sich bei diesen Substanzen um ein natürliches Hormon bzw. seinen Metaboliten handelt, liegen keine Daten zur Umweltrisikobewertung vor. Im umweltrelevanten Konzentrationsbereich wird jedoch die toxikologische Wirkung von E2 und E1 durch den estrogenen Effekt des Hormons dominiert, der, je nach berücksichtigtem Testsystem, vergleichbar mit EE2 ist [Hog01]. Im Sinne des Vorsorgeprinzips ist daher für E2 und E1 von einer vergleichbaren Wirkung wie für EE2 auszugehen und damit die gleiche PNEC wie für das synthetische Hormon anzuwenden.
Estron (E1)	0,00003 µg/l	
Bisoprolol	0,7 µg/l	Aus der Literatur konnte kein PNEC-Wert entnommen oder abgeleitet werden. Hilfsweise wird daher für die β-Blocker der PNEC-Wert des strukturanalogen Propranolol von 0,7 µg/l herangezogen. Propranolol erwies sich in den vergleichenden Untersuchungen nach [Cleu05] und [FRA05] übereinstimmend als toxischster β-Blocker, so dass aufgrund des Vorsorgeprinzips ( <i>worst case scenario</i> ) der entsprechende PNEC-Wert angewendet wird.
Sotalol	0,7 µg/l	
Monobutylzinn-Kation	0,25 µg/l	Nach [LÄN97] ergibt sich für MBT ein PNEC von 25 µg/l und für DBT ein Wert von 1 µg/l. Mit diesem Wirkungsverhältnis wird die existierende LAWA Zielvorgabe für DBT von 0,01 µg/l auf MBT übertragen. Es folgt ein Zielwert für MBT von $25 \times ZV \text{ DBT} = 0,25 \text{ µg/l}$

### 9.2.5 Pauschales Bewertungskriterium

Da wegen der großen Zahl an organischen Spurenstoffen, die in die Oberflächengewässer gelangen, nicht für jeden Stoff zeitnah ein wirkungsspezifischer Zielwert ermittelt werden kann, wurde vom Umweltbundesamt Berlin die Einführung eines pauschalen Orientierungswertes vorgeschlagen. Somit gilt für alle generell im Wasser unerwünschten Stoffe, für die aus ökotoxikologischen Daten noch keine konkreten Zielwerte ermittelt wurden, vorerst der Orientierungswert von 10 µg/l. Dieser Wert wurde auch vom Land Nordrhein-Westfalen für alle Stoffe ohne konkrete bestehende Umweltqualitätsnorm für die Umsetzung der WRRL eingeführt. Für Pflanzenbehandlungsmittel wurde als Orientierungswert abweichend ein Wert von 0,1 µg/l festgelegt.



Für die Stoffe, für die aus den vorliegenden Daten keine Ermittlung von Zielwerten sinnvoll möglich war, wurde daher, wie in Tabelle 9-7 zusammengestellt, ein pauschaler Orientierungswert angenommen.

**Tabelle 9-7** Pauschale Orientierungswerte

Iopamidol	10 µg/l	Aus der Literatur konnte kein PNEC-Wert entnommen oder abgeleitet werden. Daher wird der vom UBA vorgeschlagene pauschale Orientierungswert von 10 µg/l für generell im Gewässer unerwünschte Substanzen angewendet. Dieser Wert wird auch im Anhang D4 „Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte“ des Monitoringleitfadens Oberflächengewässer des Landes NRW angewendet.
Iomeprol	10 µg/l	
Amidotrizoesäure	10 µg/l	
Bezafibrat	10 µg/l	

### 9.3 Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen

#### 9.3.1 Bewertung der Abwasserkonzentrationen ohne Nachbehandlung

Da neben der Höhe der Ablaufkonzentrationen der verschiedenen Substanzen auch ihr spezifisches Wirkpotential berücksichtigt werden muss, werden für die stoffspezifische Relevanzbetrachtung die Ablaufkonzentrationen den Zielwerten für Gewässer nach Tabelle 9-5, Tabelle 9-6 und Tabelle 9-7 gegenübergestellt.

In Anlehnung an [BLAC03] werden als repräsentative Ablaufkonzentrationen die 90-Perzentile der gemessenen Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen verwendet, um auch zeitweise erhöhte Ablaufkonzentrationen zu berücksichtigen. Die Ablaufkonzentrationen werden zur Relevanzbetrachtung direkt den Zielwerten für Gewässer gegenübergestellt. Die Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors erfolgt nicht, da dieser sehr abhängig vom Abwasseranteil jedes Vorfluters ist. Des Weiteren sind punktuelle Einleitungen von Konzentrationen oberhalb der Zielwerte nicht wünschenswert, da eine direkte Vermischung bzw. Verdünnung nicht in allen Vorflutern sichergestellt ist.

Abbildung 9-1 zeigt für die betrachteten Kläranlagen den Quotienten aus Ablaufkonzentration der Nachklärung (90-Perzentil) für die Kläranlagen Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop. Bis auf wenige Ausnahmen zeigt sich für alle betrachteten Stoffe ein einheitliches Bild bezüglich der Relevanz der Stoffe. Zur besseren Übersichtlichkeit wird daher in Abbildung 9-2 der Mittelwert der Quotienten für die drei betrachteten Kläranlagen dargestellt. Die einzelnen Substanzen wurden nach der Größe des sich ergebenden Quotienten sortiert, so dass am linken Bildrand die Stoffe mit der vermeintlich höchsten Relevanz stehen.

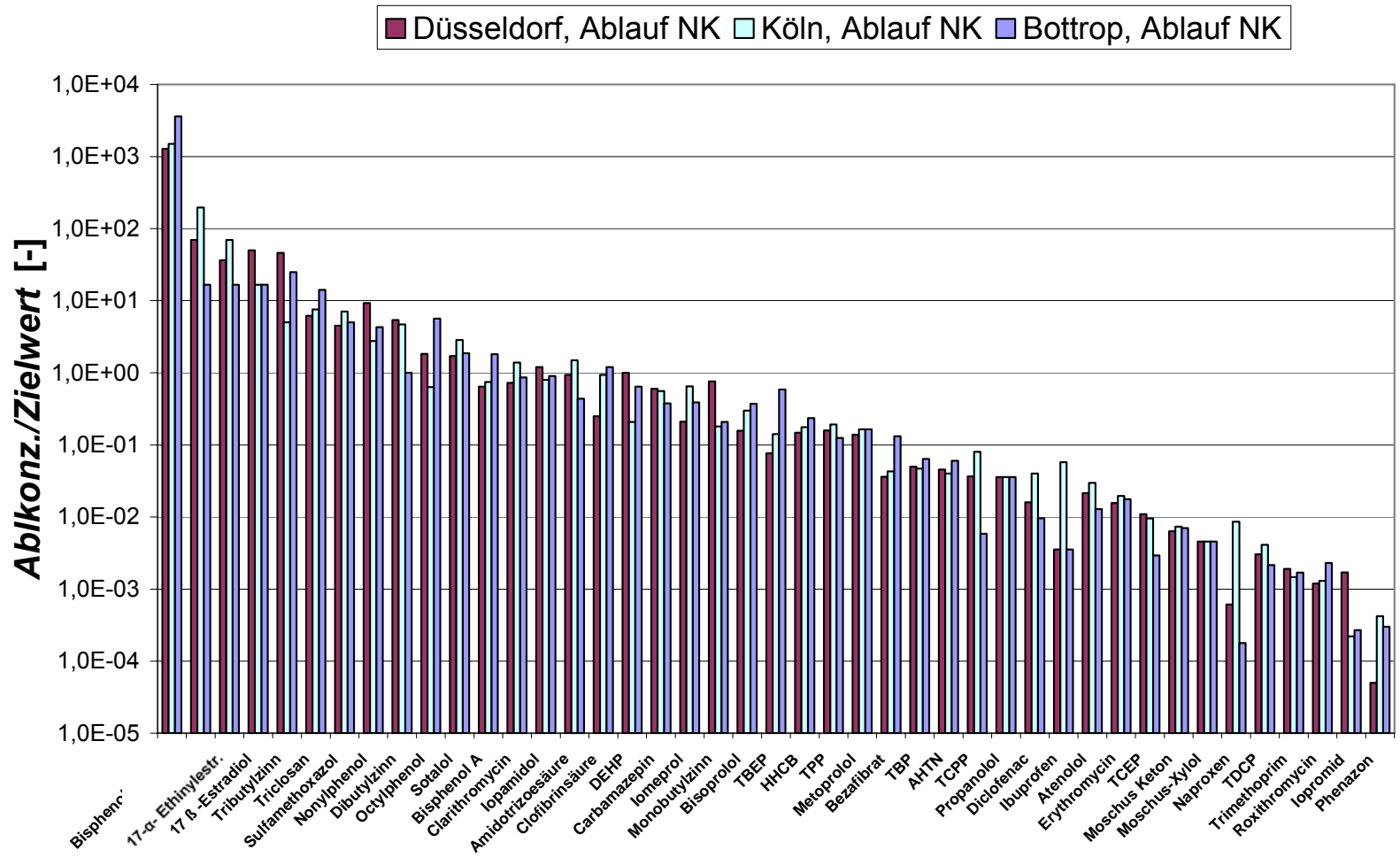


Abbildung 9-1 Quotient aus Ablaufkonzentration Nachklärung und Zielwert Gewässer für die Kläranlagen Düsseldorf, Köln und Bottrop

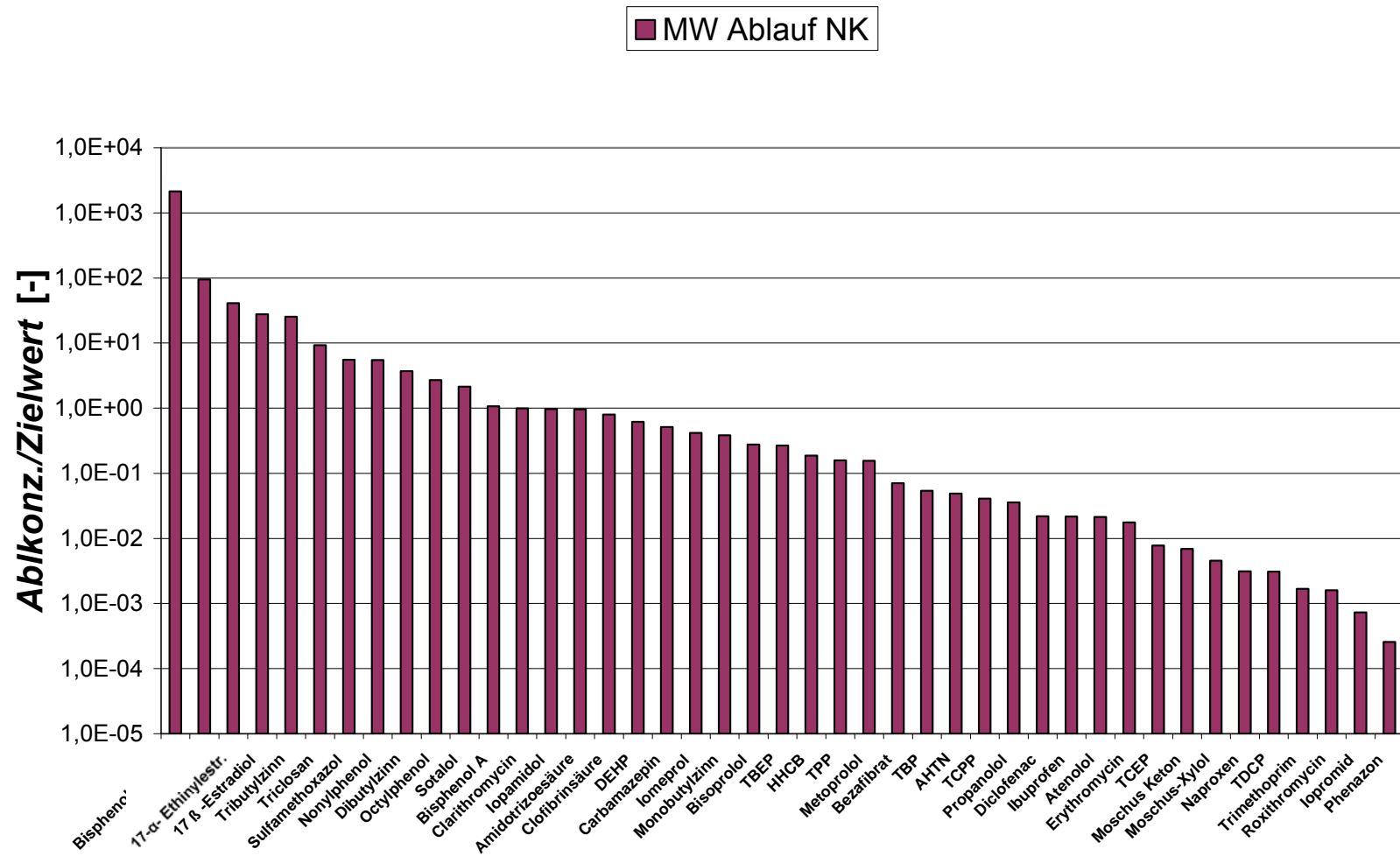


Abbildung 9-2 Quotient aus Ablaufkonzentration Nachklärung und Zielwert Gewässer als Mittelwert der betrachteten Kläranlagen

Die höchste Relevanz ergibt sich demnach für Bisphenol A (wc = worst case), wenn man im Rahmen einer *worst case* Betrachtung den PNEC-Wert von 0,8 ng/l anwendet. Der PNEC-Wert ist dann fast 400fach überschritten. Der alternative PNEC-Wert von 1,6 µg/l führt zu einer reduzierten Relevanz von Bisphenol A, wobei die Ablaufkonzentrationen im Vergleich zum PNEC noch immer doppelt so hoch sind.

Eine ebenfalls hohe Relevanz ergibt sich für die synthetischen und natürlichen Estrogene sowie Tributylzinn, obwohl für diese Stoffe die Ablaufkonzentrationen im 90-Perzentil 6 ng/l nicht überschreiten. Durch die extrem niedrigen PNEC-Werte werden jedoch trotzdem Quotienten von 60 bis 270 erreicht.

Insgesamt werden für 15 der 42 betrachteten Stoffe die Zielwerte für das Gewässer im Ablauf der Nachklärung erreicht oder überschritten. Für weitere 10 Stoffe liegen die Ablaufkonzentrationen weniger als 10fach unterhalb der Zielwerte.

Fast am Ende der Reihe steht das Röntgenkontrastmittel Iopromid, das zwar im Ablauf der Nachklärung Konzentrationen von bis zu 17 µg/l erreicht, jedoch auf Grund seines hohen PNEC-Wertes (10.000 µg/l) nur eine geringe Relevanz aufweist.

In Abbildung 9-3 sind die 90-Perzentile für den Ablauf der Filtration der Kläranlagen Düsseldorf und Köln dargestellt. Das Klärwerk Bottrop besitzt keine Filtrationsanlage.

Es wird auch hier deutlich, dass die Quotienten aus Ablaufkonzentration und Zielwert für beide Kläranlagen ähnlich sind, so dass in Abbildung 9-4 wiederum der Mittelwert der Quotienten beider Kläranlagen dargestellt wird. Die Sortierung der Stoffe erfolgt entsprechend der zuvor diskutierten Abbildung 9-1 und Abbildung 9-2.

Auch wenn für einige Stoffe die Ablaufkonzentration nach dem Filter etwas geringer als im Ablauf der Nachklärung ist, liegen noch immer 23 der 42 Stoffe oberhalb oder weniger als 10fach unterhalb des PNEC-Wertes. Durch die Filtration lassen sich also die Ablaufkonzentrationen teilweise noch verbessern, eine entscheidende Veränderung für die Relevanz der betrachteten Spurenstoffe ergibt sich jedoch nicht.

### 9.3.2 Bewertung der Abwasserbehandlung nach oxidativer Behandlung

In Abbildung 9-5 sind die Mittelwerte der Quotienten aus den Ablaufkonzentrationen vor und nach der Ozonierung (Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2) und den Zielwerten für das Gewässer (Tabelle 9-3 bis Tabelle 9-7) dargestellt. Der Quotient aus dem halben Wert der Bestimmungsgrenze und dem Zielwert ist zur Verdeutlichung für jeden Parameter im Diagramm mit einer grünen Linie angegeben.

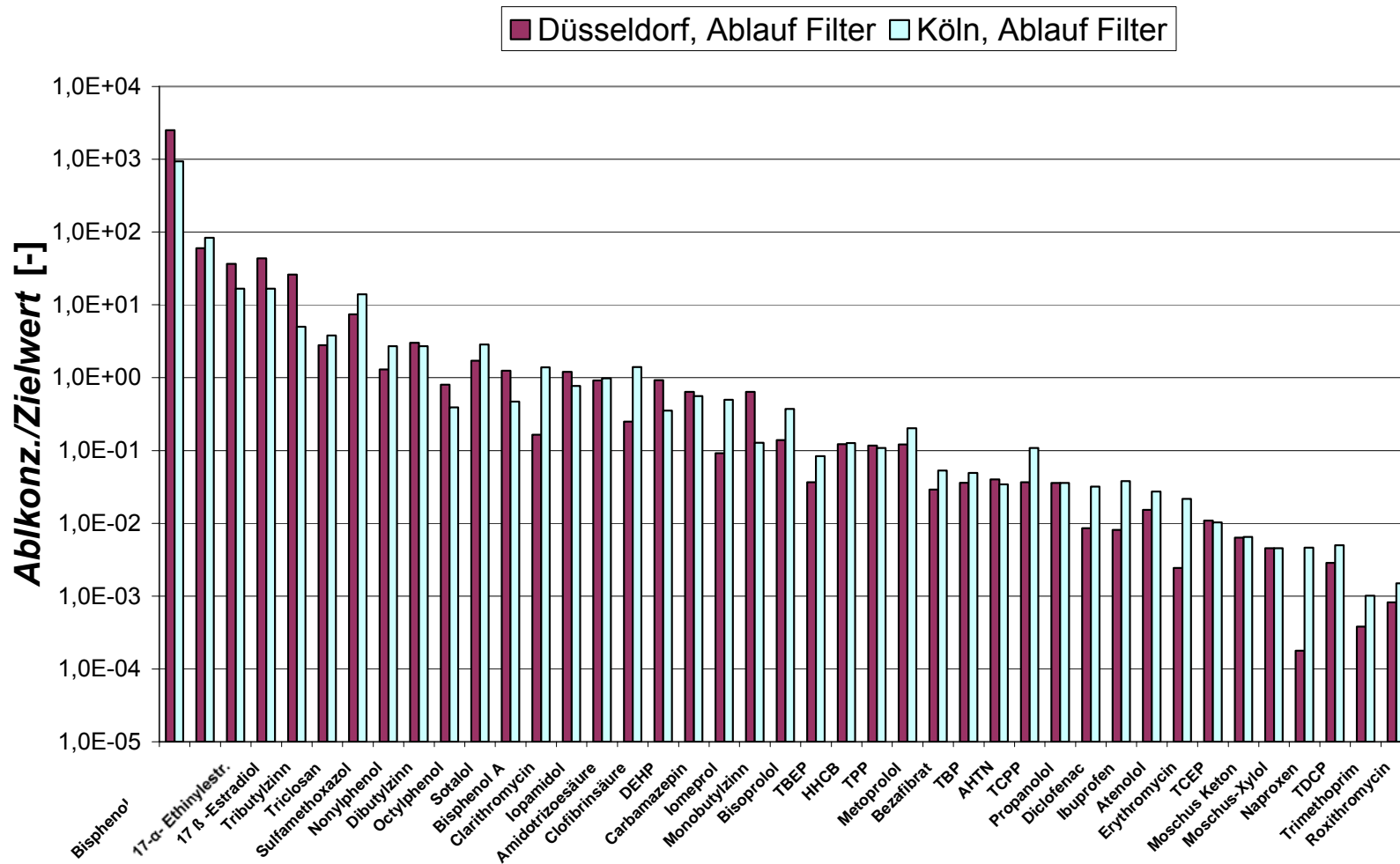


Abbildung 9-3 Quotient aus Ablaufkonzentration Filter und Zielwert Gewässer für die Kläranlagen Düsseldorf und Köln

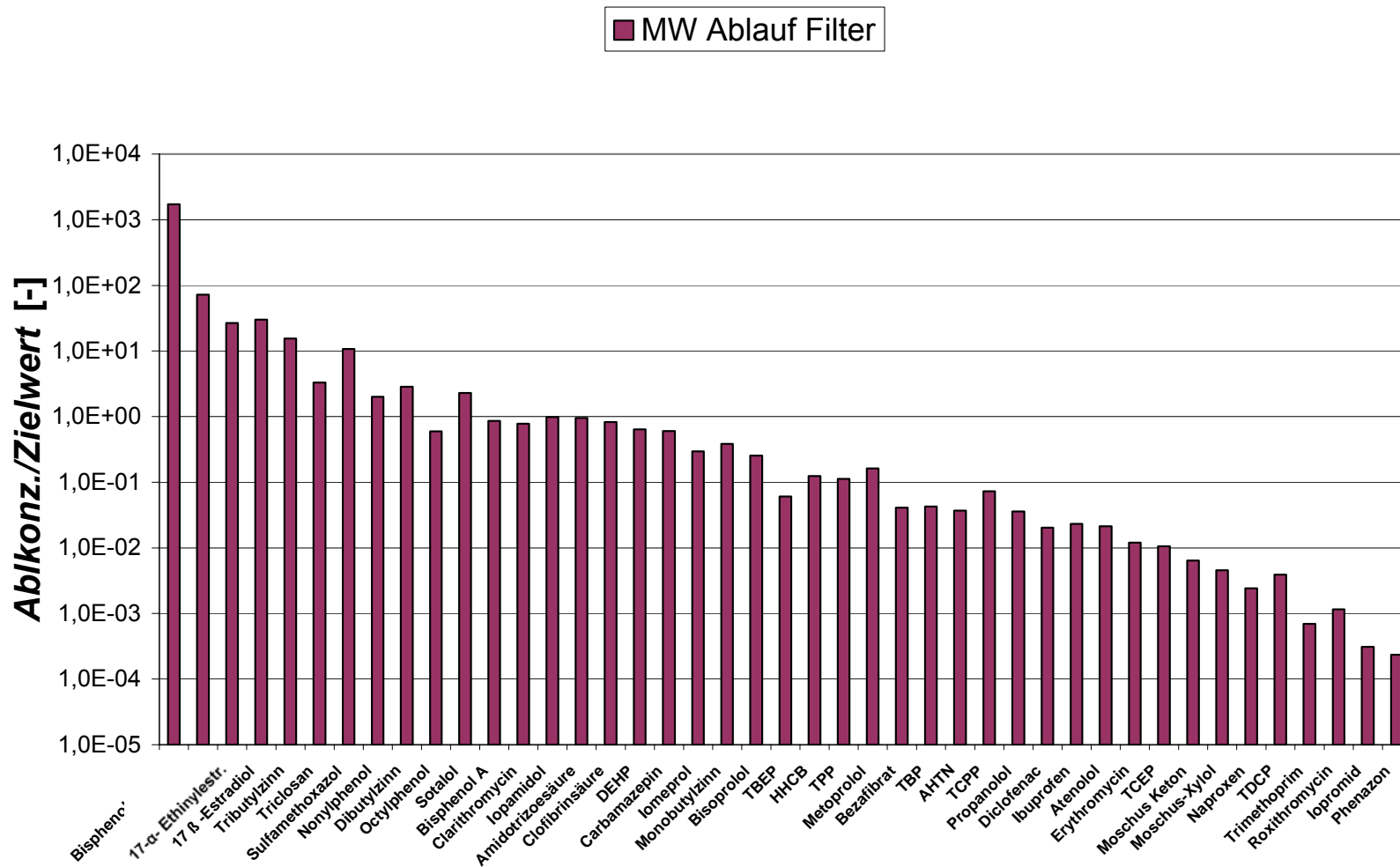
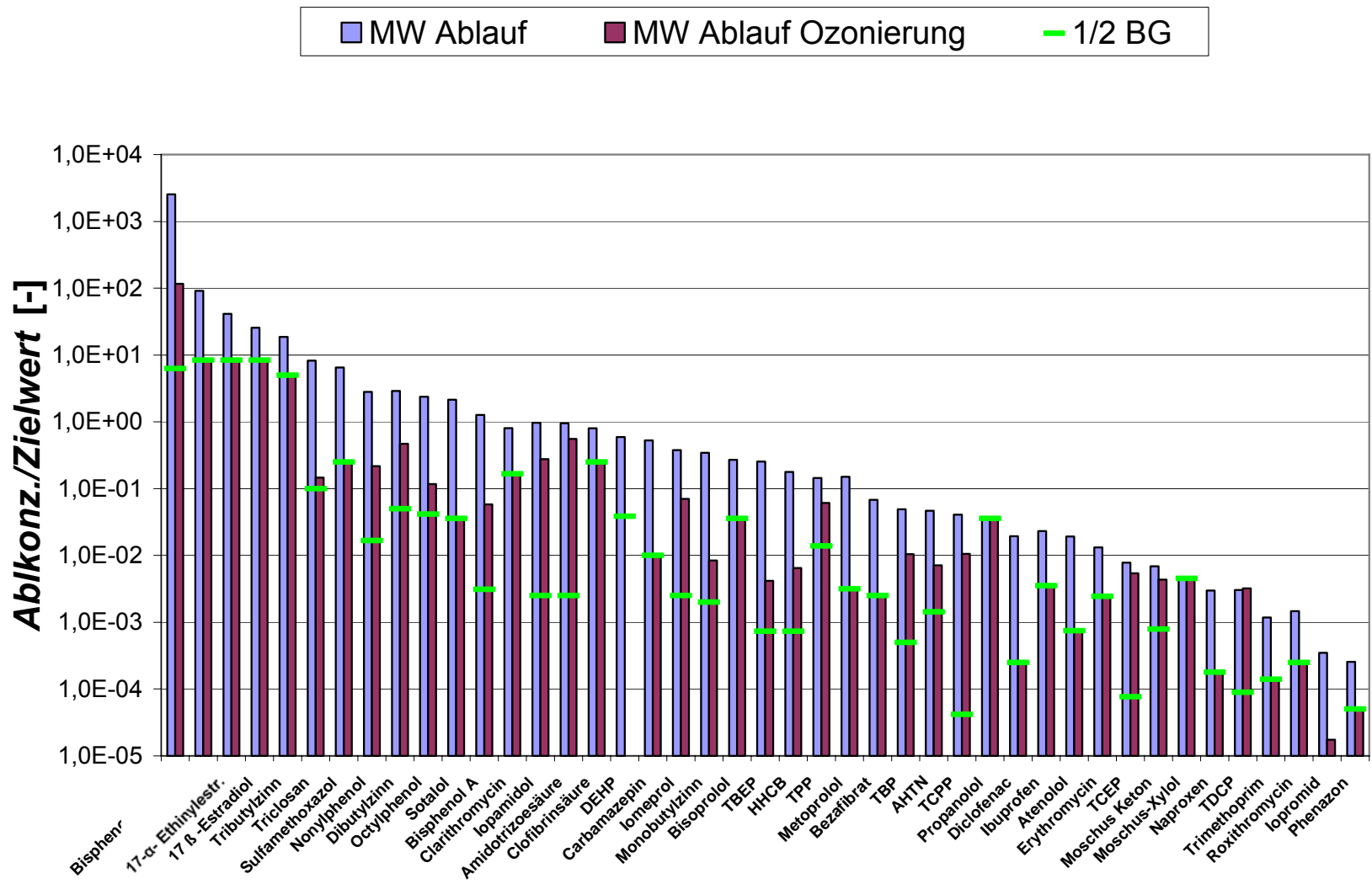


Abbildung 9-4 Quotient aus Ablaufkonzentration Filter und Zielwert Gewässer als Mittelwert der betrachteten Kläranlagen



**Abbildung 9-5** Vergleich der Quotienten aus der Ablaufkonzentration vor und nach der Ozonierung und dem Zielwert Gewässer jeweils als Mittelwert der betrachteten Kläranlagen (der rechnerische Risikoquotient nach Ozonierung ist in Einzelfällen durch die analytische Bestimmungsgrenze nach unten begrenzt).

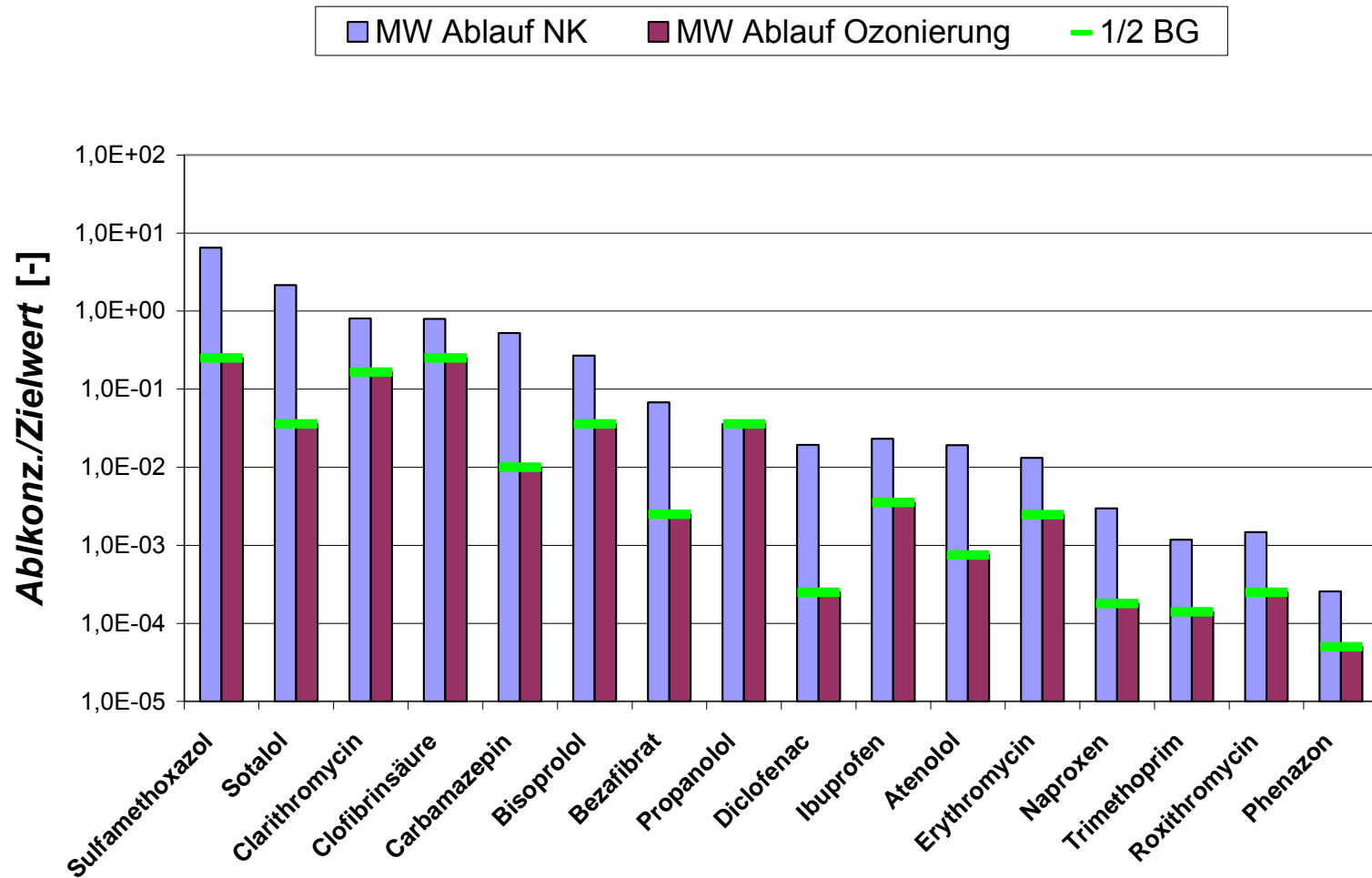
Es zeigt sich, dass für die überwiegende Zahl der Stoffe der rechnerische Risikoquotient mit der Ozonierung deutlich sinkt. Im Mittel um den Faktor 17. Eine Ausnahme stellen die Stoffe Iopamidol, Amidotrizoesäure, TCEP und TDCP da. Für diese Stoffe konnte die Konzentration durch die Ozonierung nur geringfügig reduziert werden. Für Propranolol, Moschus-Xylol sowie Moschus-Keton lagen die Konzentrationen bereits vor der Ozonung unterhalb oder sehr nahe an der Bestimmungsgrenze, so dass sich aus analytischen Gründen keine rechnerische Verringerung des Risikoquotienten ergibt. Für DEHP waren die Ergebnisse der Ozonierung nicht auswertbar. Vernachlässigt man die oben aufgeführten Parameter, ergibt sich sogar eine mittlere Verbesserung des Risikoquotienten um das 20fache. Zusätzlich ist anzumerken, dass mit der Ozonung oft die analytische Bestimmungsgrenze erreicht wird, und somit die Verbesserung des Risikoquotienten rechnerisch nach unten begrenzt ist. Detaillierte Ergebnisse zur Oxidation der einzelnen Substanzen wurden bereits in Kapitel 6 und 8 vorgestellt.

Insgesamt ergeben sich nach der Ozonierung nur noch für 5 Stoffe Konzentrationen, die den Zielwert für das Gewässer überschreiten. Dabei konnte die Höhe der Überschreitung gegenüber der unbehandelten Probe jedoch reduziert werden. Es handelt sich dabei um Bisphenol A (nur bei PNEC aus *worst case* Betrachtung), die natürlichen und die synthetischen Estrogene sowie Tributylzinn. Bis auf Bisphenol A wurden diese Stoffe jedoch bei der Oxidation bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert, so dass durchaus von noch niedrigeren Risikoquotienten auszugehen ist. Die verbleibenden Restkonzentrationen für Bisphenol A sind ggf. auf eine unvermeidbare Hintergrundbelastung aufgrund der ubiquitären Verteilung der Chemikalien zurückzuführen.

Im Vergleich zu unbehandelten Abläufen liegen nur noch 13 der 45 Stoffe oberhalb oder weniger als 10fach unterhalb des PNEC-Wertes, wobei bei sieben der dreizehn Stoffe bereits eine Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze erreicht wurde und somit die realen Risikoquotienten durchaus noch niedriger liegen könnten. Dies gilt insbesondere dann, wenn sie sich im Rahmen der stoffspezifischen Untersuchungen gemäß Kapitel 6 und 8 als gut eliminierbar mit Ozon erwiesen haben.

Insbesondere für die Pharmaka zeigt sich die Ozonierung als effektive Behandlungsmethode. Wie Abbildung 9-6 zeigt, konnten alle 15 betrachteten Arzneistoffe bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert werden. Keine Substanz weist noch Konzentrationen oberhalb der Gewässerzielwerte auf.





**Abbildung 9-6** Vergleich der Quotienten aus Ablaufkonzentration vor und nach Ozonierung und dem Zielwert Gewässer jeweils als Mittelwert der betrachteten Kläranlagen

### 9.3.3 Zusammenfassung und Bewertung der stoffspezifischen Relevanzbetrachtung

Die stoffspezifische Relevanzbetrachtung macht deutlich, dass mit Anwendung von vertretbaren Behandlungszeiten der Ozonierung (15-20 min) eine Verringerung der Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen erreicht wurde, die auch eine entsprechende Risikoreduzierung bezüglich der Auswirkungen von organischen Spurenstoffen mit sich bringt. So konnte gezeigt werden, dass sich für den größten Teil der untersuchten Stoffe im Rahmen der Ozonierung der Risikoquotient senken lässt, im Mittel um den Faktor 17 oder soweit wie die analytischen Bestimmungsgrenzen es rechnerisch zulassen. Insbesondere aus der Gruppe der Pharmaka konnten alle Stoffe bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert werden.

Bei einer derartigen stoffbezogenen Risikobewertung ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Ermittlung der verwendeten ökotoxikologischen Daten nur die Auswirkungen einzelner Wirkstoffe auf ein oder mehrere Testorganismen geprüft wurden. So wird beispielsweise die Wirkung eines „Pharmakacocktails“ weitgehend außer Betracht gelassen, von dem trotz der geringen Konzentrationen der Einzelsubstanzen eine erhöhte Gesamtwirkung auf aquatische Lebewesen ausgehen kann. Einen Einblick dazu gibt das nachfolgende Kapitel 9.4. Insbesondere für die pharmazeutischen Wirkstoffe liegen in den meisten Fällen nur Daten von Akuttests vor, die die Auswirkungen auf die aquatische Umwelt nur unzureichend beschreiben. Zusätzlich sind die Daten extrem abhängig vom verwendeten Testorganismus, was beispielsweise im Falle der Industriechemikalie Bisphenol A zu deutlich unterschiedlichen PNEC-Werten führen kann. Auch wenn diese und weitere Unsicherheiten durch die verwendeten Sicherheitsfaktoren bei der Bildung von PNEC-Werten berücksichtigt werden sollen, sind viele PNEC-Werte nicht endgültig und machen weitergehende ökotoxikologische Untersuchungen notwendig. Ein ergänzender Bewertungsansatz der Ablaufkonzentrationen anhand von Kombinationswirkungen und Summenparametern wird daher in den folgenden Kapiteln 9.4 und 9.5 angewendet.

## **9.4 Relevanzbetrachtung von Kombinationswirkungen**

### 9.4.1 Vorbemerkungen

Das bisher übliche Vorgehen, Einzelsubstanzen auf ihre Wirkungen zu untersuchen und auf Basis der Befunde gegebenenfalls zu regulieren, ignoriert weitgehend die Tatsache der freilandrelevanten Exposition gegenüber komplexen Mixturen von Kontaminanten. Dies ist vor allem für Verbindungen relevant, die in Organismen vergleichbare Wirkungen entfalten, wie beispielsweise endokrine Disruptoren, aber auch

Arzneimittelwirkstoffe, die mit identischer Indikation eingesetzt werden. So konnte für In-vitro-Systeme gezeigt werden, dass Substanzgemische eine starke estrogenartige Wirkung aufweisen, obwohl die Einzelsubstanzen in Konzentrationen unterhalb ihrer individuellen Wirkschwelle vorlagen [Raj02], [Sil02]. Zumindest für In-vitro-Tests kann die additive Wirkung der Einzelsubstanzen im Gemisch besser durch das Modell der Konzentrationsaddition im Vergleich zum Modell der unabhängigen Wirkung beschrieben werden [Pay00]. Inwieweit diese Befunde jedoch auf intakte Organismen übertragen werden können wird derzeit noch untersucht, wie z. B. im Rahmen des INTAFERE-Projektes der Universität Frankfurt.

Im Folgenden soll am Beispiel zweier Szenarien – estrogenartig wirkende Umwelt-Chemikalien, Arzneimittelwirkstoffe und natürliche Hormone sowie für die  $\beta$ -Blocker – gezeigt werden, welche Folgen die Berücksichtigung der Cocktail- oder Gemischproblematik für die Umweltrisikobewertung von Substanzen hat, die ihre toxische Wirkung über den gleichen Wirkmechanismus entfalten. Im Falle der (Xeno-)Estrogene werden mit Fischen und Süßwasserschnecken zwei unterschiedliche Bezugsorganismen berücksichtigt, die erhebliche Sensitivitätsunterschiede für natürliche Hormone und Industriechemikalien mit endokriner Wirkung aufweisen.

#### 9.4.2 Estrogene und estrogenartig wirkende Industriechemikalien

Unter den berücksichtigten Substanzen finden sich mindestens sechs Verbindungen mit einer nachgewiesenen estrogenen Wirkung: Das natürliche Hormon 17 $\beta$ -Estradiol (E2) und sein natürlicher Metabolit Estron (E1), das synthetische Estrogen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) sowie die Industriechemikalien Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP) und Bisphenol A (BPA). Die niedrigsten Effektkonzentrationen (NOEC oder EC<sub>10</sub>), die im Falle der Xenobiotika für die PNEC-Ableitung herangezogen werden, beruhen auf einer Beeinflussung des Hormonsystems bei Fischen, so dass eine Additivität ihrer ökotoxikologischen Wirkungen nachvollziehbar erscheint.

Die Tabelle 9-8 fasst die niedrigsten Effektkonzentrationen der Substanzen sowie ihre relativen Wirkstärken, bezogen auf EE2, für zwei unterschiedliche Klassen von Süßwasserorganismen, Fische und Vorderkiemerschnecken zusammen. Für Vorderkiemerschnecken (Prosobranchia), die innerhalb des Stamms der Weichtiere (Mollusca) die artenreichste Gruppe repräsentieren, der wiederum nach den Gliederfüßern (Arthropoda) der zweitartenreichste Stamm des Tierreichs ist, konnte gezeigt werden, dass sie nicht nur die gleichen Geschlechtshormone wie die Wirbeltiere synthetisieren, sondern dass Testosteron und 17 $\beta$ -Östradiol auch eine physiologische Rolle spielen [Oet04].

**Tabelle 9-8** Übersicht über die niedrigsten Effektkonzentrationen in ng/l für estrogenartig wirkende Substanzen bei Fischen und Vorderkiemerschnecken des Süßwassers.

Substanz	Fische		Vorderkiemerschnecken	
	NOEC bzw. EC <sub>10</sub>	relative Potenz (bezogen auf EE2)	NOEC bzw. EC <sub>10</sub>	relative Potenz (bezogen auf EE2)
EE2	0,3 <sup>a</sup>	-	1 <sup>f</sup>	-
E2	0,3 <sup>b</sup>	1	1 <sup>b</sup>	1
E1	0,3 <sup>b</sup>	1	1 <sup>b</sup>	1
BPA	16.000 <sup>c</sup>	1,88 x 10 <sup>-5</sup>	8 <sup>g</sup>	0,125
NP	7.400 <sup>d</sup>	4,05 x 10 <sup>-5</sup>	1.000 <sup>b</sup>	1,00 x 10 <sup>-3</sup>
OP	6.100 <sup>e</sup>	4,92 x 10 <sup>-5</sup>	1.000 <sup>h</sup>	1,00 x 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> [WEN99] <sup>b</sup> extrapolierter Wert (vgl. Tabelle 9-6); <sup>c</sup> [SohH01]; <sup>d</sup> [EU02]; <sup>e</sup> [EU03b]; <sup>f</sup> [SOE04]; <sup>g</sup>[Oel05]; <sup>h</sup> [Oel00].

Die in Tabelle 9-8 wiedergegebenen Effektkonzentrationen für Fische bzw. Vorderkiemerschnecken werden in der Tabelle 9-9 und Tabelle 9-10 für eine Gemischrisikobewertung den 90-Perzentilen der Ablaufkonzentrationen der beprobten Kläranlagen gegenübergestellt. Dabei werden die 90-Perzentile der Einzelsubstanzen gemäß ihrer relativen Potenz für beide Gruppen von Süßwasserorganismen als 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol-Äquivalente (ng EE2-E/l) umgerechnet. Die individuellen EE2-E für die Einzelsubstanzen werden dann in der Tabelle 9-9 und Tabelle 9-10 aufsummiert und den ermittelten Effektkonzentrationen gegenübergestellt, ohne dass zunächst ein Sicherheitsfaktor (assessment factor, AF) berücksichtigt wird.

Die Ergebnisse für die fischbezogene Risikobewertung in Tabelle 9-9 zeigen, dass es bereits ohne Berücksichtigung eines AF im Auslauf der Kläranlagen Düsseldorf, Köln und Bottrop zu einem Risikoquotienten von mehr als 1 und damit zu einer potentiellen Gefährdung der Fischpopulationen kommt. Dieses Ergebnis wird fast ausschließlich durch die beiden natürlichen Estrogene E2 und E1 sowie das synthetische Estrogen EE2 verursacht. Der Beitrag der Industriechemikalien Bisphenol A (BPA), Nonylphenol (NP) und Octylphenol (OP) zu diesem Befund ist mit nur 1,4 % für die Kläranlagen Düsseldorf und Köln eher vernachlässigbar und für das Klärwerk Bottrop mit 8,5 % als gering einzustufen.

**Tabelle 9-9** Risikobewertung estrogenartig wirkender Substanzgemische im Kläranlagenablauf für Fische (alle Angaben in ng/l).

Substanz	KW Düsseldorf		KW Köln		KW Bottrop	
	90-Perzentil	EE2-E	90-Perzentil	EE2-E	90-Perzentil	EE2-E
<b>EE2</b>	1,1	1,1	0,5*	0,5	0,5*	0,5
<b>E2</b>	1,3	1,3	0,5*	0,5	0,5*	0,5
<b>E1</b>	1,8	1,8	2,5	2,5	0,5*	0,5
<b>BPA</b>	2.000	0,038	750	0,014	2.900	0,054
<b>NP</b>	390	0,016	810	0,033	680	0,053
<b>OP</b>	96	0,005	47	0,002	1.300	0,033
<b>Summe EE2-E</b>	-	4,26	-	3,55	-	1,64
<b>Effekt-Konz. von EE2</b>		0,3		0,3		0,3
<b>Risikoquotient</b>		14,2		11,8		5,5
Anteil Industriechem.		1,4%		1,4 %		8,5%

Ein deutlich anderes Bild ergibt sich, wenn die gemischbezogene Risikobewertung für die Kläranlagenabläufe auf Effektkonzentrationen bezogen wird, die für Vorderkiemerschnecken des Süßwassers ermittelt wurden (Tabelle 9-10). Diese repräsentieren aufgrund ihres Artenreichtums und ihrer ökologischen Funktion nicht nur einen überaus wichtigen Teil der Biodiversität in aquatischen Ökosystemen [Oel03], sondern stellen auch einen überproportionalen Anteil gefährdeter Arten in den so genannten "Roten Listen": Von den 333 in Deutschland auftretenden Süßwasser- und Landmollusken gelten 204 Arten (= 61%) als gefährdet oder bereits als ausgestorben [Jun95]. Es konnte gezeigt werden, dass Vorderkiemerschnecken gerade hinsichtlich endokrin wirksamer Substanzen zu den empfindlichsten Gruppen des Tierreichs gehören (Übersicht bei [Oet04]). Im Vergleich zu Fischen weisen die Süßwasserschnecken eine etwas geringere Sensitivität gegenüber den natürlichen Hormonen und Ethinylestradiol auf, jedoch eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber estrogenartig wirkenden Umweltchemikalien. Hierfür scheinen unter anderem Unterschiede im Bindungsverhalten der Estrogenrezeptoren bei beiden Tiergruppen verantwortlich zu sein [Oel05].

Dies spiegelt sich auch in der Risikobewertung wider. Wie in Tabelle 9-10 gezeigt, überschreitet der Risikoquotient im Auslauf der drei Kläranlagen bereits ohne Berücksichtigung eines AF sehr deutlich den Wert von 1 (102 - 367). Im Unterschied zur

fischbezogenen Bewertung in Tabelle 9-9 ist nun in allen Kläranlagen für diesen sehr hohen Wert vor allem der Beitrag der Industriechemikalien BPA, NP und OP verantwortlich: Für die Fische trugen diese drei Substanzen mit maximal 8,5% einen weitgehend vernachlässigbaren Teil zum Gesamtrisiko bei, bei den Schnecken jedoch mit > 96,5 % den dominierenden Anteil.

**Tabelle 9-10** Risikobewertung estrogenartig wirkender Substanzgemische im Kläranlagenablauf für Süßwasserschnecken (alle Angaben in ng/l).

Substanz	KW Düsseldorf		KW Köln		KW Bottrop	
	90-Perzentil	EE2-E	90-Perzentil	EE2-E	90-Perzentil	EE2-E
EE2	1,1	1,1	0,5*	0,5	0,5*	0,5
E2	1,3	1,3	0,5*	0,5	0,5*	0,5
E1	1,8	1,8	2,5	2,5	0,5*	0,5
BPA	2.000	250	750	93,8	2.900	363
NP	390	0,390	810	0,810	680	0,680
OP	96	0,096	47	0,047	1.300	1,30
Summe EE2-E	-	255	-	98	-	367
Effekt-Konz. EE2		1,0		1,0		1,0
Risikoquotient		255		98		367
Anteil Industriechem.		98,2%		96,5%		99,4%

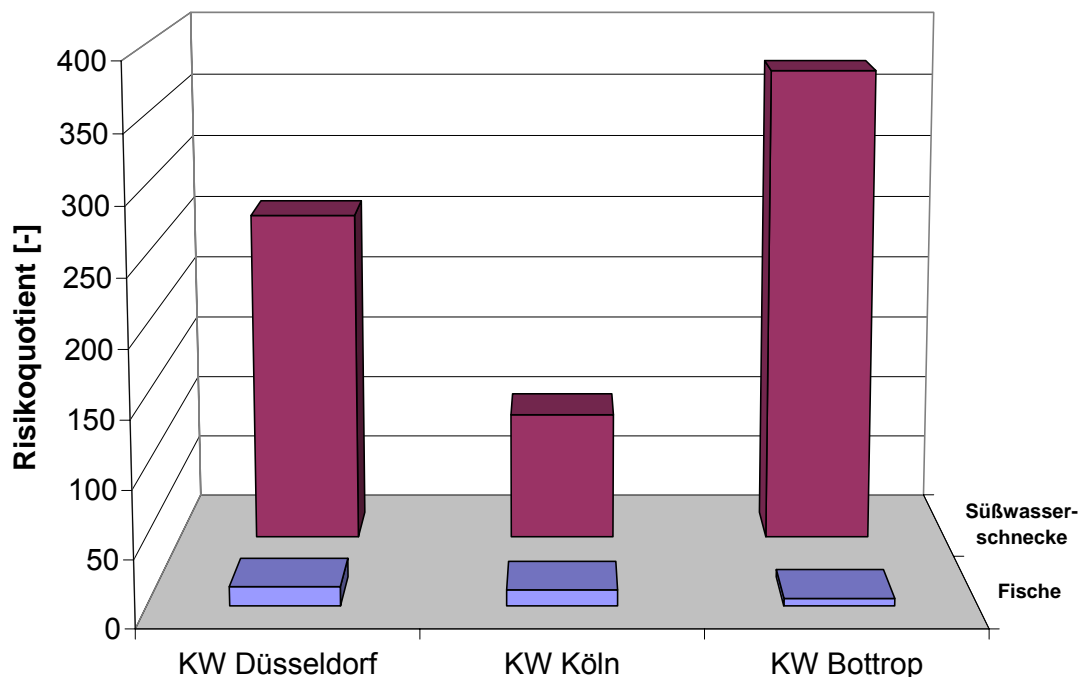
\* = 1/2 BG

Das divergierende Resultat der fisch- und schneckenbezogenen Risikobewertung ist in Abbildung 9-7 nochmals zusammengefasst und graphisch dargestellt. Diese Auswertung unterstreicht vor allem, dass:

- unterschiedliche systematische Gruppen (Taxa) im Tier- und Pflanzenreich zum Teil erhebliche Sensitivitätsunterschiede gegenüber Substanzen mit vergleichbarem Wirkmechanismus aufweisen. Entsprechend sollte bei einer Risikobewertung auf Basis der Kombinationswirkung von Chemikalien eine taxabezogene Analyse durchgeführt werden; dies kann jedoch im Einzelfall an der unzureichenden Datenlage scheitern (vgl. Kapitel 9.2),
- der Beitrag von Substanzen unterschiedlicher Herkunft für ein gegebenenfalls ermitteltes Umweltrisiko taxonspezifisch stark variieren kann. Während bei Fischen im dargestellten Beispiel der Gefährdung durch estrogenartig

wirkende Substanzen die Industriechemikalien weitgehend vernachlässigt werden können, stellen sie den dominierenden Anteil für das ermittelte Risiko bei Süßwasserschnecken dar,

- es bisher keine Konvention zur Durchführung einer Risikobewertung für Substanzgemische gibt. Dies gilt besonders für die ungeklärte Frage der Anwendung von Sicherheitsfaktoren (AF), auf die hier verzichtet wurde, so dass die vorgestellte Evaluierung eine eher konservative Bewertung darstellt.



**Abbildung 9-7** Vergleich der für die Kläranlagenabläufe ermittelten Risikofaktoren estrogenartig wirkender Substanzgemische bei Fischen und Süßwasserschnecken

#### 9.4.3 Betablocker

Unter den im Forschungsvorhaben betrachteten Substanzen finden sich fünf  $\beta$ -Rezeptorenblocker ( $\beta$ -Blocker): Atenolol, Bisoprolol, Metoprolol, Propranolol und Sotalol, für die ebenfalls exemplarisch eine Bewertung der Kombinationswirkung durchgeführt werden soll. Im Unterschied zu den östrogenartig wirkenden Verbindungen (vgl. Kapitel 9.4.2) liegen für diese Verbindungen ausschließlich Effektdaten aus Akuttests

vor, so dass generell ein AF von 1.000 angewendet werden sollte. Weiterhin reicht die Datenbasis nicht aus, um eine taxonspezifische Bewertung durchzuführen.

Lediglich für zwei der fünf betrachteten  $\beta$ -Blocker liegen ökotoxikologische Effektstudien vor: [Fra05] ermittelten in einem Akutttest mit *Ceriodaphnia dubia* eine  $EC_{50}$  von 33,4 mg/l für Atenolol, [Cleu05] ebenfalls in einem Akutttest mit *Desmodesmus subspicatus* eine  $EC_{50}$  von 7,9 mg/l für Metoprolol. Für Bisoprolol und Sotalol liegen keine Effektdaten vor, doch zeigten die vergleichenden Untersuchungen von [Cleu05] und [Fra05] übereinstimmend, dass Propranolol der toxischste der getesteten  $\beta$ -Blocker ist, so dass aufgrund des Vorsorgeprinzips (*worst case scenario*) die  $EC_{50}$  von 0,7 mg/l für Propranolol im Forschungsvorhaben für Bisoprolol und Sotalol anzuwenden ist (vgl. 9.2.4). Weitere Effektdaten liegen aus der Literatur noch für den spezifischen  $\beta$ -Blocker Acebutolol sowie die unspezifischen  $\beta$ -Blocker Nadolol und Oxoprenolol vor, doch sind diese aus analytischen Gründen nicht im Forschungsvorhaben analysiert worden, so dass sie nicht in die gemischbezogene Risikobewertung für die  $\beta$ -Blocker einbezogen werden können.

**Tabelle 9-11** Übersicht über die niedrigsten Effektkonzentrationen in mg/l für  $\beta$ -Blocker in Akutttests.

Substanz	$EC_{50}$	relative Wirksamkeit (bezogen auf PR)
Acebutolol	50,9 <sup>a</sup>	0,0138
Atenolol	33,4 <sup>a</sup>	0,0210
Bisoprolol	0,7 <sup>b</sup>	1
Metoprolol	7,9 <sup>c</sup>	0,0886
Nadolol	163 <sup>a</sup>	$4,29 \times 10^{-3}$
Oxoprenolol	10,1 <sup>a</sup>	0,0693
Propranolol	0,7 <sup>c</sup>	1
Sotalol	0,7 <sup>b</sup>	1

<sup>a</sup> [FRA05]; <sup>b</sup> extrapoliertes Wert (vgl. Kapitel 9.2.4); <sup>c</sup> [Cleu05].

Die Ergebnisse der Gemischanalyse sind in Tabelle 9-12 zusammengefasst, in der die ermittelten 90-Perzentilkonzentrationen im Ablauf der drei Kläranlagen auf Basis der ermittelten Toxizitätsunterschiede in Propranolol-Äquivalentkonzentrationen umgerechnet werden (vgl. auch Tabelle 9-11).



**Tabelle 9-12** Risikobewertung der fünf  $\beta$ -Rezeptorenblocker im Substanzgemisch im Kläranlagenablauf unter Anwendung eines assessment factors von 1.000 (alle Angaben in  $\mu\text{g/l}$ ).

Substanz	KW Düsseldorf		KW Köln		KW Bottrop	
	90-Perzentil	PR-E	90-Perzentil	PR-E	90-Perzentil	PR-E
Atenolol	0,510	0,011	0,910	0,190	0,430	0,009
Bisoprolol	0,097	0,097	0,260	0,260	0,260	0,260
Metoprolol	0,960	0,085	1,60	0,142	1,30	0,115
Propranolol	0,025*	0,025	0,025*	0,025	0,025*	0,025
Sotalol	1,20	1,20	2,00	2,00	1,30	1,30
<b>Summe PR-E</b>	-	1,42	-	2,62	-	1,71
<b>Effekt-Konz. (AF 1.000)</b>		0,7		0,7		0,7
<b>Risikoquotient</b>		<b>2,03</b>		<b>3,74</b>		<b>2,44</b>

\* = 1/2 BG

Für die drei untersuchten Kläranlagen ergeben sich bereits bei der ausschließlichen Betrachtung der fünf analysierten  $\beta$ -Blocker Risikoquotienten mit Werten über 1, so dass eine Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaften nicht auszuschließen ist. Eine Berücksichtigung weiterer  $\beta$ -Blocker, für die keine Ablaufkonzentrationen ermittelt wurden, von deren Auftreten im Abwasser aber gleichwohl auszugehen ist, würde zu einer weiteren Erhöhung des Risikoquotienten führen.

In Tabelle 9-13 erfolgt erneut eine Gemischanalyse, diesmal mit den 90-Perzentilkonzentrationen nach einer 15-minütigen oxidativen Behandlung mit Ozon (alle Stoffe < BG). Es zeigt sich, dass nun für alle drei Kläranlagen die Effektkonzentrationen unterschritten werden und mind. um den Faktor ca. 10 gesenkt werden konnten.

**Tabelle 9-13** Risikobewertung der fünf  $\beta$ -Rezeptorenblocker im Substanzgemisch im Kläranlagenablauf unter Anwendung eines assessment factors von 1.000 (alle Angaben in  $\mu\text{g/l}$ ).

Substanz	KW Düsseldorf		KW Köln		KW Bottrop	
	90-Perzentil	PR-E	90-Perzentil	PR-E	90-Perzentil	PR-E
Atenolol	0,025*	0,0005	0,025*	0,0005	0,025*	0,0005
Bisoprolol	0,025*	0,025	0,025*	0,025	0,025*	0,025
Metoprolol	0,025*	0,0022	0,025*	0,0022	0,025*	0,0022
Propranolol	0,025*	0,025	0,025*	0,025	0,025*	0,025
Sotalol	0,025*	0,025	0,025*	0,025	0,025*	0,025
<b>Summe PR-E</b>	-	0,078	-	0,078	-	0,078
<b>Effekt-Konz. (AF 1.000)</b>		0,7		0,7		0,7
<b>Risikoquotient nach Ozonung</b>		<b>0,11</b>		<b>0,11</b>		<b>0,11</b>
Risikoquotient vor Ozonung		2,03		3,74		2,44

\* = 1/2 BG

## 9.5 Relevanzbetrachtung anhand von Summenparametern

### 9.5.1 Vorbemerkungen

Für die Toxizitätserfassung von Abwasserproben werden in der Regel so genannte In-vitro- oder Screening-Assays eingesetzt, da organismische Verfahren die Exposition von Tieren und/oder Pflanzen über längere Zeiträume erfordern. Über einen Expositionszeitraum von 24 bis 48 Stunden lassen sich zwar mit einem organismischen Test prinzipiell noch akuttoxische Effekte von Abwasserinhaltsstoffen abbilden, nicht jedoch spezifische toxikologische Wirkungen, wie eine Beeinflussung des Hormonsystems und Erbgutveränderungen (mutagene Wirkung). Hierfür wären chronische Expositionen mit einer Dauer von Wochen bis Monaten notwendig. Da aber angesichts des heutigen Stands der Abwasserreinigung akuttoxische Effekte die Ausnahme darstellen (siehe auch Kapitel 9.5.6), gibt es zum Einsatz von Screening-Assays für die Erfassung spezifischer Wirkungen von Abwasserinhaltsstoffen keine ökonomisch vertretbare Alternative.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden neben den Screeningverfahren aber auch Akuttests eingesetzt. Die Relevanz und Bedeutung der eingesetzten Screening- und Akuttests soll im Folgenden jeweils kurz erläutert werden:

- YES (Yeast Estrogen Screen) bzw. YAS (Yeast Androgen Screen) zur Erfassung der östrogenen bzw. androgenen Wirkung
- Ermittlung der Zytotoxizität
- Vorwärtsmutations-Assay mit Hefen auf Canavanin-haltigem Nährmedium zur Erfassung erbgutverändernder (mutagener) Wirkungen
- umuC-Test
- Leuchtbakterien- und Daphnientest ( $G_L$  und  $G_D$ )

Die Auswahl der Testverfahren erfolgte in Abstimmung mit Prof. Oehlmann (Universität Frankfurt) und gemäß Zuwendungsbescheid mit Fr. Selke (Landesumweltamt NRW, Fachbereich 55).

### YES und YAS

YES und YAS sind hefebasierte Screening-Assays, mit deren Hilfe die östrogene bzw. androgene Aktivität von Einzelsubstanzen oder komplexen Umweltproben (z.B. Abwasserproben) ermittelt werden kann. Beide Verfahren befinden sich derzeit in der Normung (DIN/ISO), um künftig in das Abwasserabgabengesetz integriert zu werden. Die Hefen, auf denen beide Tests beruhen, wurden gentechnisch manipuliert, so dass der YES den Estrogenrezeptor  $\alpha$  des Menschen (hER  $\alpha$ ) bzw. der YAS den Androgenrezeptor des Menschen (hAR) ausbildet. Nach einer Bindung von Prüfsubstanzen an diese Rezeptoren und einer Aktivierung der Rezeptoren kommt es in den Hefen zur Bildung eines Enzyms, das durch eine Stoffumsetzung im Kulturmedium einen Farbumschlag von gelb nach rot auslöst. Entsprechend kann die photometrisch detektierte Intensität der Rotfärbung im YES und YAS als Maß für die östrogene und androgene Aktivität einer Prüfsubstanz oder Umweltprobe herangezogen werden. Durch eine parallele Testung einer Positivkontrolle (17 $\beta$ -Estradiol im YES, Testosteron im YAS) wird das Testergebnis für die Prüfsubstanz oder Umweltprobe direkt als Äquivalenzkonzentration für die beiden natürlichen Hormone angegeben (z.B. ng Estradiol-Äquivalente/l bzw. ng Testosteron-Äquivalente/l).

Für die Interpretation der Testergebnisse sind zwei Faktoren wichtig, die häufig nicht hinlänglich beachtet werden:

1. Estrogene und androgene Wirkung heben sich nicht gegenseitig auf. Entsprechend kann ein estrogener Effekt in der Regel nicht durch eine hohe Androgenkonzentration aufgehoben werden und umgekehrt. Vielmehr repräsentieren beide Wirkprinzipien unterschiedliche Teile des Hormonsystems. Zwar bilden männliche Organismen (z.B. Fische) vor allem Androgene (z.B. Testosteron) und weibliche vor allem Estrogene (z.B. 17 $\beta$ -Estradiol), doch ist für die normgerechte sexuelle Entwicklung und Differenzierung ein Gleichgewicht beider Hormonklassen unabdingbar. Kommt es also zu einer verstärkten Androgenexposition, z.B. in der Embryonalentwicklung von Wirbeltieren, so kann eine Vermännlichung der Weibchen, aber auch eine Reduktion der Spermienbildung beim Männchen resultieren. Beide Effekte sind nicht durch eine Estrogenexposition antagonisierbar.
2. YES und YAS erfassen summarisch die Wirkung aller Substanzen in einer komplexen Probe, die an den hER  $\alpha$  bzw. hAR binden. Neben so genannten "Agonisten", also Verbindungen, die an den Hormonrezeptor binden und diesen aktivieren und damit wie die natürlichen Hormone (d.h. estrogen- oder androgenartig) wirken, gibt es auch so genannte "Antagonisten". Diese binden zwar auch an den Rezeptor, können diesen jedoch nicht aktivieren. Sie blockieren damit den Rezeptor für das natürliche Hormon und weisen eine antiöstrogene oder antiandrogene Wirkung auf. In einer typischen Abwasserprobe treten zeitgleich immer beispielsweise estrogen (z.B. EE2, Bisphenol A, Nonylphenol, Octylphenol) und antiestrogen wirksame Chemikalien (z.B. TBP, TCPP, TDCP) auf. Gleiches gilt auch für die androgene Aktivität, so sind neben androgen wirkenden Substanzen (z. B Testosteron) auch antiandrogen wirkende Substanzen (z.B. Bisphenol A) enthalten. Die Konzentration und relative Wirksamkeit der Agonisten und Antagonisten entscheidet nun darüber, ob mit Hilfe des YES und YAS eine estrogene bzw. androgene Wirkung der Abwasserprobe detektiert werden kann. Werden beispielsweise im Verlauf einer nachgeschalteten Oxidation oder Ozonierung vorzugsweise die Androgene zu inaktiven Metaboliten umgesetzt, nicht jedoch die Antiandrogene, so sinkt das über den YAS erfasste androgene Potential in der Probe deutlicher als es beim Fehlen antiandrogener wirksamer Abwasserinhaltsstoffe zu erwarten wäre. Andererseits kann bei einer effektiveren Elimination von Antiandrogenen im Vergleich zu den Androgenen in der weitergehenden Abwasserbehandlung auch eine Zunahme der androgenen Wirkung im YAS angezeigt werden, obwohl die Summenkonzentration der androgen wirkenden Abwasserbestandteile abnimmt.

Setzt man eine vergleichbare Bioverfügbarkeit aller im Abwasser vorhandenen hormonähnlichen wirkenden Substanzen auch im intakten Organismus voraus, so bilden YES und YAS mit dem Wechselspiel und der sich teilweise aufhebenden Wirkung

von Agonisten und Antagonisten an den beiden Rezeptoren die Verhältnisse bei Fischen oder anderen tierischen Organismen weitgehend ab. Die summarische Bewertung der estrogenen bzw. androgenen Wirkung ist damit direkt für das Ökosystem und seine Lebensgemeinschaft als Schutzziel relevant. Aufgrund der bereits im Kapitel 9.4.2 diskutierten Unterschiede im Bindungsverhalten der Hormonrezeptoren bei verschiedenen Tiergruppen können die Ergebnisse des YES und YAS jedoch bestenfalls für eine Extrapolation der Abwassereffekte auf Fische oder andere Wirbeltierklassen (z.B. Amphibien), nicht jedoch für Wirbellose herangezogen werden.

Unter Beachtung dieser Vorbemerkungen liegt in den Abwasserproben dann regelmäßig eine nicht mehr tolerierbare Estrogenbelastung vor, wenn der YES ein positives Ergebnis mit mehr als 0,3 ng E2-Äquivalenten/l liefert, was der Wirkschwelle im Fischtest entspricht (vgl. [Wen99] und 9.2.3).

Für die über den YAS erfasste androgene Aktivität lassen sich entsprechende Schwellenwerte derzeit nicht mit vergleichbarer Verlässlichkeit aufstellen, da die Effekte androgenartig wirkender Umweltchemikalien vor allem für aquatische Wirbeltiere (Fische und Amphibien) in der Vergangenheit ein weitaus geringeres Forschungsinteresse fanden und damit weniger belastbare Daten vorliegen. Beeinflussungen der sexuellen Differenzierung und Fortpflanzungsfähigkeit der Populationen scheinen auf Basis dieser Daten erst bei höheren Testosteronkonzentrationen im Vergleich zu den sehr niedrigen Wirkschwellen für die Estrogene vorzukommen.

### Zytotoxizität

Eine zytotoxische Wirkung im Hefetest lässt eine entsprechende Wirkung einer Abwasserprobe auch im intakten Organismus erwarten, so dass es beispielsweise zum Untergang ganzer Zellpopulationen oder Gewebe (Induktion von Nekrosen) kommen kann. In bestimmten Grenzen kann der Organismus diesem Zelltod durch verstärkte Zellteilungsaktivitäten entgegenwirken, wird jedoch der Regelbereich überschritten, kommt es zum Versagen ganzer Organe und damit zu akuttoxischen Effekten. Insofern ist eine zytotoxische Wirkung im Hefetest ein Hinweis auf potentiell akuttoxische Effekte im intakten Organismus und daher für Abwasserproben unerwünscht.

### Mutagenität

Im Forschungsvorhaben wurden zwei unterschiedliche Mutagenitätstests angewendet. Neben dem klassischen umuC-Test wurde auch ein Vorwärtsmutations-Assay mit Hefen angewendet.

Dieser Mutagenitätstest mit Hefen ist eine Neuentwicklung und weist folgende Vorteile gegenüber klassischen Mutagenitätstests wie z.B. Ames- oder umuC-Test auf:

- Hefen sind einzellige Organismen mit einem echten Zellkern und Organellen. Sie sind damit Eukaryonten und verfügen über DNA-Reparaturmechanismen, die weitgehend mit denen der höheren Pflanzen und Tiere vergleichbar sind. Dagegen zählen die Bakterien zu den Prokaryonten mit erheblichen Unterschieden bezüglich der DNA-Reparaturmechanismen. Damit bilden Hefen das Schutzziel in aquatischen Ökosystemen besser ab als Mutagenitätstests auf Basis von prokaryontischen Bakterien.
- Der Hefetest beruht auf einer Vorwärtsmutation am Transportmolekül für die Aminosäure Arginin, während die bakteriellen Mutagenitätstests auf Rückwärtsmutationen basieren. Bei einer Vorwärtsmutation kann es bei einer beliebigen Mutation im Gen zu einem Funktionsausfall des codierten Proteins kommen, während bei einer Rückwärtsmutation eine zuvor aufgetretene Punktmutation rückgängig gemacht werden muss, also an der exakt gleichen Stelle eine erneute Mutation im Gen auftreten muss. Daher sind auf Vorwärtsmutationen basierende Mutagenitätstests prinzipiell empfindlicher.

Ein positiver Befund bezüglich der mutagenen Wirkung ist für Abwasserproben unerwünscht, wurde aber auch in keiner der untersuchten Proben ermittelt.

### Leuchtbakterien und Daphnientest

Die mittels biologischer Toxizitätstests gemessenen Wirkungen beruhen auf der Summierung aller Einflüsse auf enzymatische und physiologische Lebensvorgänge des jeweiligen Testorganismus. Ziel ist es, mit einer begrenzten Anzahl verschiedener Biotests die Gesamtheit der akuten Wirkungen unterschiedlicher Substanzen zu erfassen. Für jedes biologische Testsystem ist eine testspezifische Wirkschwelle festgelegt, ab der eine Wirkung als Toxizität bewertet wird. Das bedeutet, dass z.B. im Leuchtbakterientest die Leuchtintensität um mindestens 20 % abgenommen haben muss, bevor diese Wirkung als Toxizität bewertet wird. Liegt die Abnahme der Leuchtintensität unter 20 %, so wird diese Wirkung nicht als toxische Wirkung bezeichnet. Für den Daphnientest liegt die Wirkschwelle bei 10 % Wirkung.

Die Abwasserproben werden mit Verdünnungswasser verdünnt. Es wird die Verdünnungsstufe der Probe (G-Wert) ermittelt, die im Testsystem keine Toxizität mehr be-

wirkt. Ein G-Wert von 6 im Daphnientest bedeutet beispielsweise, dass die Probe mit einer Verdünnung von 1:6 auf einen Probenanteil von 16,7 % (83,3 %-Verdünnungswasseranteil) verdünnt ist und keine Toxizität oberhalb der Wirkschwelle von 10 % anzeigt.

Auch wenn in der Regel gereinigtes Abwasser keine akuttoxischen Effekte aufweist, wurden die biologischen Testsysteme angewendet, um ein Auftreten von akuten Toxizitäten im Rahmen der oxidativen Behandlung zu erfassen.

Angewendet wurden die Tests auf Daphnientoxizität nach DIN 38412 L30 und auf Leuchtbakterientoxizität nach DIN 38412 L341.

### 9.5.2 YES-Assay

#### Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt wurden 21 Proben an der Universität Frankfurt mit dem YES-Assay analysiert. Diese verteilten sich wie in Abbildung 9-14 zusammengestellt.

**Tabelle 9-14** Anzahl der YES-Assays (davon signifikant auswertbar)

Behandlungsdauer	Ablauf KW Düsseldorf- Süd	Ablauf GKW Köln Stammheim	Ablauf KW Bottrop
0	3 (1)	1 (1)	3 (1)
5	3 (1)	1 (1)	3 (1)
15	3 (1)	1 (1)	3 (1)

Bei der Durchführung des YES-Assays wurde neben den Abwasserproben auch stets eine Negativkontrollprobe analysiert, also eine Probe ohne Abwasser. Anhand eines Vergleichs der Ergebnisse mit der Kontrollprobe konnte somit die statistische Signifikanz der Ergebnisse bewertet werden.

Da wegen der zum Teil schwierigen Abwassermatrix und den geringen Estrogenitäten mehrere Probenserien statistisch nicht signifikante Ergebnisse lieferten, konnten je Kläranlage nur eine vollständige Probenserien ausgewertet werden, bei denen sowohl die Ergebnisse für die Probe ohne oxidative Behandlung als auch für die Proben nach 5- bzw. 15-minütiger Behandlung belastbar waren.

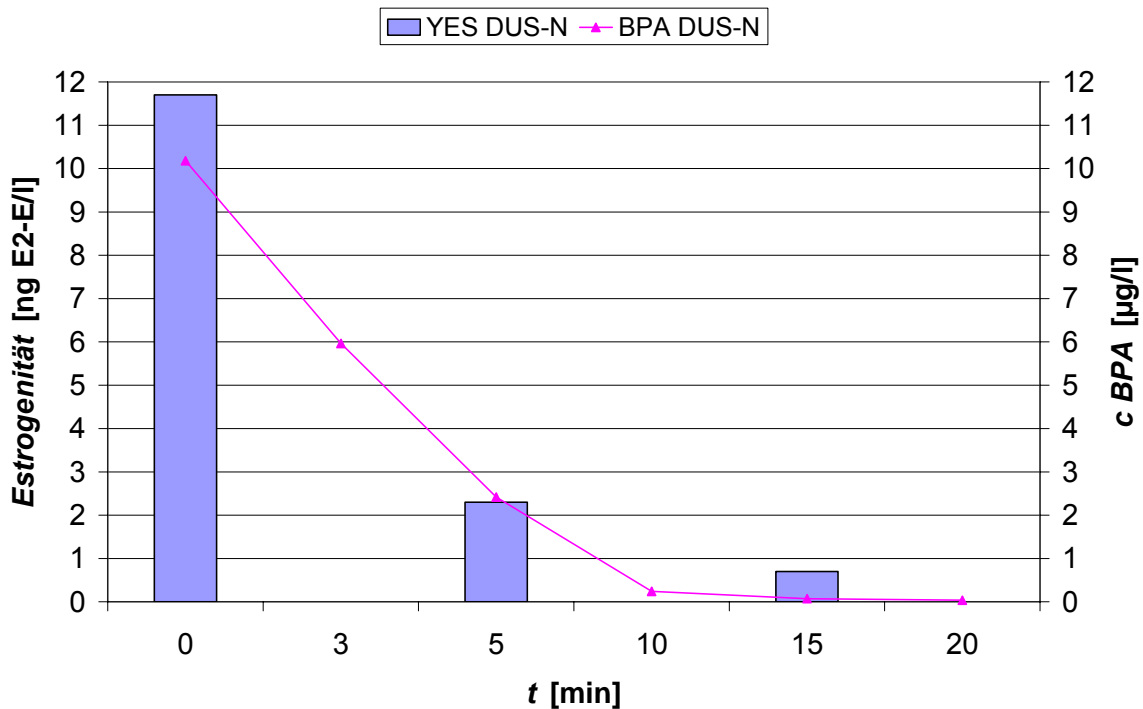
Die hier diskutierten Versuchsreihen erfuhren eine Behandlungsdauer von 0, 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten, wobei der YES-Assay nur für die 5 und 15 Minuten Probe durchgeführt wurde.

Da in den Versuchen die synthetischen und natürlichen Estrogene jeweils unter der Bestimmungsgrenze von 1,0 ng/l bzw. 0,5 ng/l analysiert wurden und somit keine Konzentrationsverläufe darstellbar sind, wird in den nachfolgenden Grafiken (Abbildung 9-8, Abbildung 9-9 und Abbildung 9-10) zum Vergleich die Bisphenol A Konzentration der Proben als Vertreter für die estrogen wirkenden Industriechemikalien aufgetragen. Die antiestrogen wirkenden Flammschutzmittel TBP, TCPP und TDCP werden im Rahmen der oxidativen Behandlung nur gering eliminiert (siehe auch Kapitel 8.5.4 und 8.5.5), so dass deren Einfluss auf die Estrogenität nahezu konstant über den Versuchsablauf sein sollte, und bei der Betrachtung zunächst vernachlässigt wird.

Abbildung 9-8 zeigt den Verlauf der Estrogenität, gemessen als Estradiol-Äquivalente und die Bisphenol-A-Konzentration. In der Nullprobe (ohne Ozonierung) wurde eine Estrogenität von 11,7 ng/l nachgewiesen. Dies überschreitet die nachgewiesene Wirkkonzentration für Fische von 0,3 ng/l fast um das 40-fache (ohne Sicherheitsfaktor, siehe Kapitel 9.2.3 und [Wen99]). Es ist jedoch anzumerken, dass es sich hier um die Probe mit besonders hoher Estrogenität handelt, da in den anderen Proben des KW Düsseldorf in der Regel Estrogenitäten von bis zu 2 ng/l auftraten. In der gleichen Probe wurde auch eine erhöhte Bisphenol-A-Konzentration von 10,2 µg/l detektiert, wo hingegen das 90-Perzentil aus den Jahren 2004/2005 bei 2,0 µg/l liegt (siehe Tabelle 9-1).

Mit einer Behandlungsdauer von 5 min konnte die Estrogenität auf 2,3 ng/l verringert werden, gleichzeitig wurde auch die Bisphenol-A-Konzentration auf 2,4 µg/l reduziert. Nach einer Behandlungsdauer von 15 min ließ sich nur noch eine Estrogenität von 0,7 ng/l nachweisen, bei einer Bisphenol-A-Konzentration von 0,072 µg/l.

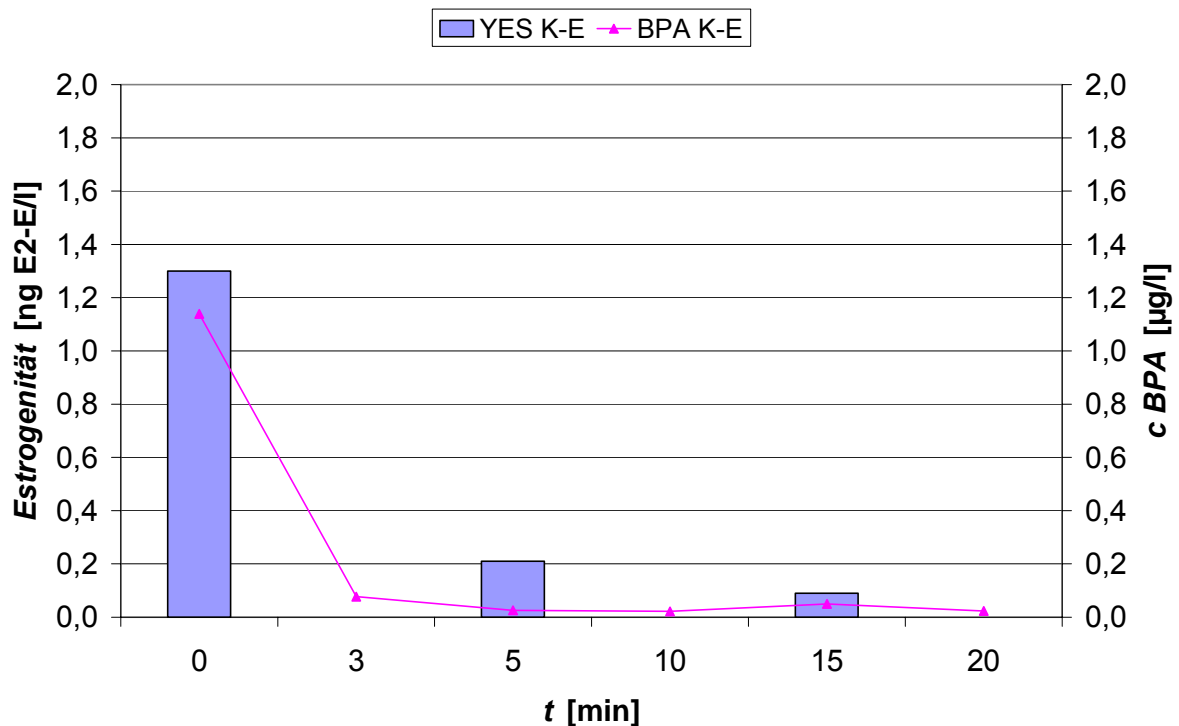




**Abbildung 9-8** Verhalten der Estrogenität (Primärachse) und der Bisphenol A Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblock N

In Abbildung 9-9 ist die Estrogenität und die Bisphenol A Konzentration während der Ozonierung einer Ablaufprobe des GWK Köln-Stammheim dargestellt. Es wird deutlich, dass die Startkonzentration mit 1,3 ng/l Estrogenität und 1,12 µg/l Bisphenol A deutlich unterhalb der Werte der vorher beschriebenen Probe für das KW Düsseldorf liegt. Trotzdem wird die Wirkkonzentration von 0,3 ng/l um mehr als das vierfache überschritten (ohne Sicherheitsfaktor, siehe Kapitel 9.2.3 und [Wen99]).

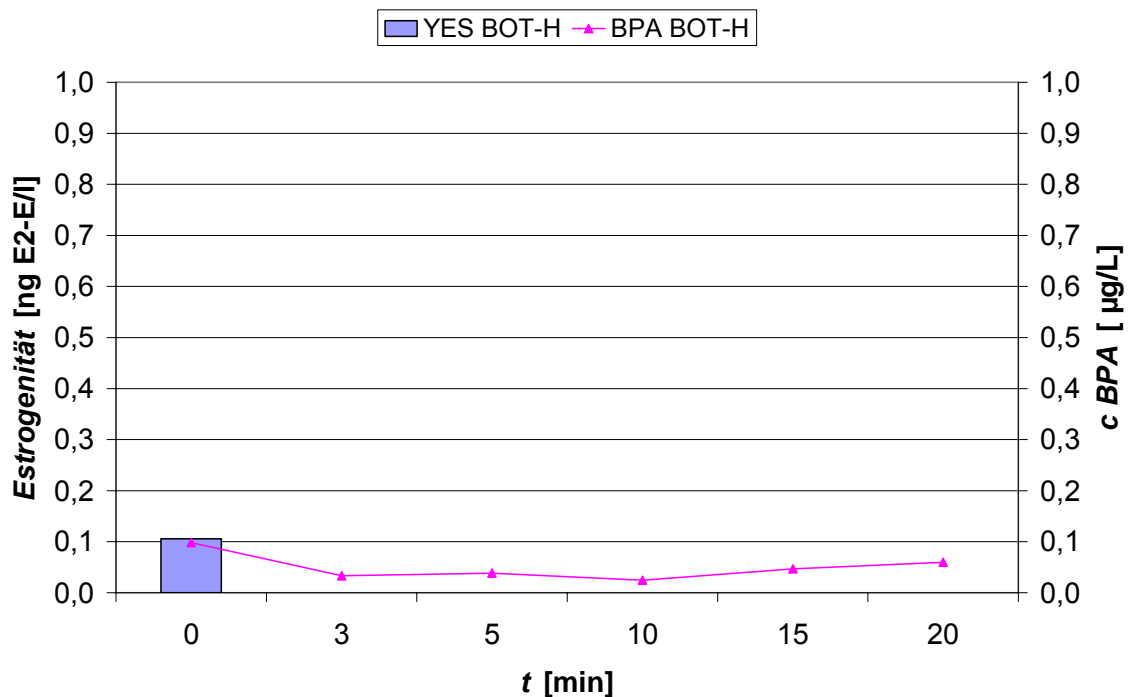
Wie im zuvor gezeigten Beispiel sind die Konzentrationen an Estrogenität und Bisphenol A nach 5 Minuten bereits deutlich reduziert, so dass sich nur noch 0,21 ng/l Estrogenität nachweisen lassen und die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,026 µg/l nahe an der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l liegt. Nach 15 Minuten liegt die Estrogenität bei 0,09 ng/l und die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,05 µg/l weiterhin im Bereich der Bestimmungsgrenze. Der leichte Anstieg ist ggf. auf eine unvermeidbare Hintergrundbelastung aufgrund der ubiquitären Verteilung der Chemikalien zurückzuführen, denn auch nach 20 Minuten liegt die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,024 µg/l im Bereich der Bestimmungsgrenze.



**Abbildung 9-9** Verhalten der Estrogenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblock E

In Abbildung 9-10 werden die Ergebnisse für eine Probe des KW Bottrop zusammengestellt. Die Estrogenität in der Nullprobe war mit 0,11 ng/l bereits sehr niedrig, jedoch signifikant gegenüber der Negativkontrolle. Entsprechend war in dieser Probe auch die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,098 µg/l sehr niedrig. Bei der Probe handelte es sich um eine Stichprobe bei Regenwetternachlauf, so dass die Konzentrationen aller Inhaltsstoffe entsprechend verdünnt waren. Bei den anderen nicht vollständig auswertbaren Proben aus dem KW Bottrop lag die Estrogenität tendenziell im Bereich von 2-3 ng/l. Die Bisphenol-A-Konzentration im 90-Perzentil der Jahre 2004 und 2005 lag mit 2,9 µg/l ähnlich wie bei den anderen beprobten Kläranlagen.

Nach einer Behandlungsdauer von 5 Minuten konnte keine Estrogenität mehr nachgewiesen werden, auch die Bisphenol-A-Konzentration sank auf 0,033 µg/l in den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze. Bei der weiteren Behandlung trat keine estrogene Aktivität mehr auf, und auch die verbleibenden Bisphenol-A-Konzentrationen sind vermutlich auf eine Hintergrundbelastung aufgrund der ubiquitären Verteilung der Chemikalien zurückzuführen.



**Abbildung 9-10** Verhalten der Estrogenität (Primärachse) und der Bisphenol A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Bottrop, Messblock H

### Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich bezüglich der Ergebnisse der signifikanten und somit sinnvoll auswertbaren YES-Assays Folgendes festhalten:

Bei zwei der drei Testserien liegt die Estrogenität in der unbehandelten Nullprobe deutlich über den Wirkkonzentrationen für Fische von 0,3 ng/l.

In allen Probenserien konnte eine Reduzierung der estrogenen Aktivität mit der Ozonierung erreicht werden. Die Estrogenität sinkt dabei entsprechend der Dauer der Behandlung. Für die Probe aus dem GWK Köln Stammheim, für die eine mittlere Estrogenität von 1,3 ng/l detektiert wurde, wurde die Wirkkonzentration bereits nach einer 5-minütigen Behandlung unterschritten.

Der Vergleich der Bisphenol-A-Konzentrationen mit der Estrogenität zeigt eine deutliche Korrelation, wobei die Estrogenität ca.  $10^3$  unter der Bisphenol-A-Konzentration liegt. Dieser lineare Zusammenhang konnte in allen drei Proben und somit für drei deutlich verschiedene Konzentrationsbereiche, die sich je um eine Größenordnung

unterscheiden, nachgewiesen werden. Dabei ist besonders auffällig, dass der lineare Zusammenhang für die anderen bekannten estrogen wirkenden Substanzen (z.B. EE2, E2, E1, NP, OP) nicht auftrat.

Wie in den Vorbemerkungen in Kapitel 9.5.1 bereits erwähnt, wird für den YES-Assay der Estrogenrezeptor des Menschen verwendet, so dass auf Grund des spezifischen Bindungsverhaltens der estrogen wirkenden Substanzen die Relevanz der einzelnen Verbindungen für den YES-Assay bestenfalls mit der für die Fische nach Tabelle 9-9 vergleichbar sein sollte. Demnach hätten Bisphenol A und die anderen estrogen wirkenden Industriechemikalien Nonylphenol oder Octylphenol ein Estradioläquivalent von ca.  $2 \text{ bis } 5 \times 10^{-5}$ , wohingegen die Estrogene maßgebenden Einfluss auf den YES-Assay haben müssten (Estradioläquivalent = 1). Die oben erläuterten Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 9-8, Abbildung 9-9 und Abbildung 9-10, machen aber deutlich, dass Bisphenol A scheinbar einen dominanten Einfluss auf die Ergebnisse des YES-Assay besitzt. Dies wird auch dadurch bestätigt, da selbst in der Probe mit einer Estrogenität von 11,7 ng/l alle drei Estrogene unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/l lagen, Bisphenol A aber deutlich höhere Konzentrationen als in den anderen Proben aufwies, auch im Vergleich zu den weiteren estrogen wirkenden Industriechemikalien.

Diese Schlussfolgerungen verdeutlichen, dass möglicherweise in der komplexen Mischung Abwasser Bisphenol A bezüglich der estrogenen Aktivität eine bedeutende Rolle spielt. Worauf dieser scheinbar dominante Einfluss von Bisphenol A zurückgeht, kann an dieser Stelle nicht eindeutig beantwortet werden und erfordert detailliertere Untersuchungen.

### 9.5.3 YAS-Assay

#### Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt wurden 21 Proben an der Universität Frankfurt mit dem YAS-Assay analysiert. Diese verteilten sich wie in Tabelle 9-15 zusammengestellt. Dabei waren die Ergebnisse von 6 Proben nicht auswertbar oder gegenüber der Negativkontrolle nicht signifikant.

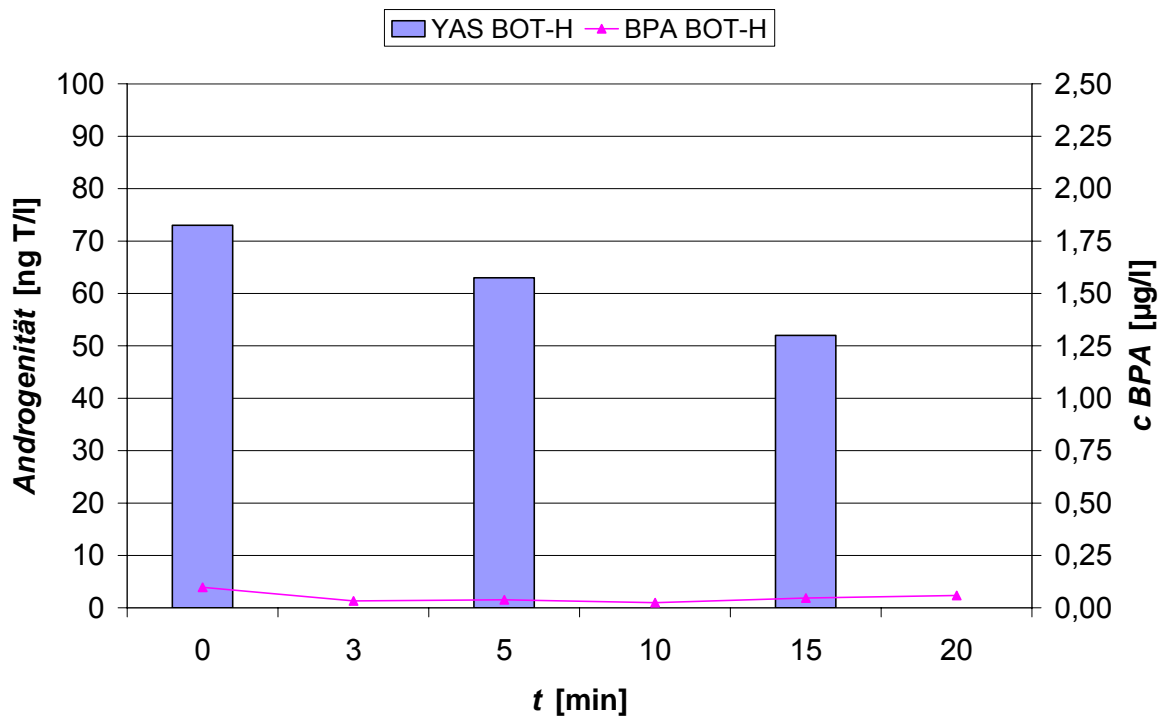
**Tabelle 9-15** Anzahl der YAS-Assays (davon signifikant auswertbar)

Behandlungsdauer	Ablauf KW Düsseldorf- Süd	Ablauf GKW Köln Stammheim	Ablauf KW Bottrop
0	3 (2)	1 (0)	3 (3)
5	3 (2)	1 (0)	3 (3)
15	3 (2)	1 (0)	3 (3)

Bezüglich der androgenen Wirkung sind neben den natürlichen und synthetischen androgen wirkenden Hormonen (Testosteron etc.) nur wenige xenandrogen wirkende Substanzen bekannt. Eine der wenigen Bekannten ist Tributylzinn, das jedoch nicht rezeptorvermittelt wirkt. Da aus analytischen Gründen keine natürlichen oder synthetischen Androgene analysiert werden konnten und die Tributylzinn-Konzentrationen im Ablauf in der Regel im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen, können zum Vergleich mit den Ergebnissen des YAS-Assays keine Konzentrationsverläufe von androgen wirkenden Substanzen aufgezeigt werden.

Wie in den Vorbemerkungen in Kapitel 9.4.1 erläutert, wird die androgene Aktivität aber auch durch die Anwesenheit von Antiandrogenern beeinflusst. Eine bekannte antiandrogen wirkende Substanz ist Bisphenol A. Das bedeutet, dass beispielsweise mit Abnahme der Bisphenol-A-Konzentration die Androgenität steigen kann, da der antiandrogene Einfluss des Bisphenol A verringert wird. Bisphenol A soll deshalb erneut als Beispielsubstanz zur Erläuterung der YAS-Assay-Ergebnisse dienen.

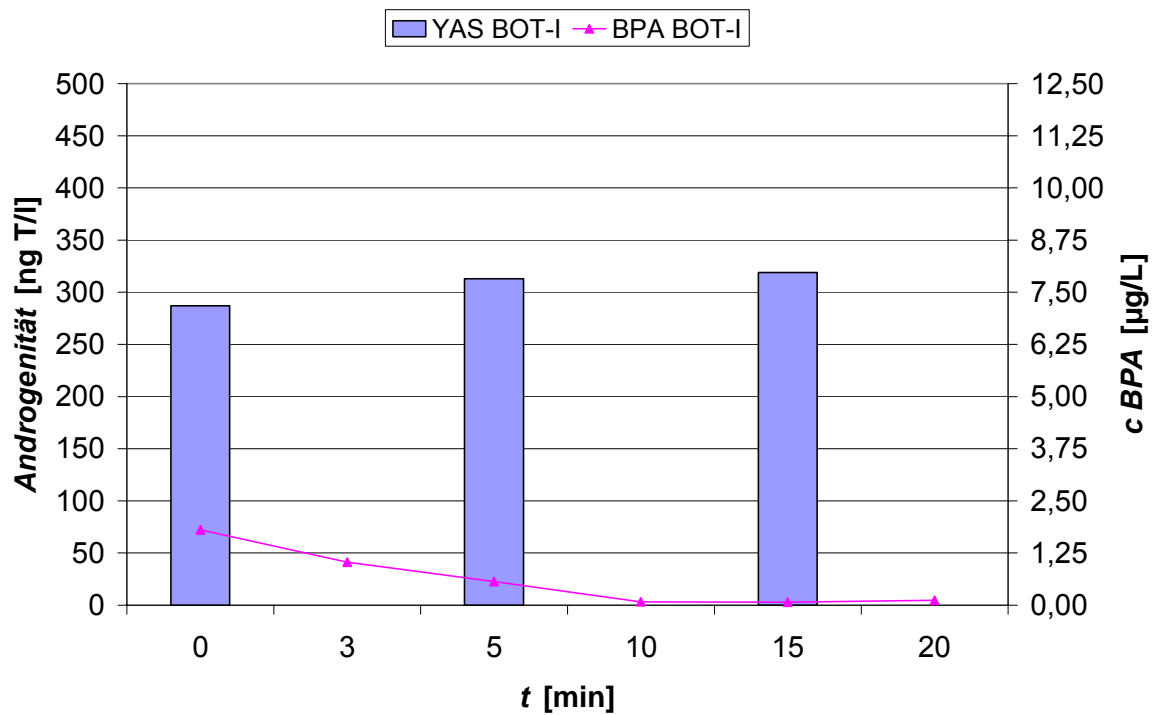
In Abbildung 9-11 sind die Ergebnisse des YAS-Assays für eine Probe aus dem Ablauf des Klärwerks Bottrop zusammengestellt. Für die unbehandelte Nullprobe wurde eine Androgenität von 73 ng T/l detektiert. Die Bisphenol-A-Konzentration liegt mit 0,098 µg/l sehr niedrig, da es sich bei der Probe wiederum um die Stichprobe bei Regenwetternachlauf handelt (siehe auch Abbildung 9-10). Wegen der geringen Bisphenol-A-Konzentration ist von einem zu vernachlässigenden antiandrogenern Einfluss des Bisphenol A auszugehen. Mit der Ozonierung von 5 bzw. 15 Minuten sinkt die Androgenität auf 63 bzw. 52 ng T/l. Diese Abnahme der Androgenität ist somit auf eine Reduzierung der androgen wirkenden Substanzen im Verlauf der Ozonierung zurückzuführen.



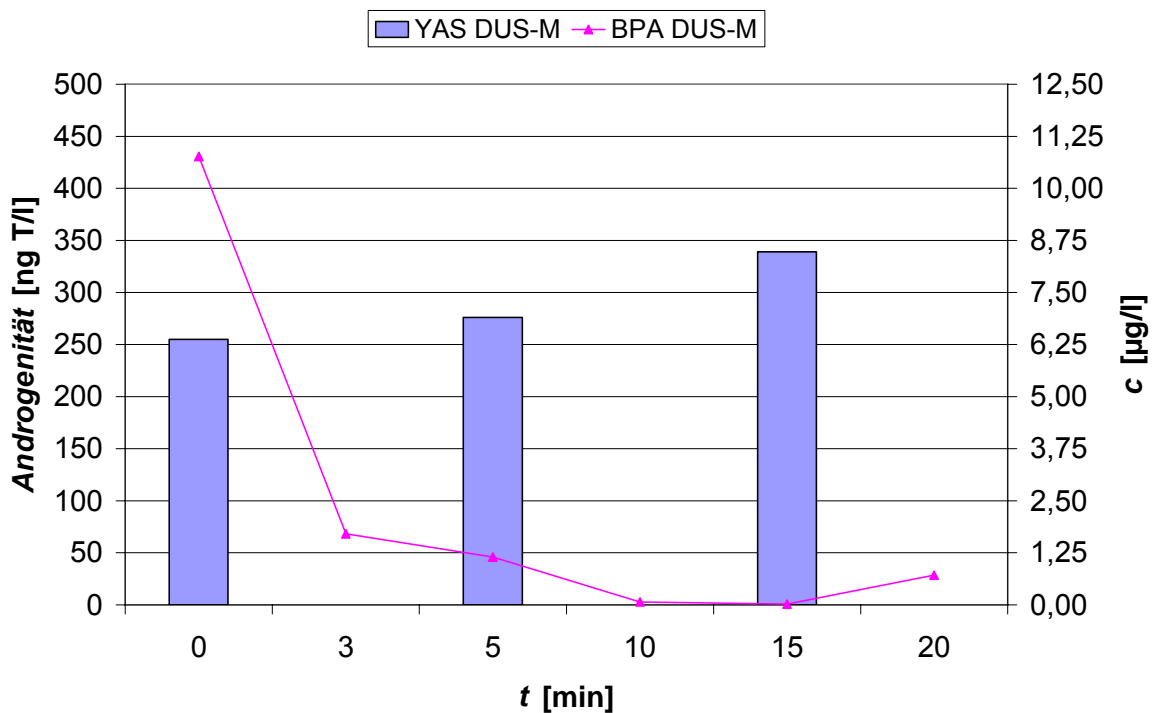
**Abbildung 9-11** Verhalten der Androgenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Bottrop, Messblock H

In Abbildung 9-12 und Abbildung 9-13 sind die Ergebnisse des YAS-Assays für Proben aus den Kläranlagen Bottrop und Düsseldorf dargestellt. Es fällt auf, dass die Androgenität mit ca. 250 ng T/l für beide Kläranlagen deutlich höher liegt als in der zuvor dargestellten Probenserie in Abbildung 9-11. Auch die Bisphenol-A-Konzentration liegt mit 1,8 µg/l für das Klärwerk Bottrop bzw. 10,8 für das KW Düsseldorf-Süd deutlich höher als im zuvor gezeigten Beispiel. Mit zunehmender Ozonierungsdauer steigt nun die Androgenität in beiden Probenserien leicht an. Gleichzeitig sinkt während der Ozonierung auch die Bisphenol-A-Konzentration zügig. Es ist daher davon auszugehen, dass die Abnahme antiandrogener Wirkungen, z. B. bedingt durch den Abbau von Bisphenol A, in beiden Versuchsreihen die Abnahme der androgenen Wirkungen infolge des Abbaus von Androgenen dominiert, und somit die über den YAS-Assay ermittelte Androgenaktivität mit der Ozonierung leicht ansteigt. Aus den Unterschieden der Bisphenol-A-Konzentrationen in den beiden Proben bei

ansonsten ähnlichen Konzentrationsverläufen wird aber auch deutlich, dass Bisphenol A hier nur ein Stellvertreter für verschiedene mögliche Antiandrogene sein kann.



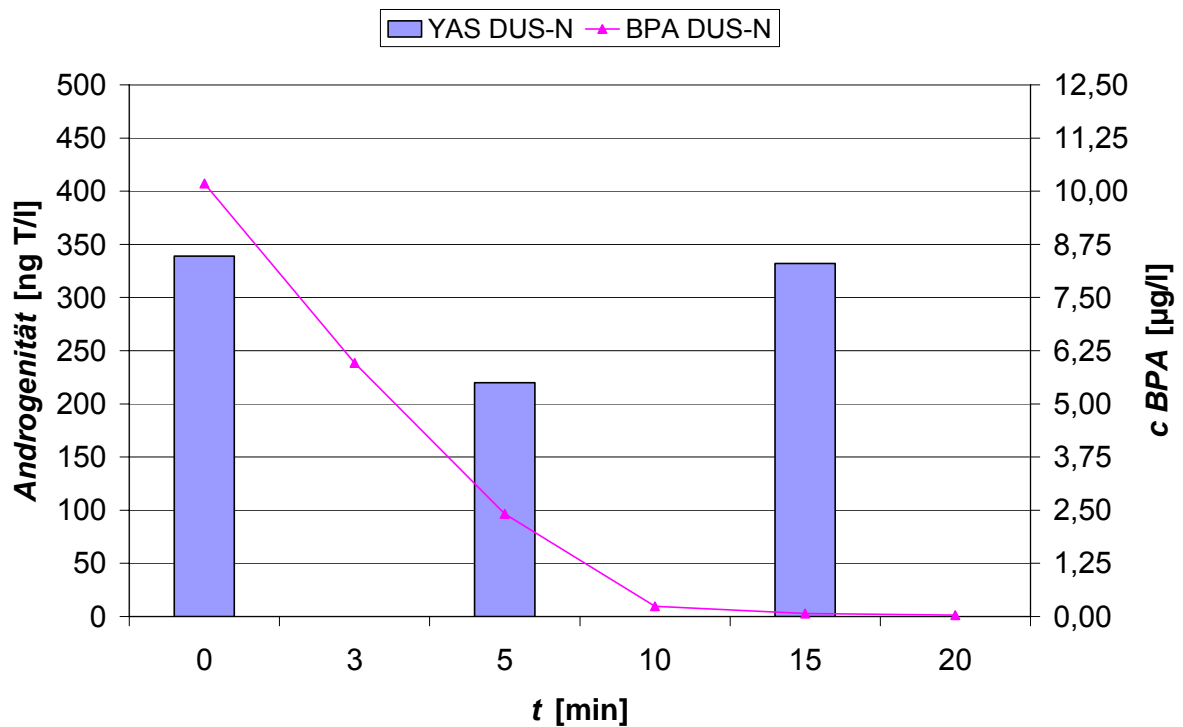
**Abbildung 9-12** Verhalten der Androgenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Bottrop, Messblock I



**Abbildung 9-13** Verhalten der Androgenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblock M

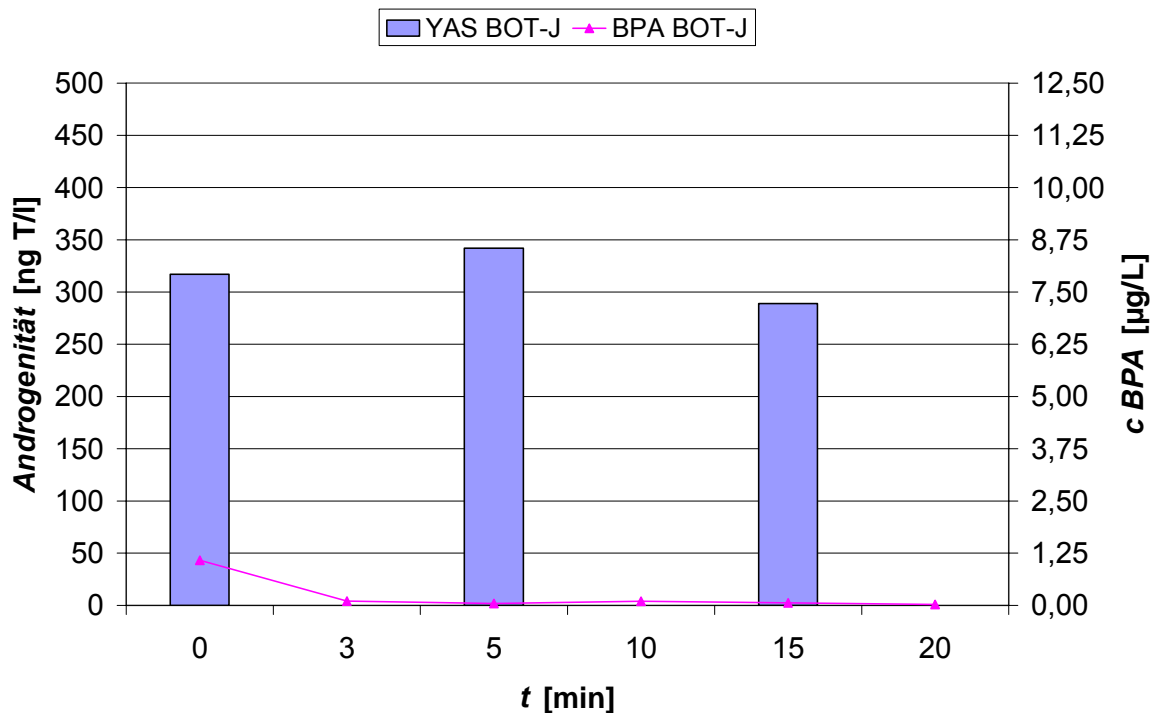
Abbildung 9-14 zeigt eine Probenserie aus dem Klärwerk Düsseldorf, bei dem in der unbehandelten Nullprobe ähnliche Androgenität und Bisphenol-A-Konzentrationen vorlagen wie in der zuvor diskutierten Abbildung 9-13. Wegen einer geringeren Ozonierungsintensität (Details siehe Kapitel 8.3) sinkt aber die Bisphenol-A-Konzentration deutlich langsamer, so dass nach 3 Minuten noch ca. 6 µg/l und nach 5 Minuten noch ca. 2,5 µg/l Bisphenol A enthalten waren. Entsprechend wurde die Antiandrogenität weniger reduziert, und somit überwiegt zu Beginn der Ozonierung der Abbau der Androgene, so dass die Werte des YAS-Assays sinken. Mit weiterer Behandlungsdauer sinkt nun auch die Bisphenol-A-Konzentration weiter und die Abnahme der antiandrogenen Wirkung lässt das Ergebnis des YAS-Assays steigen.





**Abbildung 9-14** Verhalten der Androgenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblock N

In Abbildung 9-15, einer weiteren Probe aus dem Klärwerk Bottrop, steigt wiederum zunächst die Androgenität an, vermutlich bedingt durch den Abbau von Bisphenol A und anderen antiandrogen wirkenden Substanzen. Nach 5 Minuten ist der Abbau von Bisphenol A dann nahezu abgeschlossen und der Einfluss des Abbaus der androgenen Substanzen dominiert, so dass der YAS-Assay zu sinken beginnt.



**Abbildung 9-15** Verhalten der Androgenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonierung des Ablaufs des KW Bottrop, Messblock J

### Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des YES-Assays, zeigte sich beim YAS-Assay eine deutlich höhere Konzentration an Androgenität. Diese Konzentration wurde im Rahmen der Ozonierung auch nicht eindeutig reduziert, es trat teilweise sogar eine Zunahme der Androgenität auf. Die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse in den verschiedenen Versuchsreihen verdeutlicht das komplexe Zusammenspiel von androgen und antiandrogen wirkenden Substanzen im Gemisch Abwasser. Anhand des Vergleichs der YAS-Assay-Ergebnisse mit dem Verlauf der Bisphenol-A-Konzentrationen, einem typischen Antiandrogen, konnte der Verlauf der Androgenität über die Ozonierung qualitativ erklärt werden. Es wurde jedoch deutlich, dass der Zusammenhang zwischen Bisphenol A und Androgenität nicht so eindeutig ist wie bei der Betrachtung der YES-Assay-Ergebnisse, so dass man davon ausgehen muss, dass eine Vielzahl weiterer analytisch nicht erfasster Substanzen eine Bedeutung hat.

#### 9.5.4 Zytotoxizität

Insgesamt wurden 21 Proben an der Universität Frankfurt im Rahmen der YES- und YAS-Assays auch hinsichtlich ihrer zytotoxischen Wirkung bewertet. Die Proben verteilen sich wie in Tabelle 9-16 zusammengestellt. Dabei waren die Ergebnisse von 3 Proben nicht auswertbar.

**Tabelle 9-16** Anzahl der Tests auf Zytotoxizität (davon signifikant oder auswertbar)

<b>Behandlungsdauer</b>	<b>Ablauf KW Düsseldorf-Süd</b>	<b>Ablauf GKW Köln Stamm- heim</b>	<b>Ablauf KW Bottrop</b>
0	3 (2)	1 (1)	3 (3)
5	3 (2)	1 (1)	3 (3)
15	3 (2)	1 (1)	3 (3)

Von den 18 Kläranlagenabläufen wurde hinsichtlich des YES-Hefestammes weder in den unbehandelten Nullproben noch in den ozonierten Proben Zytotoxizität nachgewiesen.

Für den YAS-Hefestamm trat in einer Versuchsserie sowohl in der Nullprobe als auch in den ozonierten Proben eine starke zytotoxische Wirkung auf, die in allen Proben der Serie ähnlich hoch war und die Zelldichte zu mehr als 50 % verringerte. Diese zytotoxischen Effekte sind ggf. auf besonders erhöhte Konzentrationen toxischer Inhaltsstoffe in der entnommenen Stichprobe zurückzuführen, eine mögliche Substanzgruppe wären Schwermetalle.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Behandlung mit Ozon keine Zytotoxizität erzeugt wird und eine bereits vorhandene Zytotoxizität nicht verändert wird.

#### 9.5.5 Mutagenität

Insgesamt wurden 21 Proben mit dem Vorwärtsmutations-Assay mit Hefen untersucht. Von diesen 21 Proben wurden 12 zusätzlich mit dem umuC-Test analysiert (siehe auch Tabelle 9-17). Alle untersuchten Proben waren auswertbar.

Die Ergebnisse zeigten für keine der untersuchten Proben Mutagenität.

**Tabelle 9-17** Anzahl der Vorwärtsmutationstests (zusätzlich umuC-Test,  $G_D$  und  $G_L$ )

Behandlungs- dauer	Ablauf KW Düsseldorf- Süd	Ablauf GKW Köln Stammheim	Ablauf KW Bottrop
0	3 (2)	1 (0)	3 (2)
5	3 (2)	1 (0)	3 (2)
15	3 (2)	1 (0)	3 (2)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass weder bei den vorliegenden Ausgangsproben, noch bei den gemäß Kap. 8 behandelten Abwässern eine Mutagenität mit den ausgewählten Testverfahren festgestellt werden konnte.

Um abzuklären, inwieweit sich Ozonierungsprodukte von tatsächlich gentox-positiven Proben mit den ausgewählten Behandlungsparametern bzgl. ihrem Mutagenitätsverhalten beeinflussen lassen, bedarf es jedoch in Einzelfall weiterer Untersuchungen.

#### 9.5.6 Daphnien- und Leuchtbakterientests

Zwölf der mit den oben beschriebenen Verfahren getesteten einundzwanzig Abwasserproben wurden zusätzlich mit Tests bezüglich Leuchtbakterientoxizität und Daphnientoxizität untersucht (siehe Tabelle 9-17). Im Daphnientest ergab sich für alle Proben ein  $G_D = 1$ , was der kleinsten Verdünnungsstufe entspricht. Im Leuchtbakterientest ergab sich ein  $G_L = 2$ , was ebenfalls der aus Praktikabilitätsgründen kleinsten angewendeten Verdünnungsstufe entspricht.

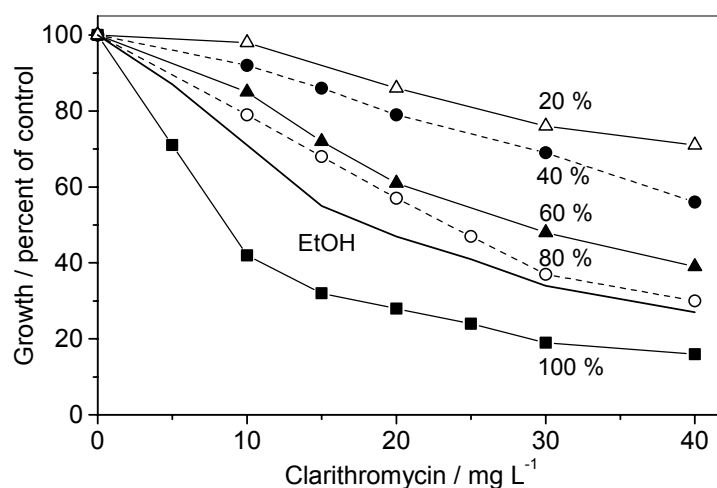
Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass weder in den Nullproben noch in den ozonisierten Proben Toxizitäten auftraten, die mit den angewendeten Tests erfasst werden können.

### 9.6 Relevanzbetrachtung zur Oxidation von Clarithromycin

Ergänzend zu den oben angeführten Betrachtungen soll hier beispielhaft eine Bewertung der bei der Ozonung entstehenden Reaktionsprodukte der Macrolidantibiotika anhand des Clarithromycins erfolgen. In Kapitel 6.8 wurden die detaillierten Untersuchungen beschrieben, bei denen auch die entstehenden Abbauprodukte des Clarithromycins bei der Ozonbehandlung ermittelt wurden. Es stellte sich heraus, dass das Hauptprodukt Clarithromycin-N-oxid und auch die entstehenden Nebenprodukte durch die Ozonbehandlung gegenüber dem Clarithromycin nur geringfügig strukturell verändert wurden. Für eine Mineralisierung des Clarithromycins würde die 100fache

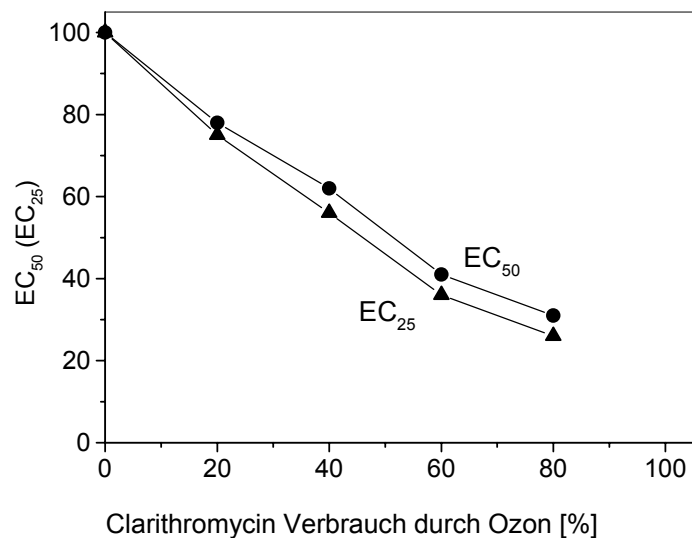
Menge an Ozon benötigt. Anhand eines Tests bezüglich der Wachstumshemmung des Bakteriums *Pseudomonas putida* wurde daher die biologische Aktivität des nicht-ozonierten Clarithromycin der biologischen Aktivität nach unterschiedlichen Umsatzraten des Clarithromycins durch die Ozonung gegenübergestellt.

Hierfür wurden ozonisierte Clarithromycin-Proben eingengt, in Ethanol aufgenommen, und in dieser Form in ein Untersuchungslabor nach Leipzig geschickt. In der dabei verstrichenen Zeit hat sich ein Teil des Clarithromycins acetalisiert (s. Abbildung 6-17, Kapitel 6.8). Dieses führt zu einer Abnahme der biologischen Wirksamkeit gegenüber dem unveränderten Clarithromycin. Abbildung 9-16 stellt die Wachstumsinhibierung der Bakterien durch unverändertes Clarithromycin, das acetalisierte Clarythromycin, sowie verschiedene verbleibende Clarithromycinanteile nach einer Ozonung dar.



**Abbildung 9-16** Wachstumsinhibierung von *P. putida* durch Clarithromycin (gefüllte Quadrate), acetalisiertes Clarithromycin in Ethanol (ohne Symbole) und ozonisiertes Clarithromycin (verbliebenes Clarithromycin: 80% (offene Kreise, 60% gefüllte Dreiecke), 40% (gefüllte Kreise), 20% (offene Dreiecke)).

Korrigiert man die Daten hinsichtlich der durch die Acetalisierung hervorgerufenen verringerten Reaktivität, so ergeben sich die  $EC_{50}$  und  $EC_{25}$  Werte in Abhängigkeit des bei der Ozonung verbrauchten Clarithromycins gemäß Abbildung 9-17. Diese sind ein Maß für die Wachstumshemmung. Sie stimmen gut untereinander überein, und ihre Extrapolation auf 100% Clarithromycin Umsatz zeigt, dass nach der Ozonung keine wesentliche biologische Restaktivität verbleibt.



**Abbildung 9-17** Ozonung von Clarithromycin. Auftragung der relativen EC<sub>50</sub>/EC<sub>25</sub> Werte als Funktion des Clarithromycin-Umsatzes

Die Wirkung der nur sehr geringen strukturellen Veränderungen auf die biologische Wirksamkeit des Clarithromycins kann auf molekularbiologischer Ebene verstanden werden. Die Macrolide binden sehr spezifisch an die 50S Untereinheit der Ribosomen und verhindern dadurch die Proteinsynthese [Gol90, Sch01]. Die Dimethylaminogruppe spielt bei der Bindung eine große Rolle. Ihre Umwandlung zum *N*-Oxid muss zu einer starken Erniedrigung der Bindungskonstante und damit auch der biologischen Wirksamkeit führen. Ähnliches kann auch für eine Desmethylierung erwartet werden. In diesem Zusammenhang ist es nicht verwunderlich, dass auch eine Acetalisierung der Carbonylgruppe zu einer Abnahme der biologischen Wirksamkeit führt.

## 10 Kostenschätzung für eine großtechnische Ozonbehandlung

Die hier vorgestellte Kostenberechnung ist als grobe Kostenschätzung zu verstehen. Eine detailliertere Kalkulation soll erst nach halbtechnischen Versuchen im Rahmen des beantragten Teil 3 des Forschungsvorhabens „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ erfolgen.

Die Kostenschätzung unterteilt sich in drei Teile. Im ersten Teil werden die Investitions- und Betriebskosten für die Erzeugung des benötigten Ozons aus Umgebungsluft betrachtet. Im zweiten Teil wird eine überschlägige Kostenschätzung für die bau- und verfahrenstechnische Umsetzung der Ozonung durchgeführt. Im dritten Teil werden die Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung diskutiert und die Sensitivität bezüglich verschiedener Parameter aufgezeigt. Alle Investitionskosten werden dabei gemäß den Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen der LAWA auf Jahreskosten umgerechnet. Dies erfolgt über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor  $KFAKR_{(i;n)}$  zur Umrechnung der Einzelkosten in gleichförmige Kostenreihen, bezogen auf die jeweilige Nutzungsdauer. Voraussetzung ist dabei, dass die Investitionskosten innerhalb eines Jahres getätigt werden. Als Zinssatz wurde ein Wert von 5 % angenommen. Zum Vergleich der Kosten für verschiedene Anlagengrößen erfolgt die Umrechnung der ermittelten Jahreskosten auf Kosten je gereinigtem  $m^3$  Abwasser.

### Investitions- und Betriebskosten für die Erzeugung des benötigten Ozons

Die durchgeführten Versuche erlauben eine erste Abschätzung sinnvoller Intensitäten der Ozonung von Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen. Die Behandlungsintensität wird dabei durch das spezifische Verhältnis ( $z_{spez.}$ ) von applizierter Ozonmenge bezogen auf die vorhandene DOC Konzentration beschrieben (siehe auch Kapitel 8.6). Im Rahmen der Technikumsversuche wurde die notwendige Ozonmenge innerhalb einer Behandlungszeit von 15 min zur Verfügung gestellt. Für eine erste grobe Abschätzung der Kosten für die großtechnische Anwendung der Ozonung werden drei unterschiedliche  $z_{spez.}$  berücksichtigt. Auf welches  $z_{spez.}$  eine großtechnische Anlage letztendlich ausgelegt wird, hängt sowohl von der angestrebten Reinigungsleistung ab (siehe Kapitel 8.6), als auch davon, welcher Anteil des applizierten Ozons wirklich im Abwasser abreagiert. Für die halbtechnischen Versuche konnte lediglich ein Anteil von ca 60 % der applizierten Ozonmenge für die Reaktionen verbraucht werden. Der Rest trat im Offgas unverbraucht aus, was insbesondere auf die geringe Einblastiefe in der verwendeten Blasensäule (< 1m) zurückzuführen war. Für eine großtechnische Umsetzung muss das realistische Ziel sein, dass die applizierte Ozonmenge nahezu vollständig abreagieren kann, um einen un-

nötigen Betriebsmittelverbrauch zu vermeiden. Die ausgewählten  $z_{\text{spez.}}$  grenzen, auf Basis der derzeitigen Kenntnisse und Unsicherheiten, somit auf jeden Fall den Rahmen für eine sinnvolle Ozonbehandlung ab.

Als maßgebende DOC-Konzentration wurden 9,5 mg/l angenommen, was dem üblichen Ablaufwert der betrachteten Kläranlagen entspricht. In Tabelle 10-1 sind die Randbedingungen für die drei betrachteten  $z_{\text{spez.}}$  zusammengestellt.

**Tabelle 10-1** Randbedigungen für verschiedene  $z_{\text{spez.}}$

$z_{\text{spez.}}$ [mg O <sub>3</sub> /mg DOC <sub>0</sub> ]	DOC [mg/L]	applizierte Ozonmenge [mg O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> Abwasser]
0,7	9,5	6,65
1,5	9,5	14,25
3,0	9,5	28,50

In Tabelle 10-2 sind die Investitions- und Betriebskosten für die Ozonerzeugung für verschiedene Abwasserströme zusammengestellt. Dabei wurden tägliche Abwassermengen zwischen 85.000 m<sup>3</sup>/d und 385.000 m<sup>3</sup>/d berücksichtigt, entsprechend den im Forschungsvorhaben beprobten Kläranlagen Düsseldorf-Süd, Köln-Stammheim und Bottrop. Die hier vorgestellte Kostenberechnung geht vereinfacht von einem konstanten Abwasserzufluss über den Tag aus. Für die Tageswassermenge von 185.000 m<sup>3</sup>/d erfolgte die Kostenrechnung für die oben erwähnten  $z_{\text{spez.}}$  von 0,7, 1,5 und 3,0. Für die Tageswassermengen von 85.000 und 385.000 m<sup>3</sup>/d wurde die Kostenrechnung jeweils nur für ein mittleres  $z_{\text{spez.}}$  von 1,5 durchgeführt. Zum Vergleich der verschiedenen Berechnungen wurden die Jahreskosten jeweils auf 1 m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser bezogen.



**Tabelle 10-2 Jahreskosten für die Ozonerzeugung**

<b>Auslegungsgrößen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Betrag</b>	<b>Betrag *)</b>	<b>Betrag</b>	<b>Betrag</b>	<b>Betrag *)</b>
Mittlerer täglicher Trockenwetterabfluss	m³/d	<b>85.000</b>	<b>185.000</b>	<b>185.000</b>	<b>185.000</b>	<b>385.000</b>
Mittlerer stündlicher Trockenwetterabfluss	m³/h	3.542	7.708	7.708	7.708	16.042
Mittlerer Jahrestrockenwetterabfluss	m³/a	31.025.000	67.525.000	67.525.000	67.525.000	140.525.000
DOC <sub>A</sub> Zulauf (Auslegungswert)	g/m³	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
CSB Zulauf (Mittelwert)	g/m³	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
spezifisches Verhältnis gO <sub>3</sub> /gDOC <sub>A</sub>	g/g	<b>1,5</b>	<b>3,0</b>	<b>1,5</b>	<b>0,7</b>	<b>1,5</b>
<b>Investitionskosten</b>						
Investition Ozonerzeugung (ohne Gebäude)	€	1.500.000	3.900.000	2.200.000	1.500.000	3.900.000
Investition PSA (3*216 Nm³/h @ 90%)	€	600.000	3.700.000	1.000.000	600.000	3.700.000
Summe Investitionskosten	€	2.100.000	7.600.000	3.200.000	2.100.000	7.600.000
Zinssatz	%	5	5	5	5	5
Nutzungszeitraum	a	12	12	12	12	12
Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KFAKR)	-	0,11283	0,11283	0,11283	0,11283	0,11283
<b>Jährliche Kapitalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>236.943</b>	<b>857.508</b>	<b>361.056</b>	<b>236.943</b>	<b>857.508</b>
<b>Kosten je m³</b>	<b>€/m³</b>	<b>0,008</b>	<b>0,013</b>	<b>0,005</b>	<b>0,004</b>	<b>0,006</b>
<b>Betriebskosten</b>						
<b>Instandhaltung</b>						
Instandhaltungskosten (2,5% der Investitionskosten)	€/a	52.500	190.000	80.000	52.500	190.000
<b>Ozonerzeugung + Eintrag</b>						
Ozonbedarf	kg/h	50,5	219,7	109,8	51,3	228,6
Ozondosis je m³ Abwasser	g/m³	14,3	28,5	14,3	6,7	14,3
Ozon inkl. Kühlung	kWh/h	631	2.746	1.373	641	2.857
Ozoneintrag und Austrag	KWh/h	50	220	110	51	229
Sauerstoffbedarf (@ 12 Gew.%)	Nm³/h	282	1.227	614	286	1.277
Sauerstofferzeugung via PSA *)	kWh/h	367	614	798	372	639
Energiekosten Strom	€/kWh	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ozonerzeugung + Eintrag	€/h	104,8	357,9	228,1	106,4	372,5
Jährliche Betriebskosten Ozonerzeugung	€/a	917.926	3.135.584	1.997.839	932.325	3.262.702
<b>Jährliche Betriebskosten gesamt</b>	<b>€/a</b>	<b>970.426</b>	<b>3.325.584</b>	<b>2.077.839</b>	<b>984.825</b>	<b>3.452.702</b>
<b>Kosten je m³</b>	<b>€/m³</b>	<b>0,031</b>	<b>0,049</b>	<b>0,031</b>	<b>0,015</b>	<b>0,025</b>
<b>Gesamtkosten</b>						
<b>Summe jährliche Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>1.207.369</b>	<b>4.183.092</b>	<b>2.438.895</b>	<b>1.221.768</b>	<b>4.310.210</b>
<b>Kosten je m³</b>	<b>€/m³</b>	<b>0,039</b>	<b>0,062</b>	<b>0,036</b>	<b>0,018</b>	<b>0,031</b>

Legende: \*) Zur Sauerstoffversorgung der großen Anlagen wurde eine VSA-Anlage gewählt. Diese hat einen deutlich niedrigeren spezifischen Energiebedarf als die sonst gewählten PSA Anlagen, jedoch typischerweise höhere Investitionskosten

Aus der Kostenberechnung wird deutlich, dass für die Ozonerzeugung mit spezifischen Kosten von zwischen 1,8 und 6,2 ct/m³ zu rechnen ist. Dabei nehmen die Betriebskosten rund 80 % der Gesamtkosten ein.

### Kostenrechnung für bau- und verfahrenstechnische Umsetzung

Da bisher so gut wie keine Erfahrungen für die großtechnische Umsetzung einer Ozonung zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalen Kläranlagen bestehen, kann die Kostenschätzung hier nur grob erfolgen. Aus den durchgeführten Untersu-

chungen hat sich gezeigt, dass eine sinnvolle Behandlungszeit im Bereich von 15 min liegen könnte. Für die Dimensionierung des Reaktors wurde daher eine Aufenthaltszeit von 30 min bei einem mittleren Trockenwetterabfluss zugrunde gelegt, so dass auch bei Mischwasserzufluss noch sinnvolle Aufenthaltszeiten realisiert werden können. Zusätzlich besteht verfahrenstechnisch die Möglichkeit, die Ozongasmenge geregelt den Zuflussmengen und -frachten anzupassen, und somit wechselnde Aufenthaltszeiten zu berücksichtigen. Eine detaillierte Berücksichtigung von Zulaufschwankungen erfolgt für die hier durchgeführte Kostenberechnung zunächst nicht.

Als Reaktorbauform wurde ein Betonbecken in Erdbauweise inkl. Abdeckung zur Fassung und sicheren Ableitung des unverbrauchten Ozons kalkuliert. Für den Ozoneintrag sind grundsätzlich verschiedene Systeme vorstellbar. Neben dem Eintrag des Ozons über ein Belüftungssystem mit entsprechenden Diffusoren könnte der Eintrag auch mit einem Injektorsystem und einer anschließenden Zwangsvermischung erfolgen. Der Reaktor würde dann nur die notwendige Aufenthaltszeit realisieren und keine weiteren Einbauten enthalten. Da die endgültige maschinentechnische und EMSR-technische Ausführung für die Großtechnik derzeit noch nicht bekannt ist, erfolgt eine Berücksichtigung bei der Kostenrechnung vorerst über pauschale Ansätze in Abhängigkeit der Baukosten.

Auch hier wurden die ermittelten Kosten auf 1 m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser bezogen.

Aus Tabelle 10-3 wird deutlich, dass sich die jährlichen Kosten für die bau- und verfahrenstechnische Umsetzung inkl. des notwendigen Personals im Bereich von 0,3 ct/m<sup>3</sup> Abwasser bewegen und damit einen nahezu vernachlässigbaren Anteil an den Kosten der Ozonbehandlung einnehmen.

**Tabelle 10-3** Jahreskosten für die bau- und verfahrenstechnische Umsetzung

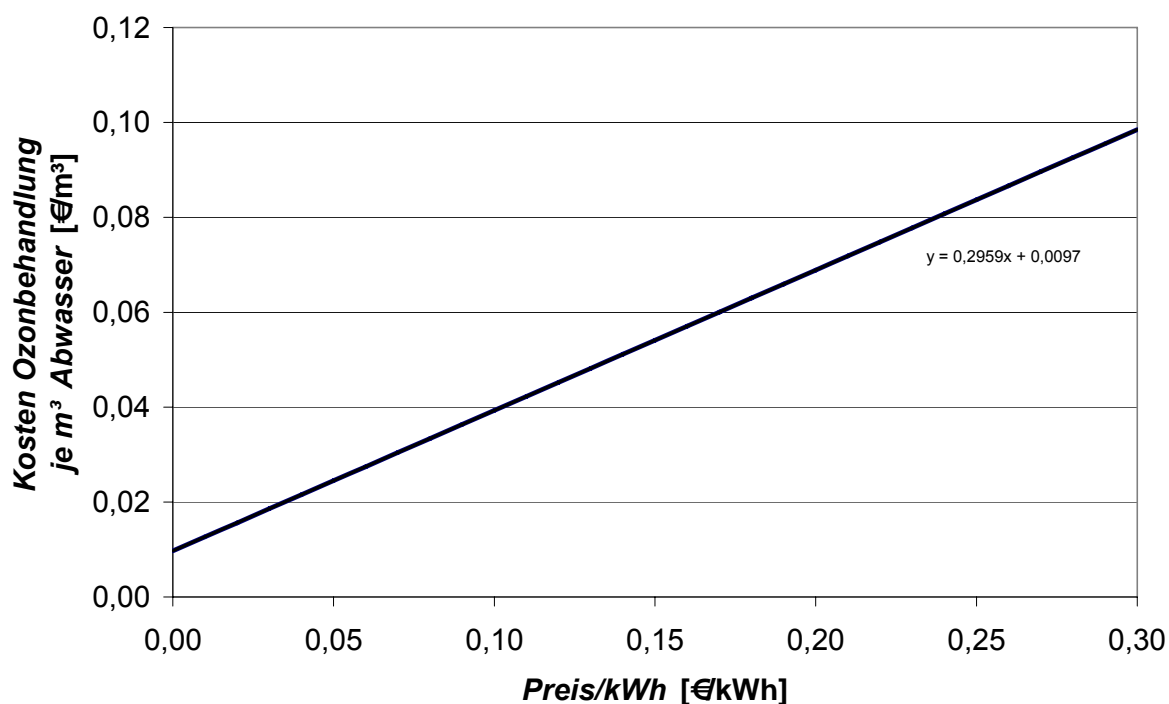
	Einheit	Betrag	Betrag	Betrag
<b>Auslegungsgrößen</b>				
Mittlerer täglicher Trockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /d	<b>85.000</b>	<b>185.000</b>	<b>385.000</b>
Mittlerer stündlicher Trockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /h	3.542	7.708	16.042
Mittlerer Jahrestrockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /a	31.025.000	67.525.000	140.525.000
Aufenthaltszeit	h	0,50	0,50	0,50
<b>Investitionskosten</b>				
<b>Bautechnik</b>				
Betonbecken im Erdreich (einschl. Abdeckung)	m <sup>3</sup>	1.771	3.854	8.021
	€/m <sup>3</sup>	350	350	350
	€	619.792	1.348.958	2.807.292
Notwendige Einhausungen pauschal	€	100.000	100.000	100.000
<b>Summe Bautechnik</b>	<b>€</b>	<b>719.792</b>	<b>1.448.958</b>	<b>2.907.292</b>
<b>Maschinentechnik (20 % der Bautechnik)</b>				
Eintragssystem, Ozonvernichter, Rohrleitungen, Schieber etc.	€	<b>123.958</b>	<b>269.792</b>	<b>561.458</b>
<b>E-MSR Technik (15 % der Bau- und Maschinentechnik)</b>	<b>€</b>	<b>111.563</b>	<b>242.813</b>	<b>505.313</b>
Zinssatz (i)	[%]	5,0%	5,0%	5,0%
Nutzungszeitraum Bautechnik (n <sub>b</sub> )	[a]	25	25	25
Nutzungszeitraum Maschinentechnik (n <sub>m</sub> )	[a]	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR-Technik (n <sub>e</sub> )	[a]	10	10	10
Kapitalwiedergewinnungsfaktor Bautechnik (KFAKR(i;n <sub>b</sub> ))	[1/a]	0,0710	0,0710	0,0710
Kapitalwiedergewinnungsfaktor Maschinentechnik (KFAKR(i;n <sub>b</sub> ))	[1/a]	0,0963	0,0963	0,0963
Kapitalwiedergewinnungsfaktor E-MSR-Technik (KFAKR(i;n <sub>b</sub> ))	[1/a]	0,1295	0,1295	0,1295
Jährliche Kapitalkosten Bautechnik	€/a	51.071	102.807	206.279
Jährliche Kapitalkosten Maschinentechnik	€/a	11.942	25.992	54.092
Jährliche Kapitalkosten E-MSR-Technik	€/a	14.448	31.445	65.440
<b>Summe der jährlichen Kapitalkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>77.461</b>	<b>160.245</b>	<b>325.812</b>
<b>Personalkosten Anlagenbetrieb</b>				
Benötigte Mitarbeiterjahre	MJ	0,5	0,5	0,5
	€/MJ	45.000	45.000	45.000
	<b>€/a</b>	<b>22.500</b>	<b>22.500</b>	<b>22.500</b>
<b>Gesamtkosten</b>				
<b>Summe jährliche Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>99.961</b>	<b>182.745</b>	<b>348.312</b>
<b>Kosten je m<sup>3</sup></b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,003</b>	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>

Sensitivitätsanalyse und Gesamtkostenbetrachtung

Für eine Abwassermenge von 185.000 m<sup>3</sup>/d wird im Folgenden der Einfluss der Stromkosten und des gewählten z<sub>spez.</sub> auf die Kosten der Ozonbehandlung verdeutlicht.

Allen bisherigen Berechnungen lag ein Strompreis von 10 ct/kWh zu Grunde, der nach Recherche bei verschiedenen Anlagebetreibern derzeit als realistisch angesehen

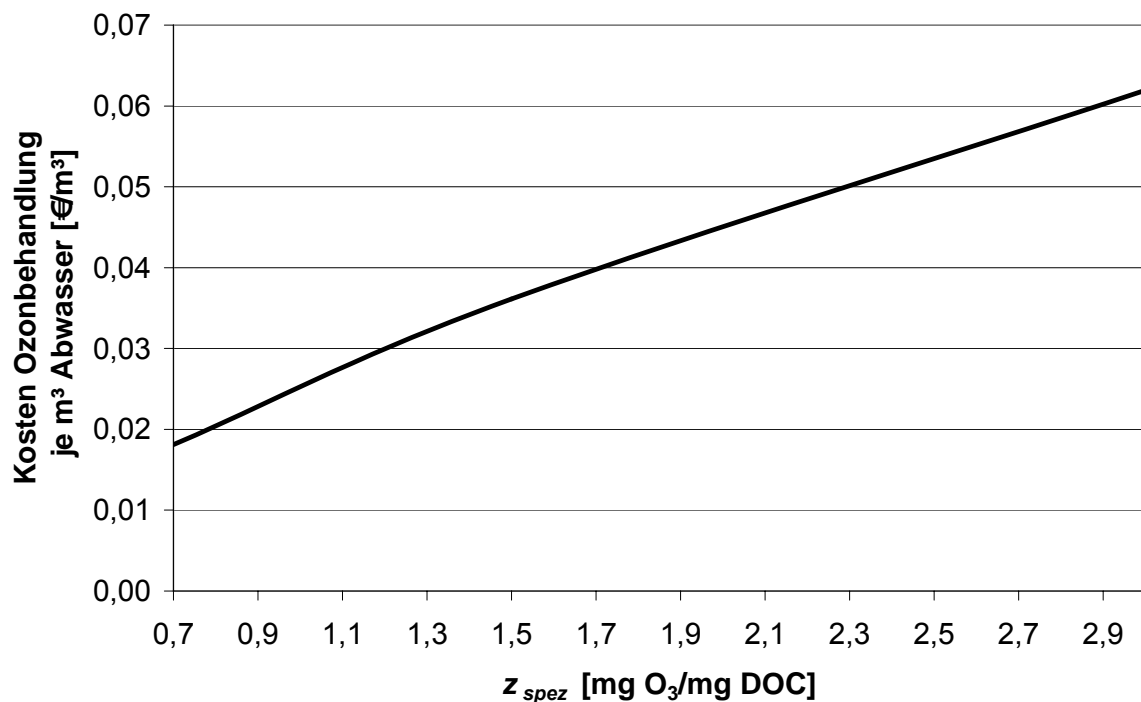
hen werden kann. In Abbildung 10-1 sind die Gesamtkosten aus Investitions- und Betriebskosten als Summe aus Tabelle 10-2 und Tabelle 10-3 für eine Ozonbehandlung in Abhängigkeit des Strompreises dargestellt.



**Abbildung 10-1** Abhängigkeit der Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung vom Strompreis für  $z_{\text{spez.}} = 1,5$  und  $Q_d = 185.000 \text{ m}^3/\text{d}$

Bei einem derzeitig üblichen Strompreis für den Kläranlagenbetrieb von ca. 10 ct/kWh ergeben sich Gesamtkosten für die Ozonbehandlung von ca. 4 ct/m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser. Bei Strompreisen von 7 ct/m<sup>3</sup>, die vereinzelt für sehr große Kläranlagen realistisch sein können, lassen sich die Kosten bereits auf 3 Ct/m<sup>3</sup> senken. Die Kostenfunktion besitzt somit mit der Steigung von ca. 0,3 eine hohe Sensitivität für die Entwicklung des Strompreises.

Ein weiterer Parameter, der annähernd linear die Kosten der Ozonbehandlung beeinflusst, ist das notwendige  $z_{\text{spez.}}$ , da er direkt die benötigte Ozonmengen verändert. Für einen Strompreis von 10 ct/kWh und eine Abwassermengen von 185.000 m<sup>3</sup>/d wird daher der Einfluss des  $z_{\text{spez.}}$  in Abbildung 10-2 verdeutlicht. Dass die entstehende Kostenfunktion nicht vollständig linear verläuft, lässt sich mit der stufenweisen Investitionserhöhung für leistungsstärkere Ozongeneratoren bei steigendem  $z_{\text{spez.}}$  erklären.



**Abbildung 10-2** Abhängigkeit der Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung vom  $z_{spez}$ .  
mit 10 ct/kWh und  $Q_d = 185.000 \text{ m}^3/\text{d}$

Es ergibt sich eine deutliche Kostenbeeinflussung der Ozonbehandlung in Abhängigkeit von  $z_{spez}$ . und somit entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 8.6 vom jeweiligen Reinigungsziel.

Die Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung liegen bei einem Strompreis von 10 ct/kWh je nach Reinigungsziel zwischen 2 und 6 ct je m<sup>3</sup> gereinigtem Abwasser. Bei Annahme der derzeitigen Gebühren für Verbraucher von 1 - 3 € je m<sup>3</sup> Schmutzwasser, ergeben sich somit zusätzliche Kosten von 1 bis 6 %.

Bei der Bewertung der Kosten ist anzumerken, dass durch die betriebliche und behördliche Überwachung der Reinigungsleistung der Ozonbehandlung ggf. weitere Kosten anfallen können. Derzeit ist noch nicht entschieden, ob eine spätere Überwachung anhand von Spurenstoffen erfolgt, was hohe Überwachungskosten zur Folge hätten, oder eine vereinfachte Überwachung anhand behördlich anerkannter neuer oder bekannter Summenparameter erfolgen kann.

Ein mögliches Einsparpotenzial infolge reduzierter CSB-Ablaufwerte hinsichtlich der Abwasserabgabe wurde ebenfalls nicht berücksichtigt.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

### 11.1 Ergebnis der Reinwasserversuche

Anhand von Reinwasserversuchen wurden für verschiedene Verbindungen detaillierte Untersuchungen bezüglich der Reaktivität gegenüber Ozon (Geschwindigkeitskonstanten) und möglicher Abbauprodukte durchgeführt. Die Auswahl der Verbindungen erfolgte dabei entweder auf Grund ihrer interessanten chemischen Struktur oder einer bisher sehr mangelhaften Datenlage bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Ozon.

Eine Zusammenstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten findet sich in Tabelle 6-7 in Kapitel 6.17.

Als ein typischer Vertreter der Macrolidantibiotika wurde Clarithromycin näher untersucht. Es zeigte sich, dass das bei der Ozonung entstehende Hauptprodukt das strukturell nur geringfügig veränderte Clarithromycin-*N*-oxid ist. Durch einen Wachstumshemmtest für Bakterien konnte jedoch nachgewiesen werden, dass bereits diese geringe strukturelle Veränderung die biologische Wirksamkeit eliminiert. Der durch andere Experimente gestützte Reaktionsmechanismus erlaubt, die Ergebnisse auf andere Macrolide zu übertragen.

Bei der Ozonung von Metoprolol, einem typischen Vertreter der Betablocker, konnten zwei Abbauprodukte detektiert werden. Die Abbauprodukte reagieren zwar mit Ozon langsamer als das Ausgangsprodukt, jedoch kann auch für die entstehenden Abbauprodukte noch von einer guten Reaktivität gegenüber Ozon ausgegangen werden. Somit ist auch für die Abbauprodukte von einer weitergehenden Elimination bei der Ozonung auszugehen.

Weitere Untersuchungen wurden für die chlorhaltigen Verbindungen Diclofenac, Clofibrinsäure und Triclosan durchgeführt. Als Abbauprodukte entstehen zum Teil phenolische Verbindungen, für die von einem weiteren Abbau durch Ozon auszugehen ist. Jedoch konnten nur 5-35 % der enthaltenen Chloratome als Chlorid detektiert werden, so dass vom Verbleib chlorierter Restverbindungen auszugehen ist. Der weitere Abbau und die Toxizität dieser Verbindungen konnte bisher nicht analysiert werden.

Für die wichtigsten Vertreter der Zinnorganika Tri-, Di- und Monobutylzinn (TBT, DBT, MBT), konnte nachgewiesen werden, dass jeweils ein Abbau zur Verbindung mit geringerer Butylgruppenanzahl stattfindet (Abbau von TBT zu DBT zu MBT).

Auch wenn DBT und MBT langsamer mit Ozon reagieren als TBT, erfolgt auf Grund der verminderten toxikologischen Relevanz der entstehenden Produkte eine deutliche Senkung des Umweltrisikos durch die Ozonung.

## **11.2 Einflüsse der Abwassermatrix auf die Ozonung**

Die Analytik der Abwässer verschiedener Kläranlagen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bestätigte die Vermutung, dass die Zusammensetzung der Abwässer Schwankungen unterworfen ist. Als Komponenten der Abwässer wurden mit den verfügbaren instrumentellen Möglichkeiten ausschließlich polymere Bestandteile nachgewiesen. Die wechselnde Zusammensetzung des Abwassers von Anlage zu Anlage und von Tag zu Tag führte nicht zu Störungen bei der Ozonung des Abwassers. Die Ozonung erfolgte immer nach dem gleichen Mechanismus. Die polymeren Bestandteile wurden teilweise abgebaut, was sich in der Abnahme der molaren Massen zeigte. Bei diesem Abbau wurden aber keine niedermolekularen Bruchstücke gebildet, die zu möglichen toxischen Produkten führen könnten. Der Abbau der Polymere führte hingegen zu einer Verringerung des DOC-Wertes, was auf einen vollständigen Abbau der organischen niedermolekularen Bestandteile hinweist.

## **11.3 Ergebnisse der Untersuchungen an realen Abwässern**

Anhand von Semi-Batchversuchen mit realem Abwasser aus den Klarläufen der Klärwerke Düsseldorf, Köln und Bottrop konnte das Eliminationsverhalten der Spurenstoffe detailliert untersucht werden. Ausserdem wurde die Entwicklung der Summenparameter DOC, CSB und BSB<sub>5</sub> während der Ozonung verfolgt.

Um eine Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse aus den verschiedenen Messblöcken und unterschiedlichen Klärwerken zu ermöglichen –DOC, bzw. CSB Konzentrationen im Abwasser schwanken - wurde die spezifische Ozonzehrung eingeführt. Die spezifische Ozonzehrung ergibt sich in mg Ozonzehrung pro mg Anfangsgehalt an DOC (vgl. Gleichung 8-1).

### **11.3.1 Entwicklung der Summenparameter DOC, CSB und BSB<sub>5</sub>**

Eine Mineralisierung der Wasserinhalstoffe während der Ozonung konnte für die eingesetzte Ozonmenge kaum festgestellt werden. Mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von 2 mg/mg werden etwa 7,4 % des DOC mineralisiert. Vielmehr findet eine chemische Umwandlung der Stoffe statt. So sinkt der CSB beispielsweise bei einem  $Z_{\text{spez}}$  von 0,7 mg/mg um ca. 7 bis 10 % und mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von 1,5 mg/mg um 18 % (vgl. Abbildung 8-2). Während dessen steigt der BSB von 2,5 mg/L auf 4 mg/L (vgl. Abbildung 8-3).

Daraus ergibt sich eine geringe aber messbar verbesserte biologische Abbaubarkeit der Stoffe nach einer oxidativen Behandlung mit Ozon.

### 11.3.2 Elimination der im Abwasser befindlichen Spurenstoffe mit Ozon

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der DOC, bzw. CSB, als auch die applizierte Ozondosis Einfluss auf den Spurenstoffabbau haben. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde auch hier die spezifische Ozonzehrung eingeführt.

Es kann gezeigt werden, dass für Verbindungen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von  $k(\text{O}_3) \sim 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $k(\text{O}_3) \sim 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von 0,8 mg/mg ein Abbau zwischen 80 und 99 % erreicht wird. Hierzu zählen beispielsweise die Pharmaka Diclofenac und Carbamazepin, die Industriechemikalien Bisphenol A und Nonylphenol und das Personal Care Produkt Triclosan.

Verbindungen die mit einem  $k(\text{O}_3)$  von etwa  $600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 8-30) bis  $140 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 8-31) mit Ozon reagieren, können mit einem  $Z_{\text{spez}}$  von ca. 1,6 vollständig eliminiert werden. Hier sind beispielhaft Atenolol, Bezafibrat und Galaxolid (HHCB) zu nennen.

Für Spurenstoffe mit Geschwindigkeitskonstanten kleiner  $20 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  werden dann noch höhere spezifische Ozonzehrungsraten von 2,3 notwendig um einen Abbau größer 90 % zu erzielen. Diese wären Clofibrinsäure, Iopamidol, Iomeprol, sowie Tonalid (AHTN).

Sinkt die Reaktivität der Verbindungen mit Ozon weiter, ist ein vollständiger Abbau im untersuchten Bereich bis 2,3 mg/mg nicht mehr möglich. So baut sich die Amidotrizoesäure und auch TDCP nur noch bis zu maximal 50 bis 60 % ab.

## 11.4 Risikobewertung

Zur Bewertung der Relevanz der Ablaufkonzentrationen der verschiedenen Spurenstoffe wurde anhand einer Literatur- und Datenbankrecherche für jeden der untersuchten Stoffe ein Zielwert für das Gewässer ermittelt. Dabei wurden sowohl bestehende gesetzliche Qualitätsziele oder Zielvorgaben berücksichtigt, aber auch aktuelle ökotoxikologische Daten. Der Vergleich der Kläranlagenablaufkonzentrationen vor und nach einer Ozonbehandlung machte deutlich, dass sich der Risikoquotient, gebildet aus Ablaufkonzentration und Zielwert mit der Ozonung durchschnittlich um den Faktor 17 senken lässt. Dabei wird für viele Stoffe, insbesondere für die Pharmaka, mit der Ozonung bereits die Bestimmungsgrenze erreicht, so dass der reale Risikoquotient durchaus noch unterhalb des rechnerischen liegen kann. Keine signifikante



Verbesserung der Risikoquotienten durch die Ozonbehandlung ergab sich jedoch für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure sowie die chlorierten Organophosphate TCEP und TDCP.

Neben der Einzelstoffbetrachtung, die jeweils nur die Wirkung eines Stoffes auf die getesteten Organismen berücksichtigt, wurde anhand zweier rechnerischer Beispiele auch die additive Wirkung eines Substanzgemisches verdeutlicht. So entsteht die estrogene Wirkung von Abwasser aus der Summe der Effekte der natürlichen und synthetischen Estrogene aber auch durch die xenoestrogenen Industriechemikalien wie Bisphenol A oder der Alkylphenole. Dabei unterscheiden sich die Anteile der Substanzgruppen an der estrogenen Wirkung deutlich je nach betrachtetem Testorganismus (im Beispiel Schnecke und Fisch). Auch für die Betablocker, die zahlreich im Abwasser nachweisbar sind, erhöht sich die Überschreitung der Wirkkonzentrationen gegenüber einer Einzelstoffbetrachtung infolge der additiven Wirkung. Durch die Ozonung wird der Risikoquotient um ca. das 20fache gesenkt und somit die Wirkkonzentration durch die verbleibenden Betablocker nicht mehr überschritten.

Zuletzt wurde das Abwasser vor und nach der Ozonung anhand verschiedener Summenparameter bewertet. Dabei wurden der YES- und YAS-Assay angewendet, welche die gesamte estrogene und androgene Wirkung einer Probe repräsentieren. Desweiteren wurden biologische Tests bezüglich Mutagenität und Zytotoxizität durchgeführt und mit dem Leuchtbakterien- und Daphnientest kamen auch zwei Tests bezüglich akuter Toxizität zum Einsatz. Die Ergebnisse zeigten bezüglich der Estrogenität einen deutlichen Rückgang mit der Ozonbehandlung. Die androgene Wirkung konnte unter den angewendeten Ozonungsbedingungen weder deutlich reduziert werden noch zeigte sich ein bedeutender Anstieg während der Ozonung. Vielmehr wurde das komplexe Zusammenspiel verschiedener Verbindungen mit entgegengesetzter Wirkung im Abwasser deutlich, was bezüglich der Androgenität weiteren Forschungsbedarf aufzeigte.

Mutagene oder akuttoxische Wirkungen traten weder in den unbehandelten noch in den ozonierten Proben auf. Eine zytotoxische Wirkung, die nur in einer Abwasserprobe auftrat, wurde durch die Ozonung nicht verändert.

Zusammenfassend bleibt somit festzuhalten, dass bezüglich der überwiegenden Zahl an Untersuchungsparameter, d. h. Einzelstoffe und Summenparameter, eine deutliche Verbesserung der Ablaufqualität durch die Ozonung erreicht werden konnte. Für einige wenige Parameter bringt die Ozonung keine Veränderung. Eine Verschlechterung ist für keinen der untersuchten Parameter nachzuweisen.

## 11.5 Kostenschätzung

Anhand der durchgeführten Untersuchungen wurde eine erste grobe Kostenschätzung für eine großtechnische Umsetzung einer Ozonbehandlung kommunaler Abwässer durchgeführt. Die Kostenschätzung ergab, dass ca. 80 % der anfallenden Jahreskosten in Form von Energiekosten (Strom) für die Ozonerzeugung anfallen. Die Investitionskosten für Bau-, Maschinen- und EMSR-Technik spielen somit nur eine untergeordnete Rolle.

Für die momentan realistischen Stromkosten von 10 ct/kWh ergeben sich je nach angestrebtem Reinigungsziel Kosten von 2-6 ct/m<sup>3</sup> gereinigtem Abwasser. Bezogen auf die derzeitigen Abwassergebühren der Verbraucher von 1 bis 3 €/m<sup>3</sup> Schmutzwasser ergeben sich somit zusätzliche Kosten für eine Ozonbehandlung von 1 - 6 %.

Zum jetzigen Zeitpunkt sind jedoch noch nicht alle verfahrenstechnischen Details für eine großtechnische Umsetzung bekannt, sowie die Form der betrieblichen und behördlichen Überwachung ungeklärt. Die Kostenermittlung kann somit noch nicht endgültig sein.

## 12 Literaturverzeichnis

- [Ace00] Acero J.L., Stemmler K., von Gunten U. (2000) Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 591-597
- [Ahm68] Ahmad, M., Awan, MH, Mohammad, D. (1968): Gamma-radiolysis of ethylene glycol in aqueous solutions. *J Chem Soc (B)* 945-946.
- [Ale71] Alexandrov, YuA, Tarunin, BI, Shushunov, VA (1971): Kinetics of reactions between ozone and tetraethyl compounds of silicon, tin and lead. *Kinet Catal (Engl Transl )* 12:802-805.
- [Bah06] Bahr C., Schumacher J., Ernst M., Luck F., Heinzmann B., Jekel M. (2006) SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. CUTEC-Serial Publication, No 68, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, ISBN 3-89720-860-1
- [Bla03] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg, 2003.
- [Bra04] Brain, RA; Johnson, DJ; Richards, SM; Sanderson, H.; Sibley, PK & Solomon, KR (2004): Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 371-382.
- [Bux88] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17: 513-886.
- [Bux88] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988): Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17: 513-886.
- [Cleu05] Cleuvers, M. (2005): Initial risk assessment for three  $\beta$ -blockers found in the aquatic environment. *Chemosphere* 69: 199-205.
- [dAl00] d'Alessandro, N., Bianchi, G., Fang, X., Jin, F., Schuchmann, H-P, von Sonntag, C. (2000): Reaction of superoxide with phenoxyl-type radicals. *J Chem Soc , Perkin Trans 2*: 1862-1867.
- [DEP03] Danish Environmental protection agency: Fate and Effects of Triclosan [http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-984-3/html/indhold\\_eng.htm](http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-984-3/html/indhold_eng.htm), 2003

- [Dre97] Drewes J. (1997) Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. VDI Fortschrittsberichte Reihe 14 Nr. 174.
- [Ern72] Ernest I. (1972) Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. Springer Verlag. Wien – New York
- [EU02] EU (2002): European Union risk assessment report for 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol (CAS Nos: 84852-15-3 and 25154-52-3, EINECS Nos: 284-325-5 and 246-672-0). Luxemburg.
- [EU03b] EU (2003b): Draft for the European Union risk assessment report for 4-tert-octylphenol (CAS No: 140-66-9). Environment Agency, London.
- [EU05] Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on environmental quality standards and pollution control in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC
- [EU06] EU (2006): Draft aquatic effects assessment update for Bisphenol A (CAS number: 80-05-7, EINECS number: 201-245-8). Environment Agency, London.
- [Fan98] Fandrich R. (1998) Untersuchungen zur oxidativen Eliminierung organischer Wasserschadstoffe. Dissertation, Fraunhofer Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT, ISBN 3-8167-5243-8
- [Fan00] Fang, X., Schuchmann, H-P, von Sonntag, C. (2000): The reaction of the OH radical with pentafluoro-, pentachloro-, pentabromo- and 2,4,6-triodophenol in water: electron transfer vs. addition to the ring. J Chem Soc , Perkin Trans 2 1391-1398.
- [Fly03] Flyunt, R., Leitzke, A., Mark G., Mvula E., Reisz E., Schick R., von Sonntag C. (2003): Detection of the formation of .OH and O2.- in ozone reactions in aqueous solutions. J Phys Chem B 107:7242-7253.
- [For82] Forni, L., Bahnemann, D., Hart, EJ (1982): Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. J Phys Chem 86:255-259.
- [Fra05] Fraysse, B. & Garric, J. (2005): Prediction and experimental validation of acute toxicity of  $\beta$ -blockers in *Ceriodaphnia dubia*. Environ. Toxicol. Chem. 24: 2470-2476.

- [Gal01] Galapate, R.P., Baes, U.A., Odada, M. (2001): Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects of trihalomethane formation potential. *Water Research* 35 (9), 2201-2206.
- [Gao06] Gao, J-M, Hu, J-Y, Zhen, H., Yang, M., Li B-Z (2006): Organotin compounds in the three gorges reservoir region of the Yangtse river. *Bull Environ Contam Toxicol* 76:155-162.
- [Gol90] Goldman RC, Fesik SW, Doran CC (1990) Role of protonated and neutral forms of macrolides in binding to ribosomes from gram-positive and gram-negative bacteria. *Agents Chemother* 34:426-431
- [Gor72] Gordon A.J., Ford R. A. (1972) *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. Wiley – New York
- [Gor72] Gordon, AJ, Ford, RA (1972): *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. Wiley, New York.
- [Ham72] Hammett L.P. (1972) *Physikalische Organische Chemie*. Verlag Chemie – Weinheim
- [Har83] Hart, EJ, Sehested, K., Holcman, J. (1983): Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions. *Anal Chem* 55:46-49.
- [Has00] Halling-Soerensen, B.; Holten Lützhoeft, H.-C.; Andersen, H.R.; Ingerslev, F. (2000): Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 46, Suppl. S1 53-58.
- [Hog01] Hoogenboon, L.A.P., De Haan, L., Hooijerink, D., Bor, G., Murk, A.J. & Brouwer, A. (2001): Estrogenic activity of estradiol and its metabolites in the ER-CALUX assay with human T47D breast cells. *APMIS* 109: S480-S486.
- [Hoi83] Hoigné, J., Bader, H. (1983): Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non-dissociating organic compounds. *Wat Res* 17:173-183.
- [Hoi83a] Hoigné J., Bader H. (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non-dissociating organic compounds. *Wat Res* 17,173-183
- [Hub03] Huber M., Canonica S., Park G.Y., von Gunten U. (2003) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37. 1016-1024

- [Hub03] Huber, MM, Canonica, S., Park, G-Y, von Gunten, U. (2003): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol* 37:1016-1024.
- [Hub04] Huber, MM, Ternes, TA, von Gunten, U. (2004): Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. *Environ Sci Technol* 38:5177-5186.
- [Ike02] Ike M., et al. (2002) Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO<sub>2</sub> treatment. *Wat Sci. Technol.* 46, No 11-12, 127-132
- [IPCS00] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 218, Flame Retardants (2000): Tris(2-Butoxyethyl) Phosphate, Tris(2-ethylhexyl) Phosphate and Tetrakis (Hydroxymethyl)Phosphonium Salts, World Health Organization, Geneva.
- [IPCS91a] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 111, Triphenyl Phosphate, World Health Organization, Geneva, 1991.
- [IPCS98] International Programme On Chemical Safety (IPCS), Environmental Health Criteria 209, Flame Retardants: Tris(Chloropropyl) phosphate and Tris(2-chloroethyl) phosphate, World Health Organization, Geneva, 1998.
- [Isi04] Isidori M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Pascarella, L. & Parrella, A. (2004): Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Sci. Total Environ.* 346: 87-98.
- [Jan63] Janssen, MJ, Luitjen, JGA (1963): Investigation on organotin compounds Part XVIII. The basicity of triorganotin hydroxides. *Rec Trav Chim Pays Bas* 82:1008-1014.
- [Jun95] Jungbluth, J.H. & von Knorre, D. (1995): Rote Liste der Binnenmollusken [Schnecken (Gastropoda) und Muscheln (Bivalvia)] in Deutschland. *Mitteilungen der Deutschen Malakozoologischen Gesellschaft* 56/57: 1-17.
- [Lan06] Lange, F., Cornelisse, S., Kubac, D., Sein, MM, von Sonntag, J., Hannich, CB, Golloch, A. Heipieper, HJ, Möder, M., von Sonntag, C. (2006): Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* in the press.
- [Lan99] Langlais B. (1999) State of the art of ozonation in France. *Ozone Sci. Eng.* 21, 153-162

- [Lan91] Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. (1991) Ozone in Water Treatment - Application and Engineering, Lewis Publisher – Chelsea
- [Län97] Länge, R.; (1997) Risk evaluation of organotin stabilisers in the aquatic environment. In OSPARCOM Proc. Workshop on Plastics Additives, Paris, France. 20–21 May 1997
- [Lee03] Lee J., Park H., Yoon J. (2003) Ozonation characteristics of Bisphenol A in Water. Environ. Technol. 24, 241-248
- [Lin03] Lind, J., Merényi, G., Johansson, E., Brinck, T. (2003): The reaction of peroxy radicals with ozone in water. J Phys Chem A 107:676-681.
- [Lip82] Lipari, F., Swarin, SJ (1982): Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method. J Chromatogr 247:297-306.
- [LUAB02] LUA Brandenburg (Hrsg.) (2002): Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen, Studien und Tagungsberichte Band 39.
- [Msu05] Michigan State University (2005) Linear Free Energy Relationships. MSU - Internetseite, Department of Chemistry  
[www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/enrgtop.htm](http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/enrgtop.htm)
- [Mun00] Muñoz, F., von Sonntag, C. (2000): The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. J Chem Soc , Perkin Trans 2 2029-2033.
- [Mun01] Muñoz, F., Mvula, E., Braslavsky, SE, von Sonntag, C. (2001): Singlet dioxygen formation in ozone reactions in aqueous solution. J Chem Soc , Perkin Trans 2 1109-1116.
- [MUN04] Abschlussbericht an das MUNLV NRW zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen, Teil 1, März 2004, ISBN3-9808617-6-7
- [MUN04a] Literaturübersicht an das MUNLV NRW – Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen – Chemische Aspekte, Oktober 2004
- [MUN04b] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: „Einträge und Quellen von phosphororganischen Flammschutzmitteln in Oberflächen- und Abwässern“, Dezember 2004.

- [MUN06] Abschlussbericht an das MUNLV NRW zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen, Teil 2, März 2006
- [Mvu01] Mvula, E., Schuchmann, MN, von Sonntag, C. (2001): Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxyl radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen. *J Chem Soc , Perkin Trans 2* 264-268.
- [Mvu03] Mvula, E., von Sonntag, C. (2003): Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org Biomolec Chem* 1:1749-1756.
- [Nak02] Nakagawa S., Kenmochi Y., Tutumi K., Tanaka T. (2002) A study on the degradation of endocrine disruptors on dioxins by ozonation and advanced oxidation processes. *Journal of chemical Engineering of Japan* 35, No 9, 840-847
- [Nas53] Nash, T. (1953): The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem J* 55:416-421.
- [Net88] Neta, P., Huie, RE, Ross, AB (1988): Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17:1027-1284.
- [Noe06] Nöthe T., Hartmann D., von Sonntag J., von Sonntag C., Fahlenkamp F. (2006) Elimination of the musk fragrances galaxolide and tonalide from wastewater by ozonation and cocomitant stripping. *CUTEC-Serial Publications* 68, *Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, ISBN 3-89720-860-1
- [Nöt06] Nöthe, T., Hartmann, D., von Sonntag, J., Fahlenkamp, H., von Sonntag, C. (2006): Elimination of the musk fragrances galaxolide and tonalide from wastewater by ozonation and concomitant stripping. *Wat Sci Tech* in the press.
- [Oel00] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M. & Markert, B. (2000): Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. *Ecotoxicology* 9: 383-397.
- [Oel03] Oehlmann, J. & Schulte-Oehlmann, U. (2003): Molluscs as bioindicators. In: Markert, B.A., Breure, A.M. & Zechmeister, H.G. (eds.): *Bioindicators and biomonitors – Principles, concepts and applications*. Amsterdam, Lausanne, New York, Elsevier, 577-635.
- [Oel05] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Bachmann, J., Oetken, M., Lutz, I., Kloas, W. & Ternes, T.A. (2005): Bisphenol A induces superfeminization in the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at environmentally-relevant concentrations. *Environ. Health Persp.*, online first doi:10.1289/ehp.8065, available at <http://dx.doi.org/>, 6 July 2005.



- [Oet04] Oetken, M., Bachmann, J., Schulte-Oehlmann, U. & Oehlmann, J. (2004): Evidence for endocrine disruption in invertebrates. *Int. Rev. Cytol.* 236: 1-44.
- [Pay00] Payne, J., Rajapakse, N., Wilkins, M. & Kortenkamp, A. (2000): Prediction and assessment of the effects of mixtures of four xenoestrogens. *Environ. Health Perspect.* 108: 983-987.
- [Ple00] Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Tekavec, T., Koller, J. (2000): <sup>17</sup>O NMR spectroscopic characterisation and the mechanism of alkyl hydrotrioxides (ROOOH) and hydrogen trioxide (HOOOH) in the low-temperature ozonation of isopropyl alcohol and isopropyl methyl ether: water assisted decomposition. *Chem Eur J* 6:809-819.
- [Ple98] Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Tekavec, T., Koller, J. (1998): On the mechanism of the ozonation of isopropyl alcohol: an experimentally and density functional theoretical investigation. <sup>17</sup>O NMR spectra of hydrogen trioxide (HOOOH) and the hydrotrioxide of isopropyl alcohol. *J Am Chem Soc* 120:8005-8006.
- [Pro95] Pross A. (1995) *Theoretical and Physical Principles of organic Reactivity.* John Wiley & Son
- [Raj02] Rajapakse, N., Silva, E. & Kortenkamp, A. (2002): Combining xenoestrogens at levels below individual no-observed-effect concentrations dramatically enhances steroid hormone action. *Environ. Health Perspect.* 110: 917-921.
- [Sar95] Sarr, DH, Kazunga, C., Charles, MJ, Pavlovich, JG, Aitken, MD (1995): Decomposition of tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil) in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 29:2735-2740.
- [Sch01] Schlünzen F, Zarlvach R, Harms J, Bashan A, Toclij A, Albrecht R, Yonath A, Francheschi F (2001) Structural basis for the interaction of antibiotics with the peptidyl transferase centre in eubacteria. *Nature* 413:814-821
- [Sch06] Schumacher J. (2006) *Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe.* Dissertation, TU Berlin, Berlin
- [Sch79] Schuchmann, MN, von Sonntag, C. (1979): Hydroxyl radical-induced oxidation of 2-methyl-2-propanol in oxygenated aqueous solution. A product and pulse radiolysis study. *J Phys Chem* 83:780-784.
- [Sch95] Schuchmann, MN, Scholes, ML, Zegota, H., von Sonntag, C. (1995): Reaction of hydroxyl radicals with alkyl phosphates and the oxidation of phosphatoalkyl radicals by nitro compounds. *Int J Radiat Biol* 68:121-131.

- [Sil02] Silva, E., Rajapakse, N. & Kortenkamp, A. (2002): Something from „nothing“ – eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1751-1756.
- [Soe04] Schulte-Oehlmann, U., Oetken, M., Bachmann, J., Oehlmann, J. (2004): Effects of ethinyloestradiol and methyltestosterone in prosobranch snails. In: Kümmerer, K. (ed.): *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks.* 2. Aufl.. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 233-247.
- [Soh01] Sohoni, P., Tyler, C.R., Hurd, K., Caunter, J., Hetheridge, M., Williams, T.D., Woods, C., Evans, M., Toy, R., Gargas, M. & Sumpter, J.P. (2001): Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol a in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Sci. Technol.* 35: 2917-2925.
- [Son06] von Sonntag, C. (2006): *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair. A Chemical Perspective.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Son97] Von, Sonntag C., Schuchmann, H-P (1997): Peroxyl radicals in aqueous solution. In: Alfassi ZB (ed) *Peroxyl Radicals.* Wiley, Chichester, pp 173-234.
- [Sta83] Staehelin J., Hoigné J. (1983) Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. *Vom Wasser* 61, 337-348
- [Sta85] Staehelin J., Hoigné J. (1983) Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reaction. *Environ. Sci. Technol* 19, 1206-1213
- [Tar93] Tarunin, BI, Tarunina, VN, Shekunova, VM, Filimonova, GA (1993): Liquid-phase oxidation of substituted tributyltin compounds with ozone. *Russ J Gen Chem (Engl )* 63:1417-1419.
- [Tay90] Taylor R. (1990) *Electrophilic Aromatic Substitution.* John Wiley & Sons, New York
- [Ter03] Ternes T., et al. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Wat. Res.* 37, 1976-1982
- [Ter03] Ternes, TA, Knacker, T, Oehlmann, J. (2003) Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt – eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe. *USWF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 15 (3), 169 –180
- [Ter03] Ternes, TA, Stüber, J., Hermann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Wat Res* 37:1976-1982.

- [UBA01] UBA Berlin, (2001) Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern, Texte 31/01, Forschungsbericht 298 28 245, Berlin April 2001
- [Ula00] Ulanski, P., von Sonntag, C. (2000): Stability constants and decay of aqua-copper(III) - A study by pulse radiolysis with conductometric detection . Eur J Inorg Chem 1211-1217.
- [Vog04] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M. (2004): Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. Wat Res 38:414-422.
- [Wen99] Wenzel, A.; Schmitz, A.; Schäfers, C. & Böhmer, W. (1999): Nebenwirkungen von Kontrazeptiva – Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen, Jahresbericht 1999, IUCT – Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg. S. 49-52.
- [Yos01] Yoshida T., Saitoh A., Kobelco T.T. (2001) Decomposition of endocrine disruptors in sewage treated water by ozonation. Technology Review 24
- [Zha04] Zhao, A., Carraher, CE, Siegmann-Louda, DW (2004): One and two dimensional NMR of n-butyltin halide monomers. Polym Materials:Sci Eng 90:472-474.
- [Zwi00] Zwiener, C., Frimmel, FH (2000): Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. Wat Res 34:1881-1885.

## 13 Anhang

### 13.1 Anhang zu Kapitel 6.4.2 (Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(\text{O}_3)$ für die Reaktion von polyzyklischen Mo- schusverbindungen mit Ozon)

#### 13.1.1 Technische Daten des GC/MS

Autosampler:	AS 2000 (Fa. Thermo Finnigan; Egelsbach; Deutschland)
Injektor:	BEST PTV-Injektor (Fa. Thermo Finnigan; Egelsbach; Deutschland)
Gaschromatograph:	Thermoquest Trace 2000 (Fa. Thermo Finnigan; Egelsbach; Deutschland)
Säule:	30 m Länge; 0,25 mm Innendurchmesser; 0,25 $\mu\text{m}$ HP5
Injektor:	PTV
Injektionsmenge:	1 $\mu\text{l}$
Trägergas:	Helium 5.0
Fluss:	1,5 mL/min
Mess-Programm:	60°C (0,5 min) – 22,5°C/min – 162°C – 4°C/min – 202°C – 20°C/min – 300°C (2,1min)
Mode:	SIM
Massenspektrometer:	Quadrupolmassenspektrometer Trace MS (Fa. Thermo Finnigan; Egelsbach; Deutschland)
Ionisierung:	EI; 70 eV
Gerätesteuerung und Auswertung:	XcaliburTM V.1.30

### 13.1.2 Relativer Fehler und Wiederfindung der HHCB-Analytik

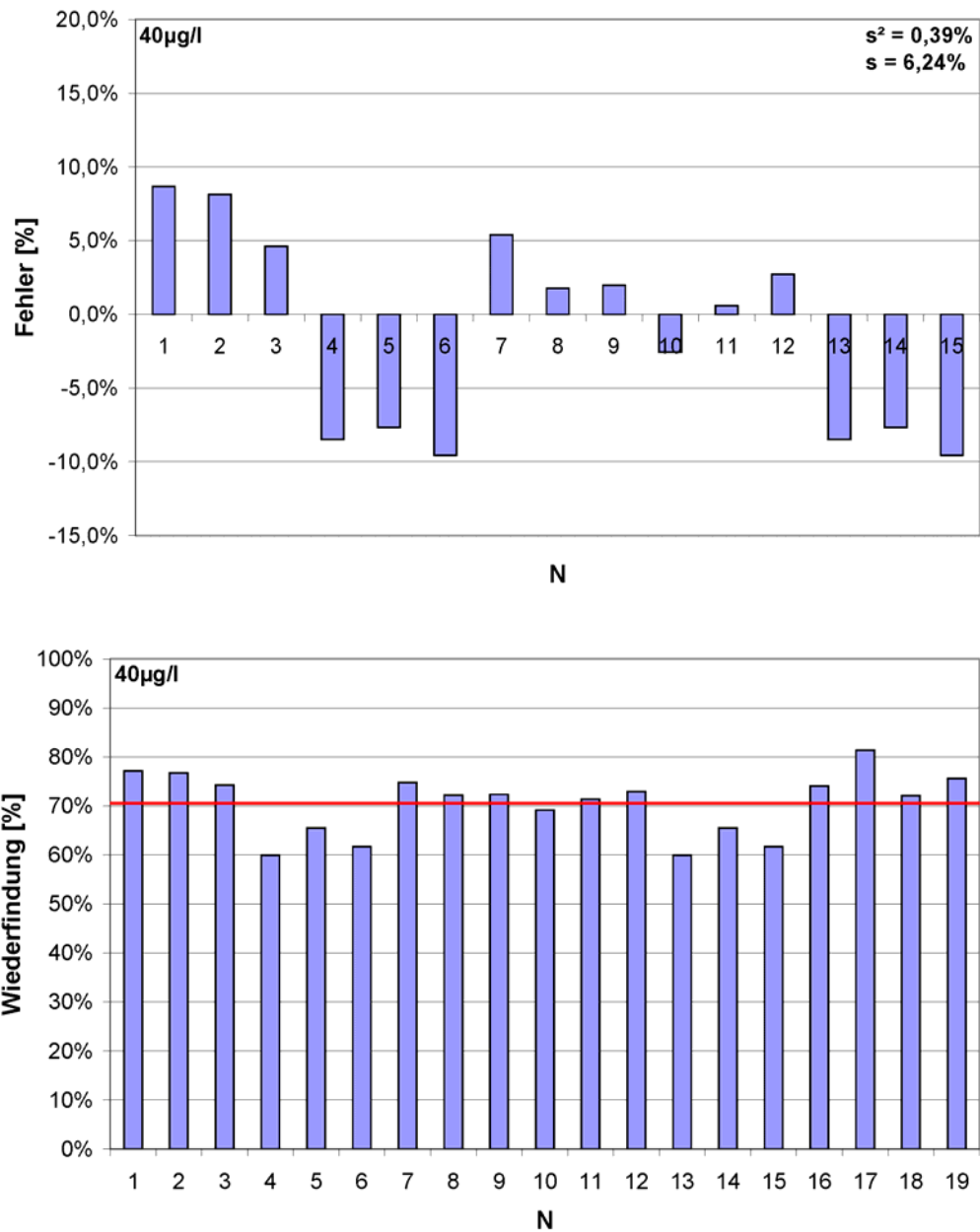


Abbildung 13-1 Relativer Fehler und Wiederfindung der HHCB-Analytik

### 13.1.3 Relativer Fehler und Wiederfindung der AHTN-Analytik

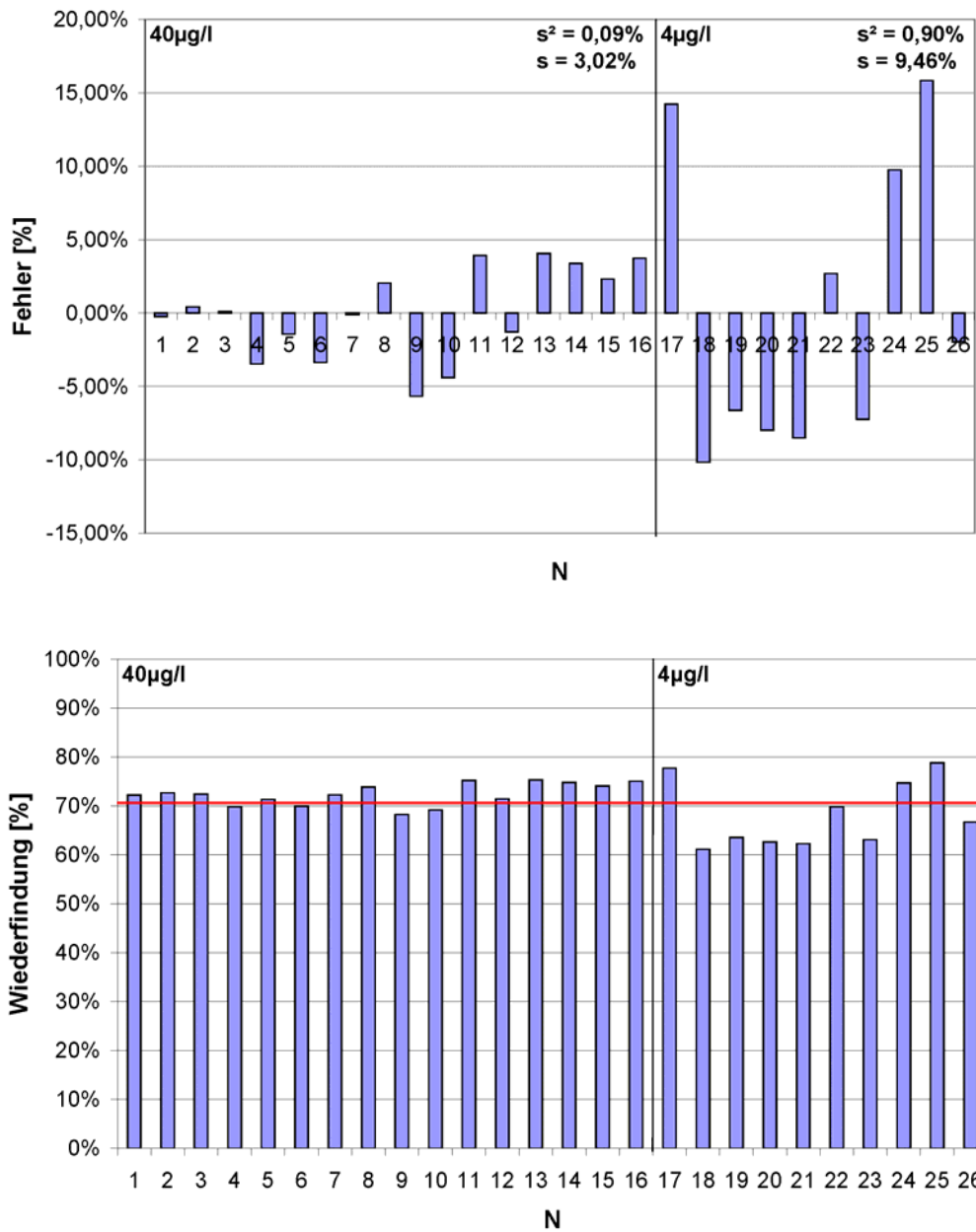


Abbildung 13-2 Relativer Fehler und Wiederfindung der AHTN-Analytik