

Abschlussbericht

zum Vorhaben

IV-9-042 1B1 0010

vom 15.04.05

Für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW

Forschungsthema:

Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur
Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen
Kläranlagen, Teil 2a

Versuche zur Elimination relevanter Spurenschadstoffe

Für das MUNLV NRW
durchgeführt von:

Dipl.-Ing. Tobias Nöthe
Prof. Dr.-Ing. Hans Fahlenkamp

Lehrstuhl Umwelttechnik
Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen
Universität Dortmund
Emil-Figge-Sr. 70
D-44221 Dortmund

Prof. Dr. Clemens von Sonntag
Prof. Dr. Alfred Golloch
Prof. Dr. Thomas Ries
Dipl.-Ing. Christoph B Hannich

Deutsche Projekt Union GmbH und Universität Duisburg / Essen
Graeffstr 5 Lotharstr. 1
50823 Köln 47048 Duisburg

Inhaltsübersicht

1.	Abwasserbehandlung mit Ozon	1
2.	Aufgabestellung	2
3.	Vorbemerkung zur Gewinnung von Reaktionskinetiken	4
4.	Ozon Absorptions- und Zehrungsverhalten in der Blasensäule	6
5.	Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Ozonung.....	8
6.	Ozonung von Pharmaka	9
7.	Ozonung von 17- β -Estradiol.....	19
8.	Ozonung von Humanpflegemitteln und Duftstoffen.....	20
9.	Ozonung von Industriechemikalien	24
10.	Ozonung von Organophosphaten.....	27
11.	Ozonung von Zinnorganischen Verbindungen.....	30
12.	Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf.....	33
13.	Literatur	36

1. Abwasserbehandlung mit Ozon

Zahlreiche Kläranlagen wurden in der jüngsten Vergangenheit auf ihre Reinigungsleistung bezüglich schwer abbaubarer Substanzen im Spurenbereich untersucht. Dabei wurde eine Vielzahl von gefährlichen Verbindungen im Ablauf der Kläranlagen in erhöhten Konzentrationen detektiert und die Kläranlage für viele Stoffe als Haupteintragspfad in die aquatische Umwelt identifiziert. Zu diesen Stoffen zählen neben den als prioritär geführten im Anhang X der EU-WRRL auch aktuell in der Diskussion stehende Stoffe wie z.B. Pharmaka, Humanpflegemittel und Duftstoffe [Bla03].

Herkömmliche, biologische Abwasserbehandlungsverfahren erreichen aufgrund der Persistenz und Mobilität dieser Stoffe keine ausreichende Elimination. Dies zeigt sich durch eine Vielzahl von Untersuchungen, die den Nachweis oben genannter Stoffgruppen im Ablauf der Kläranlagen erbringen [Fah03, Pos03].

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse ist es von besonderer Bedeutung, dass derartige Schadstoffe, über deren ökotoxikologisches Potenzial und Langzeitwirkung in der Umwelt noch sehr wenig bekannt ist, möglichst nicht in den Wasserkreislauf gelangen sollten.

Eine Eintragsvermeidung in das Abwasser erscheint insbesondere bei Pharmaka aufgrund der therapeutischen Nutzung und des Eintrags durch menschliche und tierische Ausscheidungen nicht realistisch. Daher stellt sich in Anbetracht eines nachhaltigen Umweltschutzes die Frage, welche Möglichkeiten einer Abwasserbehandlung bestehen.

Ein die Effektivität steigernder Betrieb einer biologischen Behandlungsstufe, beispielsweise mittels Biomembranreaktor, lässt für einen Teil der kritisch zu bewertenden Spurenschadstoffe eine Verbesserung der Eliminationsleistung vermuten. Für nicht wenige Substanzen, wie z.B. die polaren Pharmaka, ist aber selbst durch den Einsatz der Ultra- oder Mikrofiltrationsmembranen keine maßgebliche Elimination ermittelt worden [Mel04].

Eine Abwasserbehandlung mit Ozon, so ergeben erste Untersuchungen, scheint vielversprechenden Erfolg bei der gezielten Elimination von Mikroverunreinigungen zu zeigen.

2. Aufgabestellung

Die Aufgabe des Lehrstuhls Umwelttechnik der Universität Dortmund besteht darin, die Reduzierung von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser mit Ozon zu untersuchen. Für die folgenden Parameter wurde im Vergleich mit möglichen Zielwerten (z. B. PNEC-Werte) für die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen nach einer herkömmlichen mechanisch / biologischen Abwasserbehandlung besondere Relevanz festgestellt [Fah03].

Tabelle 1 – Spurenstoffe

Substanz	Parameter		
Estrogene	17 α -Ethinylestradiol	Estradiol	
Zinnorganika	Tributylzinn	Dibutylzinn	Monobutylzinn
Pharmaka	Clarithromycin	Clofibrinsäure	Carbamazepin
Industriechemikalien	Octyl.- Nonylphenol	Bisphenol A	DEHP
Flammschutzmittel	TCPP	TnBP	
Humanpflegemittel	Triclosan	HHCB	AHTN

Hinsichtlich dieser Stoffe war die Eliminationsleistung und eine erreichbare Minimal-Konzentration nach der Ozonisierung unter sinnvoll gewählten Betriebsbedingungen zu bestimmen und zu bewerten. Beprobte wurden zu diesem Zweck der Filterablauf der Kläranlage Düsseldorf-Süd.

Neben den Untersuchungen an realen Abwässern wurden von unserer Arbeitsgruppe an einer Laboranlage bei der Universität Duisburg-Essen flankierende Messungen zur Ozonung kritischer Verbindungen in wässriger Lösung durchgeführt werden, mit dem Ziel, genauere Kenntnisse über die Abbaukinetik der Schadstoffe zu erhalten.

2.1 Leistungsumfang

Dem Lehrstuhl Umwelttechnik der Universität Dortmund steht zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen eine Technikumsanlage zur Ozonisierung von Wässern zur Verfügung.

Es handelt sich hierbei um einen im Batch betriebenen Blasensäulenreaktor mit einem Füllvolumen von 12 Litern. Die Technikumsanlage bietet messtechnisch die Voraussetzung, wichtige, die Ozonung beeinflussende Prozessparameter wie Ozonkonzentrationen in der Gas und Flüssigphase, pH-Wert und Temperatur zu messen.

Das Versuchsprogramm sah die Beprobung der Filterstufe im Ablauf der Kläranlage Düsseldorf-Süd vor. Hierzu wurden je Versuchslauf 50 Liter Abwasser entnommen und in jeweils vier Batch-Versuchen ozonisiert.

Das Versuchsprogramm zur Ozonisierung von Abwasser der Kläranlage Düsseldorf-Süd stellt sich wie in Tabelle 2 aufgeführt dar. Weitere Informationen zu den Versuchparametern werden in Kapitel 4 gegeben.

Zur Aus- und Bewertung der Ozonversuche hinsichtlich der Reduzierung der Spurenverunreinigung wurden von jedem der beiden Versuchsläufe „Nullproben“ zur Charakterisierung der Ausgangszustände des Abwassers analysiert.

Tabelle 2 – Versuchsprogramm

Reaktionszeit mit Ozon [min]	Abwasserprobe [L]
0	2 X Ablauf Filter KW DUS-SÜD / 20 l
2	2 X Ablauf Filter KW DUS-SÜD / 20 l
5	2 X Ablauf Filter KW DUS-SÜD / 20 l
10	2 X Ablauf Filter KW DUS-SÜD / 20 l
20	2 X Ablauf Filter KW DUS-SÜD / 20 l

Neben den Mikroverunreinigungen war auch der organische Hintergrund, der in wesentlich höheren Konzentrationen als die Spurenstoffe im Wasser vorliegt, zu analysieren. Dem wurde durch Bestimmung des Leitparameters CSB vor, während und nach der Ozonisierung Rechnung getragen.

Eine Bewertung der Ergebnisse an realem Abwasser ist nur dann möglich, wenn Informationen über Reaktionskinetiken der Spurenschadstoffe vorhanden sind. Die Geschwindigkeitskonstante hat eine direkte Relevanz für den Abbau des in geringer Konzentration im Abwasser vorliegenden Schadstoffs.

Zur Bestimmung der Konstanten wurden Laborversuche in hochreinem Wasser (Millipore Wasser) an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Die Versuchsdurchführungen werden mit ihren Ergebnissen in diesem Bericht zusammengefasst und aussagefähig dokumentiert.

3. Vorbemerkung zur Gewinnung von Reaktionskinetiken

Für eine Vielzahl der an realen Abwässern zu untersuchenden Schadstoffe existieren nur abgeschätzte Geschwindigkeitskonstanten oder noch gar keine Werte. Daher werden Messungen zur Ozonung kritischer Verbindungen in wässriger Lösung durchgeführt, mit dem Ziel, genauere Kenntnisse über die Abbaukinetik der Schadstoffe zu erhalten. Hierfür darf die Schadstoffkonzentration höher als im Abwasser sein. Das hat den Vorteil, dass analytische Unsicherheiten im niedrigen Konzentrationsbereich entfallen. Diese Messungen erlauben also, Aussagen zu machen, ob ein Stoff im Abwasser abgebaut wird, wenngleich dort schon die Nachweisgrenze erreicht ist. Die Daten in wässriger Lösung liefern Geschwindigkeitskonstanten. Auf diesen aufbauend können, zusammen mit anderen Parametern, der Ozonbedarf zur Reinigung von Abwässern und damit die anfallenden Kosten abgeschätzt werden.

Zur Gewinnung von Abbauraten (Geschwindigkeitskonstanten) sollten definierte Bedingungen einhalten werden. Diese sind dann gewährleistet, wenn einer der beiden Reaktanden, das Ozon oder der Schadstoff im ≥ 10 -fachen Überschuss vorliegt. Die Reaktion folgt dann einem kinetischen Gesetz (pseudo)-erster Ordnung, und eine Auftragung von $\log(C/C_0)$ (C ist die Konzentration der Messgröße; hier die Komponente im Unterschuss) gegen die Einwirkungszeit ergibt eine Gerade. Aus dieser Größe kann bei der Kenntnis der Konzentration der Überschuskomponente die Geschwindigkeitskonstante k ($M^{-1} s^{-1}$) berechnet werden.

Die Geschwindigkeitskonstante hat eine direkte Relevanz für den Abbau des in geringer Konzentration im Abwasser vorliegenden Schadstoffes. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) des Schadstoffes (charakteristische Zeit, um bei der Ozonung die Schadstoffkonzentration auf die Hälfte zu reduzieren) ist gegeben durch die Formel (1), wobei $[O_3]$ die bei der Ozonung des Abwassers erreichte Ozonkonzentration ist.

$$t_{1/2} = 0.7 / k \times [O_3] \quad (1)$$

Letztere ist wegen der Ozonzehrung durch die Matrix nicht gleich der maximal bei fortgeschrittenerer Ozonung erreichbaren Ozonkonzentration. Während im Modellversuch, über den hier berichtet wird, Gleichung (1) strikt gilt, wird im Abwasser der Schadstoff mit einer gewissen Verzögerung abgebaut; ansonsten folgen beide dem gleichen Prinzip.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante kann bei guter Löslichkeit des Schadstoffes dieser im Überschuss vorliegen und der Ozonabbau kann verfolgt

werden, z.B. spektrophotometrisch bei 260 nm, wo das Ozon sein Absorptionsmaximum hat. Ein Beispiel ist das Clarithromycin.

Wenn die Löslichkeit des Schadstoffes nur gering ist, muss man das Ozon als Überschuskomponente wählen. Das gilt z.B. für die Zinnorganika und das Tributylphosphat. Für beide Verfahren muss jedoch gewährleistet sein, dass die Reaktion nicht zu schnell ist, d.h. die Reaktion zeitlich gut verfolgt werden kann ($t_{1/2} > 10$ s; bei der Stopped-Flow-Methode wird der Zeitbereich auf wenige Millisekunden reduziert; diese Methode stand uns nicht zur Verfügung). Wenn die Ozonkonzentration die Messgröße ist, muss weiterhin sichergestellt werden, dass die Messzeit kurz gegenüber dem natürlichen Ozonzerfall ist. Somit verbleibt bei dieser Methode nur ein gewisses Zeitfenster.

4. Ozon Absorptions- und Zehrungsverhalten in der Blasensäule

Die Leistungsfähigkeit der Ozonung verunreinigter kommunaler Abwässer in einer Blasensäule hängt von mehreren Faktoren ab. Dabei wird die Effektivität des Behandlungsverfahrens durch das Einbringen des Ozongases in den Reaktor, dem Stofftransport des Ozons ins wässrige Medium und den Reaktionen mit dem „Vielstoffgemisch“ Abwasser kontrolliert [Wun85].

In Abbildung 1 ist das Ozon-Konzentrationsprofil in der Flüssig- und in der Gasphase, welches sich über der Zeit in der Blasensäule einstellt, aufgetragen.

Die rote durchgezogene Linie spiegelt das Absorptionsverhalten in der Blasensäule wieder. Nach etwa 6 Minuten wird das Absorptionsgleichgewicht erreicht. Die Halbwertszeit für gelöstes Ozon in wässriger Lösung (VE-Wasser) beträgt bei 20 °C und pH 7 etwa 20 Minuten. Die maximal erreichbare Ozonkonzentration beträgt unter den gewählten Versuchsbedingungen (s. Tab. 3) in dieser Arbeit etwa 5,5 mg/l.

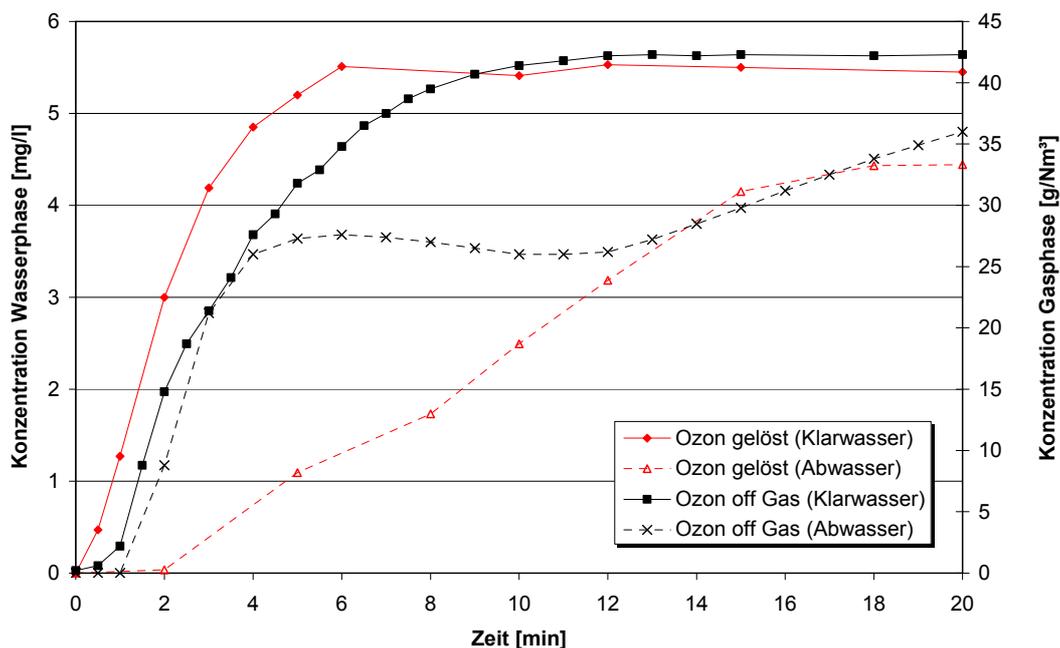


Abbildung 1 – Ozon Absorptions- und Zehrungsverhalten in der Blasensäule

Bei Anwesenheit von ozonreaktiven Stoffen, wie es im Abwasser kommunaler Kläranlagen der Fall ist, stellt sich ein anderer Verlauf dar. Dieser wird durch die gestrichelte rote Linie in Abbildung 1 gekennzeichnet. Das in das Abwasser sorbierte Ozongas reagiert mit der Hintergrundmatrix und den zu entfernenden Spurenverunreinigungen. Das gelöste Ozon wird während der ersten 2 Minuten sofort verbraucht. Erst nach 2 Minuten baut sich langsam eine Ozonkonzentration

im Abwasser auf. Vergleicht man die beiden Kurven miteinander, wird die Ozonzehrung, hervorgerufen durch die Inhaltsstoffe im Abwasser, sehr deutlich erkennbar.

Temperatur und pH-Wert, die neben der chemischen Zusammensetzung des Wassers entscheidenden Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten haben, sind in beiden hier dargestellten Versuchen näherungsweise konstant. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 – Versuchsparameter

	T [°C]	pH	Druck in Kolonne [bar]	feed Gas [g/Nm ³]
VE-Wasser	22	7,1	1,4	ca. 51,8
Abwasser	21	7,4	1,4	ca. 50,7

Ozonverbrauch bei der Abwasserbehandlung

Für die Bewertung der Ozonolyse ist neben der Abbaubarkeit der Verunreinigungen, der Ozonverbrauch während der Abwasserbehandlung von großer Bedeutung. Dieser wurde im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen über eine Makrobilanz um den Reaktor ermittelt. Hierzu wurde sowohl der dem Reaktor zugeführte Ozonstrom, als auch der unverbrauchte Ozonstrom während der Versuche gemessen. Mit Bestimmung des gelösten Ozons im Abwasser über den Versuchszeitraum kann der Ozonverbrauch berechnet werden. Der Ozonverbrauch pro behandelten Liter Abwasser kann für exemplarisch für 3 Behandlungszeiten Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4 – Ozonverbrauch

Behandlungsdauer [min]	O ₃ Zufuhr [mg/l]	O ₃ unverbraucht [mg/l]	O ₃ gelöst [mg/l]	O ₃ verbraucht [mg/l]
5	28,1	5,4	1,1	21,6
10	56,1	8,7	2,5	44,9
20	114,8	24,0	4,5	86,3

5. Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Ozonung

Ein entscheidender Faktor bei der Abwasserbehandlung mit Ozon stellt der im Abwasser vorhandene CSB dar. Dieser steht bei der Oxidation mit Ozon in Konkurrenz zu den Spurenverunreinigungen. Da die CSB-Matrix in wesentlich höheren Konzentrationen (Faktor 1000 höher) als die Spurenverunreinigungen im Abwasser vorhanden ist, ist zu erwarten, dass ein Großteil des gelösten Ozons hierüber abreagiert. In Abbildung 2 wird der Abbau der CSB-Matrix durch Ozon für den in dieser Arbeit gewählten Betriebsparameter dargestellt. Es wird erkennbar, dass nach einer Ozonbehandlung der CSB-Wert von 49 mg/l auf etwa 30 mg/l sinkt und die Abwasserqualität damit zusätzlich verbessert wird.

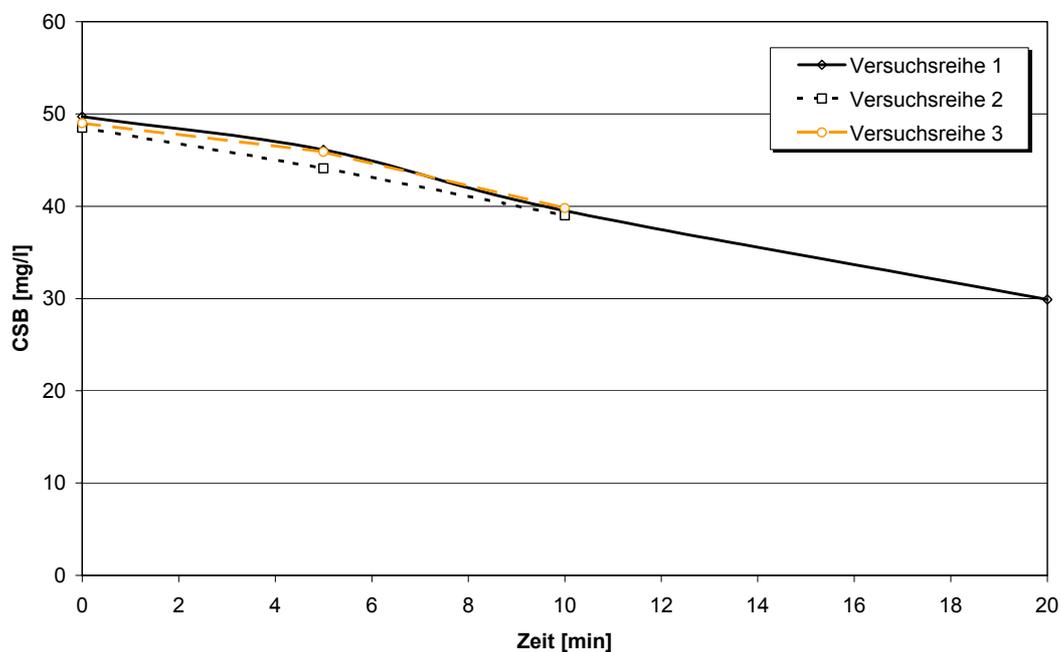


Abbildung 2 – Abbau des Chemischen Sauerstoff Bedarfs durch Ozonung

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil des Ozons für den Abbau der gesamt oxidierbaren Inhaltstoffe des Abwassers, über den Summenparameter CSB erfasst, verbraucht werden. So werden für den Abbau des CSB um 19,8 mg/l (nach 20 min Ozonung) etwa 59,4 mg/l Ozon benötigt.

6. Ozonung von Pharmaka

Auf Grund der analytischen Vorgehensweise in den beteiligten Laboratorien ergab sich die Möglichkeit über das beauftragte Stoffspektrum hinaus (Tabelle 1) weitere Pharmaka in den Versuchen zu berücksichtigen. Die detaillierte Betrachtung dieser Substanzen soll aber im FV Teil 2b intensiviert werden.

Der Abbau sowie die Abbauewege von Pharmaka durch die Ozonisierung wurde schon an einigen Beispielen untersucht. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Abbauverhalten und der Bildung der Primär/Sekundärprodukte unter Laborbedingungen [And02, And03, And03a, Vog04].

Darüber hinaus existieren Untersuchungen, die sowohl unter Laborbedingungen als auch unter möglichst realen Wasserbedingungen mehrere Stoffe in ihrem Abbauverhalten vergleichen [And03b, Bal03, Hub03, Ter02a, Ter03, Zwi00]. „Möglichst reale Wasserbedingungen“ bedeutet hierbei sowohl die Berücksichtigung der organischen Hintergrundbelastung des Abwassers (CSB) als auch der realen Ausgangskonzentration der Spurenverunreinigungen. Mit Ausnahme von der Ternes et al. [Ter03] durchgeführten Untersuchungen liegen allerdings auch bei den Versuchen unter realen Bedingungen die Ausgangskonzentrationen der Spurenschadstoffe im mg/l Bereich, das heißt weit über den üblich in Kläranlagenabläufen gemessenen Werten.

In allen Studien bietet die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein erstes Indiz für das Reaktionsverhalten des Stoffes mit Ozon. In Tabelle 5 sind die in der Literatur berichteten Reaktionskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 5 – Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($M^{-1} s^{-1}$) einiger Pharmaka mit Ozon

Substanz	Hub03	And02	And03	And03a	Vog04	Ter02a
pH	7,0	7,0	6,5	5,5	6,0	k.A.
T [°C]	20	25	25	25	25	k.A.
	$[M^{-1} s^{-1}]$					
Bezafibrat	$5,9 \times 10^{-2}$					$1,0 \times 10^{-3}$
Carbamazepin	$3,0 \times 10^{-5}$	$7,8 \times 10^{-4}$				$1,0 \times 10^{-6}$
Diazepam	0,75					
Diclofenac	$1,0 \times 10^{-6}$				$1,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$
Ibuprofen	9,6					
Sulfamethoxazol	$2,5 \times 10^{-6}$					
Roxithromycin	$4,5 \times 10^{-6}$					
Clofibrinsäure			$2,6 \times 10^{-3}$			$3,0 \times 10^{-3}$
Paracetamol				$1,3 \times 10^{-5}$		

Die hohe Reaktivität von Carbamazepin ist auf die molekulare Struktur, speziell die Doppelbindung zwischen den beiden Phenolteilen zurückzuführen [Hub03]; es reagiert erwartungsgemäß als Olefin in wässriger Lösung nach dem Crigee-Mechanismus. Dieser wurde bereits in der Literaturstudie erläutert [Von04].

Obwohl die Übereinstimmung der für das Carbamazepin berichteten Geschwindigkeitskonstanten nicht gut ist, darf geschlossen werden, dass die Geschwindigkeitskonstante hoch ist und Carbamazepin somit auch im Abwasser durch Ozon gut abgebaut wird.

Allein das Paracetamol wird als Phenol rasch abgebaut [And03a]; die verbleibenden Pharmaka, Bezafibrat, Diazepam, Ibuprofen und Clofibrinsäure haben erheblich geringere Geschwindigkeitskonstanten.

Die Reaktionskonstante des Antibiotikums Clarithromycin war bislang noch unbekannt. Die ozonreaktive Gruppe des Clarithromycins ist die *N*-Dimethylaminogruppe. Dieses ist aufgrund der bekannten Reaktionen von tertiären Aminen mit Ozon [Muñ00b, Muñ01] zu erwarten [siehe Reaktion (2)].

Die durch die Messpunkte gelegte Kurve ist eine Computeranalyse unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung.

Die Computeranalyse der Daten in Abbildung 3 zeigt, dass der Ozonabbau erwartungsgemäß nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft. Dieses wurde verifiziert durch eine Auftragung von $\log(c/c_0)$ gegen die Zeit (dargestellt in Abbildung 4).

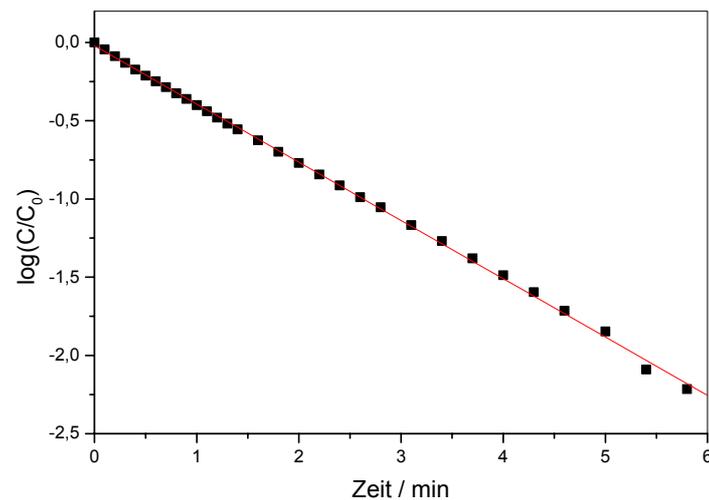


Abbildung 4 – Daten aus Abbildung 3, aufgetragen als $\log(c/c_0)$ gegen die Zeit. Die durch die Messpunkte gelegte Gerade ist ein linearer Computerfit.

Analoge Experimente werden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, in bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten umgerechnet und logarithmisch als Funktion des pH in Abbildung 5 aufgetragen.

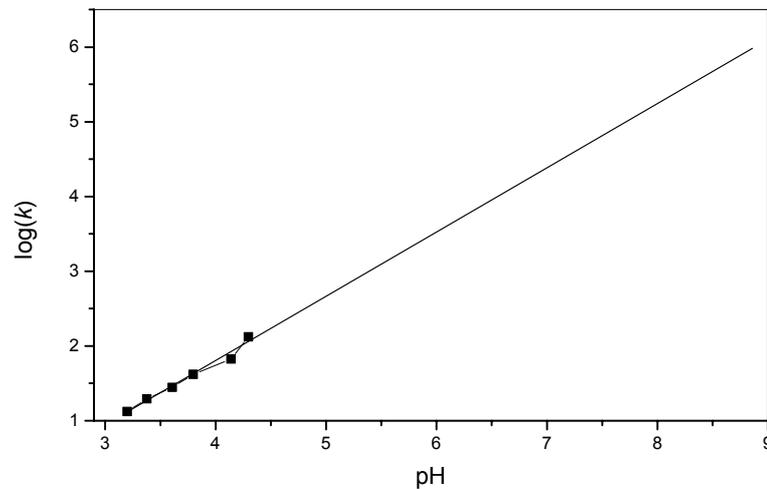


Abbildung 5 – Beobachtete Geschwindigkeitskonstante von Ozon mit Clarithromycin als Funktion des pH

Erwartungsgemäß extrapoliert die Geschwindigkeitskonstante auf $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei hohem pH, wenn die Dimethylaminogruppe voll deprotoniert ist. Der in der Literatur angegebene $\text{p}K_a = 8,4$ ist wahrscheinlich zu niedrig. Das Triethylamin, z. B., hat einen $\text{p}K_a$ -Wert von 10,5. Aus der Extrapolation der Daten auf pH 7 folgt, dass bei diesem für die Abwasserbehandlung mit Ozon relevanten pH-Bereich die Reaktion so rasch verläuft, dass das Clarythromycin in wenigen Minuten weit unter 1% abgebaut ist.

Bei anderen tertiären Amine ist zu beobachten, dass das Hauptprodukt ($\geq 75\%$) das *N*-oxid ist, sodass das Kohlenstoffgerüst nur zu geringem Anteil ($\leq 25\%$) oxidiert wird. Auf das Clarithromycin übertragen bedeutet dieses, dass das Clarithromycin-*N*-Oxid das wahrscheinlichste Produkt ist [Reaktion (2)]. Dieses sollte durch Ozon nur überaus langsam abgebaut werden. Es ist nicht bekannt, ob die biologische Wirksamkeit des Clarithromycin-*N*-oxids gegenüber der des Clarithromycins vernachlässigbar ist. Dieses sollte daher in einer folgenden Studie überprüft werden.

In Abbildung 6 ist der Abbau von Diclofenac aus Laborversuchen der Universität Dortmund im Vergleich zu den Experimenten von Vogna et al. [Vog04] noch einmal hervorgehoben, um das unterschiedliche Abbauverhalten verursacht durch sehr verschiedene Versuchsbedingungen, zu verdeutlichen.

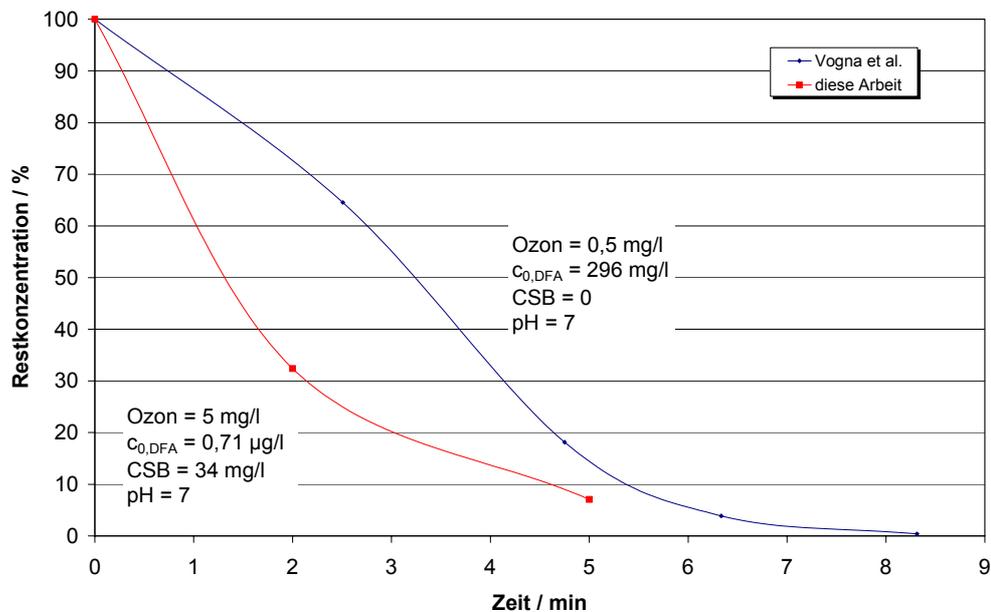


Abbildung 6 – Abbau von Diclofenac

Im reinen Modellsystem und eine angemessene Geschwindigkeitskonstante voraussetzend (kein „spontaner“ Ozonzerfall) wird die Abbaurrate einer Verbindung von den Reaktivitäten der vorgegebenen Verbindung und ihrer Reaktionsprodukte bestimmt. Weitere Parameter sind dann nur noch die Ausgangskonzentration der Verbindung und die Ozondosis. Diese Bedingungen bestimmen in Abbildung 6 den Abbau von Diclofenac in den Experimenten von [Vog04].

In unseren Untersuchungen hingegen wird die Abbaurrate von Diclofenac von der Konkurrenz der Reaktivität von Diclofenac und der Reaktivität der Abwassermatrix bestimmt. Im Folgenden sollen somit nur wirklich vergleichbare Bedingungen, hier Abwasser, gegenübergestellt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass verschiedene Abwässer sich nicht nur im CSB unterscheiden können, sondern dieser unter Umständen auch eine variierende Ozonreaktivität aufweisen kann.

Da in allen Abwasseruntersuchungen die angebotene Ozonkonzentration sehr viel höher ist, als die Konzentration der zu eliminierenden Spurenstoffe spielt deren Ausgangskonzentration für den erzielten Abbaugrad (in Prozent) keine Rolle (Abbaukinetik 1. Ordnung).

Diese Aussage kann nur dann richtig sein, wenn sich die Ozonzehrungsrate der Matrix über den betrachteten Zeitraum nicht wesentlich ändert.

Abbildung 1 kann entnommen werden, dass dieses bestenfalls für einen Ozonungszeitraum von 12 Minuten gilt.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse aus den Versuchen dieses Projekts, die unter weitgehend realen Bedingungen durchgeführt wurden, zusammenfassend dargestellt und mit den Daten von Ternes verglichen (siehe Abbildungen 7 und 8).

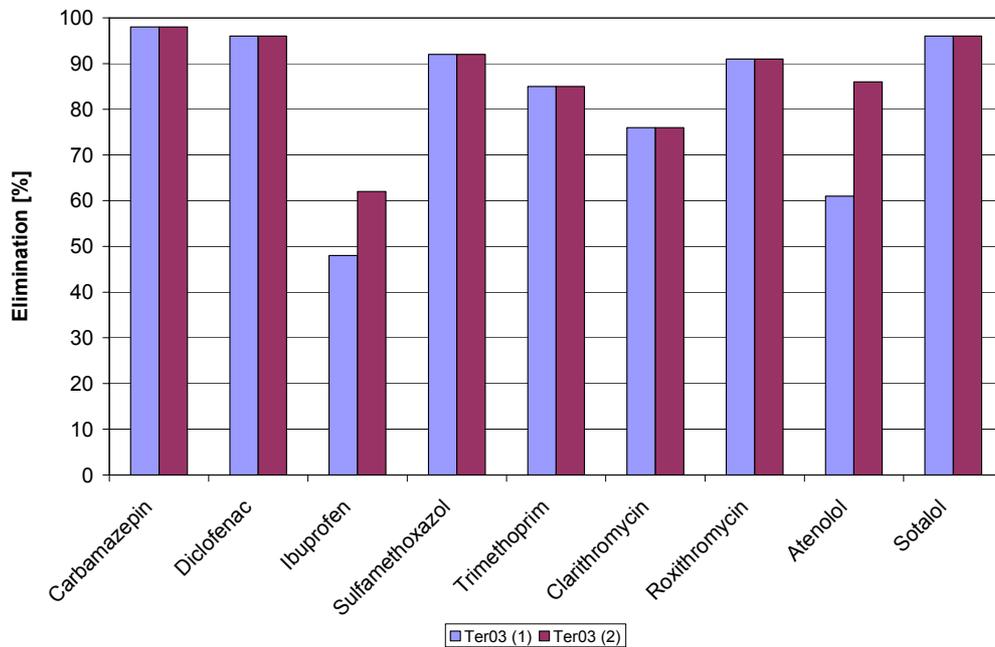


Abbildung 7 – Elimination von Pharmaka [Ter03] (Referenz Tabelle 6)

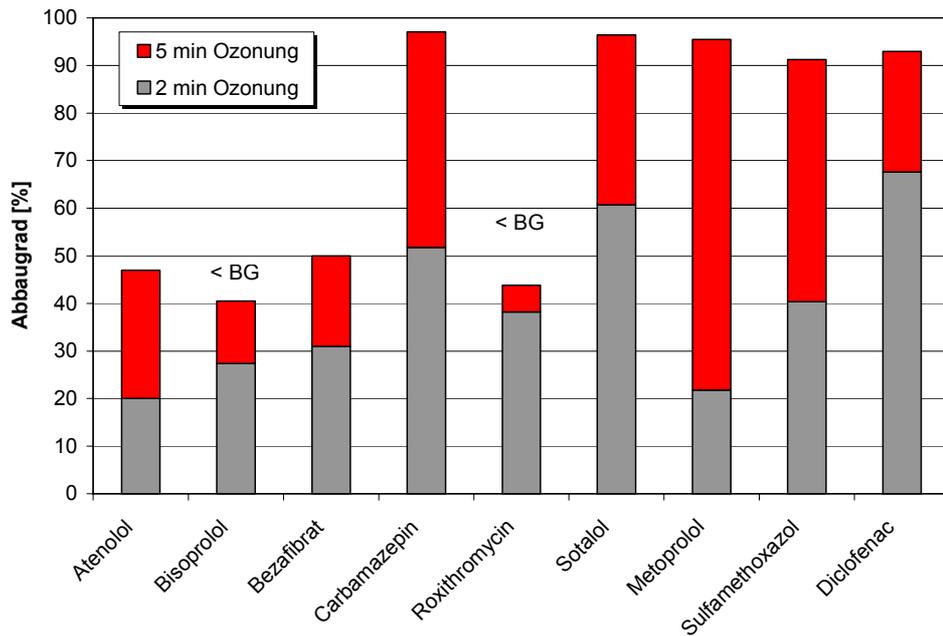


Abbildung 8 – Elimination von Pharmaka in dieser Arbeit (Referenz Tabelle 6),
BG = Bestimmungsgrenze

Bei den Versuchen von Ternes und in dieser Arbeit wird Abwasser aus den Abläufen von zwei unterschiedlichen Kläranlagen ozonisiert. Deshalb ist bei diesen Versuchreihen sichergestellt, dass die Abwassermatrix der Realität entsprechen. Die Versuchsbedingungen und Abwasserparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Es wird deutlich, dass alle untersuchten innerhalb von 5 Minuten Pharmaka bis unterhalb der Bestimmungsgrenze abgebaut werden konnten.

Tabelle 6 – Versuchsparmeter (Referenz zu **Abbildung 7 & 8**)

Quelle	diese Arbeit			Ter03 (1) & (2)		
pH			7,0		7,2	7,2
Ozon [mg/l]			21,6		10	5
T [°C]			21		10	10
CSB [mg/l]			49		30	30
DOC [mg/l]			k.A.		23,0	23,0
Zeit [min]			5		18	18
	c_0 [µg/l]	c_{Ende} [µg/l]	Abbau [%]	c_0 [µg/l]	Abbau [%]	Abbau [%]
Bezafibrat	0,1	< 0,05	>50			
Carbamazepin	1,7	< 0,05	>97	2,1	98,0	98,0
Diclofenac	0,71	< 0,05	>93	1,3	96,0	96,0
Ibuprofen	< 0,05	< 0,05	-	0,13	48,0	62,0
Sulfamethoxazol	0,57	< 0,05	>91	0,62	92,0	92,0
Trimethoprim	< 0,05	< 0,05	-	0,34	85,0	85,0
Clarithromycin	< 0,05	< 0,05	-	0,21	76,0	76,0
Roxithromycin	0,089	< 0,05	>44	0,54	91,0	91,0
Atenolol	0,15	< 0,05	>67	0,36	61,0	86,0
Sotalol	1,4	< 0,05	>96	1,32	96,0	96,0
Bisoprolol	0,084	< 0,05	>40			
Metoprolol	1,1	< 0,05	>95			
Clofibrinsäure	0,055	<0,05	>10			

Die Wasserentnahme am Klärwerk und die Ozonung im Labor erfolgten am selben Tag. Dadurch sollte eine Veränderung der Abwassermatrix (CSB) durch weitere biologische Aktivität ausgeschlossen, oder zumindest so gering wie möglich gehalten werden.

Für eine Reihe von Pharmaka wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. So wurden für die Stoffe Carbamazepin, Sotalol, Metoprolol, Sulfamethoxazol und

Diclofenac in beiden Arbeiten Abbaugrade $> 90\%$ ermittelt. Für diese Substanzen liegen Geschwindigkeitskonstanten von ca. 1×10^5 bis $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vor.

Für Roxithromycin hat Ternes ebenfalls eine Eliminationsrate $> 90\%$ ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante liegt bei $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ibuprofen wird in den Abwasserproben nicht größer als die BG nachgewiesen. Ternes hat für diese Arznei einen Abbau von $> 60\%$ ermittelt. Mit der Geschwindigkeitskonstante von nur $9,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist dieses überraschend.

Daher sollten zur Absicherung Experimente durchgeführt werden, in denen die Ibuprofenkonzentrationen auf einen gut messbaren Bereich angehoben wurde.

Für Atenolol, Bisoprolol (Geschwindigkeitskonstante nicht bekannt) und Bezafibrat (Geschwindigkeitskonstante = $590 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) konnten Eliminationsraten von mindestens 50% ermittelt werden.

Nach Ternes wird Atenolol abhängig von der Ozonkonzentration bis zu 60% (5 mg/l O_3) bzw. 86% (10 mg/l O_3) eliminiert. In dieser Arbeit wurde ein Abbau von mindestens 47% erreicht ($21,6 \text{ mg/l O}_3$).

Eine Reaktionskonstante für diesen Stoff liegt zur Zeit noch nicht vor. Daher ist die Interpretation zum Abbauverhalten von Atenolol mit Ozon an dieser Stelle nicht abschließend möglich.

Bisoprolol liegt in unseren Experimenten zu Anfang der Ozonung schon in sehr geringer Konzentration ($0,084 \mu\text{g/l}$) vor und fällt nach der Ozonung unter die BG. Für Bisoprolol sind aus der Literatur weder Reaktionskinetiken noch vergleichende Abbauprobungen bekannt, sodass das hier erhaltene Ergebnis im Sinne eines Vergleichs nicht weiter diskutiert werden kann.

Für Clofibrinsäure lag bereits die Ausgangskonzentration mit $0,055 \mu\text{g/l}$ sehr nahe an der Bestimmungsgrenze, die nach einer 2 minütigen Behandlungszeit erreicht war.

7. Ozonung von 17- β -Estradiol und 17- α -Ethinylestradiol

Als Phenol werden diese Verbindungen durch Ozon überaus rasch abgebaut. Da hierzu eine ausführliche Studie jüngst publiziert worden ist [Hub04], wird auf die nochmalige und ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen verzichtet. Beim Abbau entsteht eine ozonrefraktäre Verbindung, die nach einiger Zeit die Ursprungssubstanz zurückbildet. Die Ausbeute dieser Verbindungen ist jedoch gering, so dass der Eliminierungsgrad in Nähe von 98% liegt.

8. Ozonung von Humanpflegemitteln und Duftstoffen

Duftstoffe sind in der heutigen Zeit feste Bestandteile von Körperpflegemitteln. Sie verfeinern die Produkte und stellen für den Kunden aufgrund des individuell eingestellten Aromas ein wesentliches Verkaufsargument dar. Obwohl sie somit zu einer ubiquitären Verbreitung gelangen und in verschiedenen Studien in nicht zu vernachlässigender Konzentration in Abwässern nachgewiesen werden, existieren bis heute nur wenige Untersuchungen zum Abbauverhalten dieser Stoffe in Wechselwirkung mit Ozon oder weitergehender Oxidationsverfahren.

Kinetische Stoffdaten zu den hier aufgeführten Stoffen sind noch nicht bestimmt worden. Unter Verwendung des Stock-Brown Plot der Reaktion von Ozon mit Aromaten [Hoi83b] können Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit hoher Genauigkeit abgeschätzt werden. Dieses „Werkzeug“ zur Abschätzung von Abbaukinetiken wurde in der Literaturstudie erläutert und hier deshalb nicht noch mal dargestellt [Von04].

Danach sollte für Galaxolid die Geschwindigkeitskonstante bei etwa $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für Tonalid bei etwa $500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen.

Die Elimination von Moschusduftstoffen mittels Ozon (Tonalid AHTN und Galaxolid HHCB) wurde bislang nur von Ternes et al. [Ter03] in einer Pilotanlage untersucht.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden dem Wasser keine zusätzlichen Mengen der Stoffe zugesetzt, sondern alle Versuche auf Basis der im Wasser verbliebenen Konzentrationen (nach Klärung) durchgeführt.

Die Ergebnisse sind für verschiedene Ozondosen in Abbildung 9 dargestellt.

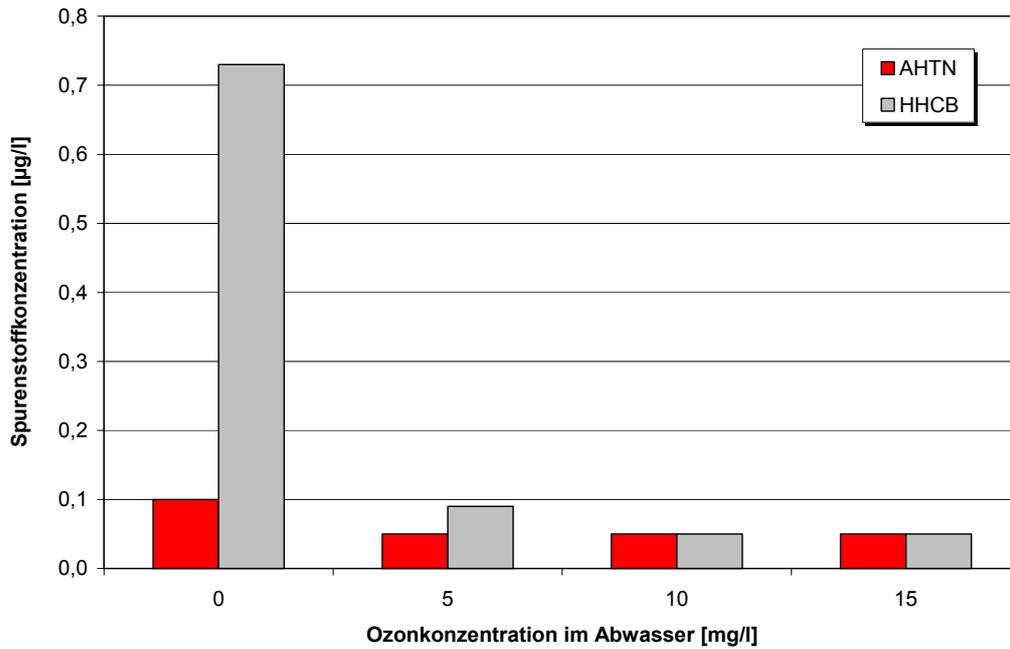


Abbildung 9 – Elimination synthetischer Moschusverbindungen [Ter03]

Die Ergebnisse zeigen, dass mit einer Ozondosis von 10 mg/l beide Moschusduftstoffe unter die Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l abgesenkt werden. Dies entspricht im Falle von Tonalid mehr als 50 % Abbau und bei Galaxolid mehr als 93 % Abbau.

Das positive Ergebnis von Ternes wurde in dieser Arbeit bestätigt (siehe Abbildung 10).

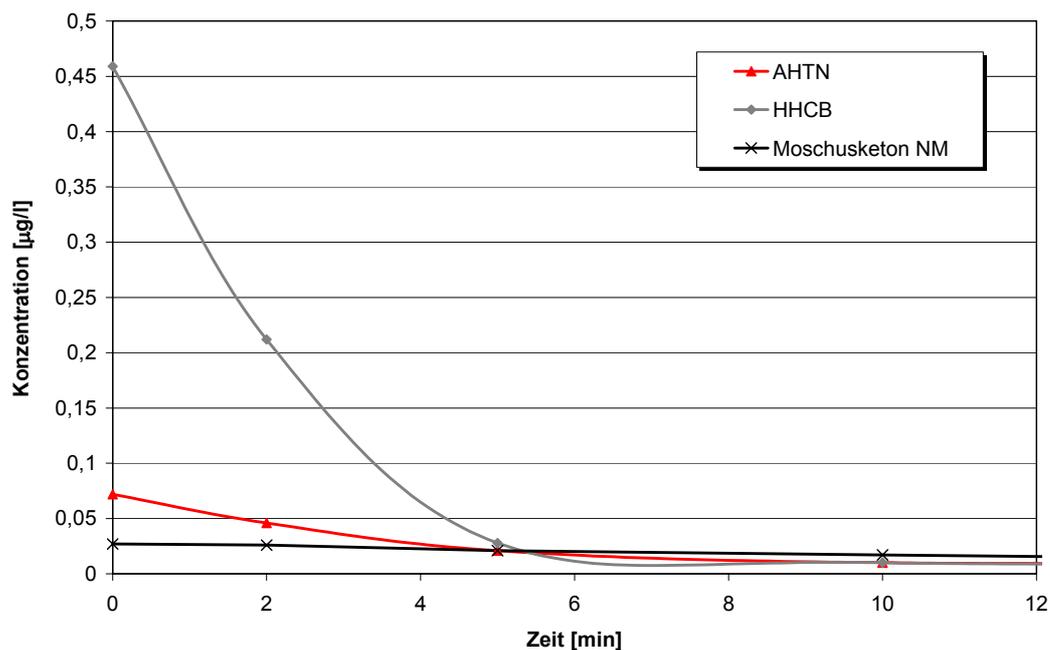


Abbildung 10 – Elimination von Moschusverbindungen während der Ozonung

Die Anfangskonzentrationen liegen für beide Moschusverbindungen in der gleichen Größenordnung wie bei Ternes. Die Bestimmungsgrenze ist allerdings mit $0,01 \mu\text{g/l}$ niedriger als in der vergleichenden Arbeit. Daraus resultierend kann für HHCB eine etwas höhere Elimination von $> 97 \%$ als bei Ternes bestimmt werden. Für AHTN liegt der Abbau durch Ozon bei etwa $> 86 \%$. Hierfür ist eine Behandlungsdauer von etwa 6 Minuten erforderlich. Zur Interpretation der Ergebnisse von Ternes sind keine Abbaukurven, sondern nur die Behandlungszeit von 18 Minuten publiziert worden; Abwasserparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Neben den zwei häufiger eingesetzten Moschusverbindungen wird auch Moschusketon (Nitromoschusverbindung) im Abwasser detektiert. Hierfür kann eine Reduktion bis unterhalb der Bestimmungsgrenze ($0,01 \mu\text{g/L}$) erst nach einer Behandlungsdauer von 20 Minuten festgestellt werden. Eine Geschwindigkeitskonstante liegt für diesen Stoff noch nicht vor. Als Nitroverbindung sollte die Geschwindigkeitskonstante jedoch niedrig sein.

Triclosan ist ein Desinfektionsmittel und findet sich in „personal care“ Produkten. Triclosan ist ein chlorhaltiges Phenol von überaus geringer Löslichkeit in Wasser. Als verhältnismäßig saures Phenol sollte Triclosan ($pK_a = 7.9$) sehr rasch mit Ozon reagieren ($k > 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei pH 7).

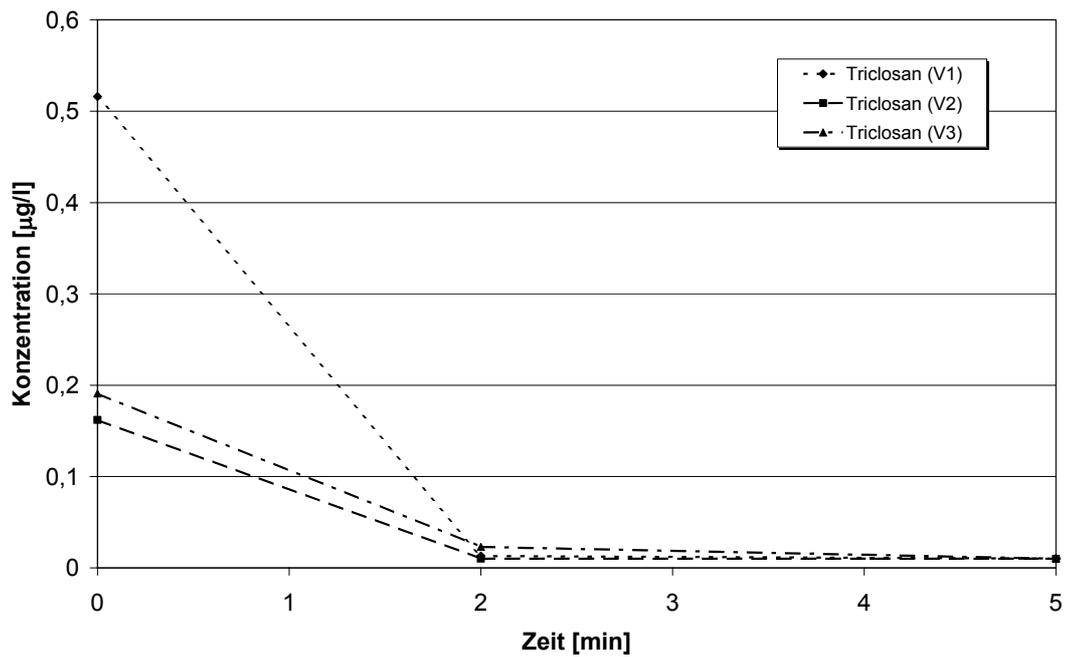


Abbildung 11 – Abbau von Triclosan im Abwasser

In Abbildung 11 ist das Abbauverhalten von Triclosan im Düsseldorfer Abwasser dargestellt. Nach 5 Minuten Ozonung war Triclosan schon nicht mehr oberhalb der BG nachweisbar ($< 0,01 \mu\text{g/L}$) was mit der oben abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante in guter Übereinstimmung ist.

9. Ozonung von Industriechemikalien

Als Phenol sollte Bisphenol A mit Ozon überaus rasch reagieren [Hub03] in Übereinstimmung mit veröffentlichten Daten (Tabelle 7).

Tabelle 7 – Reaktionskonstanten von Bisphenol-A

Substanz	[Hub03]	[Lee03]	
	k_{O_3} (Tendenzwert) pH = 7, T = 20 °C	k_{O_3} pH = 7, T = 20 °C	k_{O_3} pH = 12, T = 20 °C
Bisphenol A	$1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Diese Geschwindigkeitskonstante lässt ein gutes Eliminationsverhalten durch Ozon erwarten.

In Abbildung 12 ist der Abbau von Bisphenol A durch Ozon im Abwasser dargestellt. Nach 2 Minuten Ozonung waren schon 90 % eliminiert. Nach 5 Minuten Ozonung hat die Konzentration von 0,75 µg/l auf 0,062 µg/l abgenommen. Daraus ergibt sich ein Abbau von 92 %. Dieser Wert stimmt mit der Literatur gut überein. Hier wurde ein Abbau von bis zu 99 % ermittelt [Nak02, Yos01]. Die erzielten Ergebnisse inkl. der Versuchsparameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

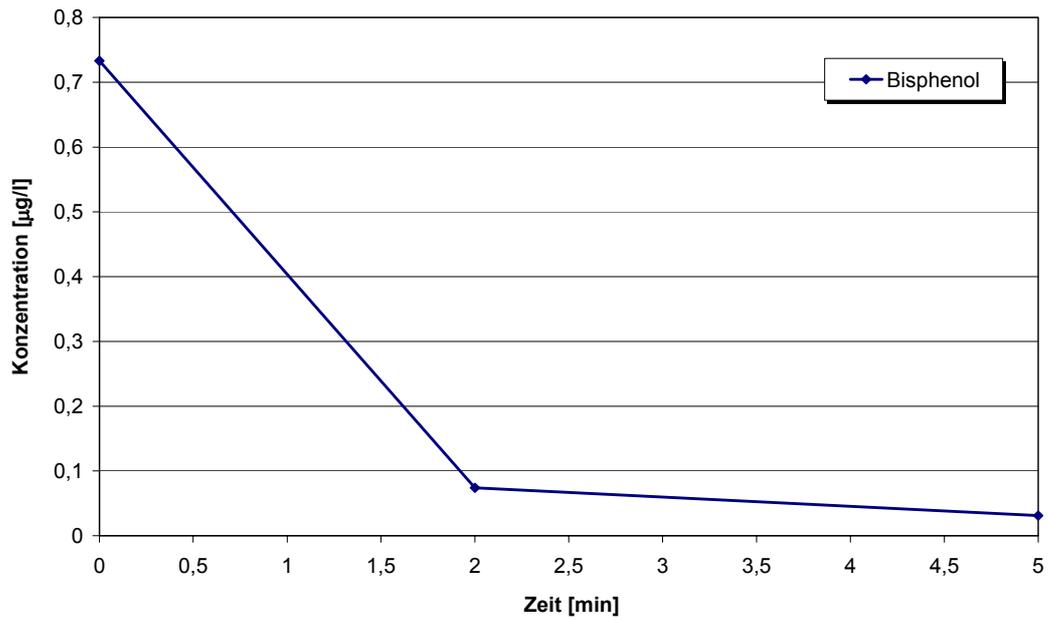


Abbildung 12 – Abbau von Bisphenol A durch Ozon (diese Arbeit)

Tabelle 8 – Elimination von Bisphenol A in Abwasser (Literaturdaten)

Quelle	Nak02	Nak02	Yos01
pH	7,9	7,9	k.A.
Ozon	3 g/min	5 g/min	5,7 mg/l
T [°C]	20,0	20,0	k.A.
c_0 [mg/l]	0,0019	0,0019	0,0005
Zeit [min]	10	10	10
Abbau [%]	99,0	99,0	98,1

Eine Abschätzung der Reaktionskonstante von Nonylphenol ergab einen Wert von $k(\text{O}_3) = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Hub03].

Die zahlreichen Ergebnisse zur Ozonung von Nonylphenol im Abwasser sind in Tabelle 9 zusammengefasst, um diese mit denen der vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Tabelle 9 – Elimination von Nonylphenol in Abwasser

Quelle	Nak02 (1)	Nak02 (2)	Nak02 (3)	Yos01 (1)	diese Arbeit
pH	7,9	7,9	7,9	k.A.	7
Ozon	1 g/min	3 g/min	5 g/min	5,7 mg/l	5 mg/l
T [°C]	20	20	20	k.A.	21
c_0 [mg/l]	0,011	0,011	0,011	0,0005	0,000081
Zeit [min]	10	10	10	10	10
Abbau [%]	55,0	90,0	96,0	82,8	> 88,0

Besondere Beachtung verdienen hier die Ergebnisse von Yoshida et al. [Yos01]. In dieser Publikation wird über die Elimination von Bisphenol und Nonylphenol unter möglichst natürlichen Bedingungen in einer Kläranlage im Anschluss an eine Sedimentationsstufe berichtet und eine Abbaurate von > 82,8 % für Nonylphenol erzielt [Yos01]. Die Autoren liefern nur unzureichende Hintergrundinformationen über Versuchsp Parameter wie CSB, pH-Wert etc..

Octylphenol ist in den untersuchten Abwasserproben kaum über der Bestimmungsgrenze liegend zu finden (Ausgangskonzentrationen 0,012 bis 0,023 µg/l). Daher können derzeit keine aussagefähigen Abbauwerte zur Ozonung des Analyten angegeben werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass Octylphenol als Phenol sehr gut durch Ozon abbaubar ist [Von04].

10. Ozonung von Organophosphaten

Nicht zuletzt aus den Ergebnissen der Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen [Fah03] ist ersichtlich geworden, dass aus der Gruppe der Organophosphate besonders die chlorierten zu den Stoffen zählen, die in der herkömmlichen kommunalen Kläranlage sehr gering oder gar nicht abgebaut werden.

Im folgenden wurden in diesem Zusammenhang der Abbau der beiden Analyten Tri-n-butylphosphat (TnBP) und Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) während der Ozonung untersucht.

Für diese Verbindungen sind bislang keine Informationen publiziert worden: Es sind weder Reaktionskinetiken bekannt noch werden diese Verbindungen im Abwasser mit Ozon oxidiert. Daher werden hierzu in unserer Arbeitsgruppe (Prof. Golloch / Uni Duisburg-Essen) ergänzende Klarwasserversuche zur Bestimmung der Abbaukinetik durchgeführt.

Der Abbau einer ozongesättigten wässrigen Lösung von Tri-n-butylphosphat ist in Abbildung 13 dargestellt.

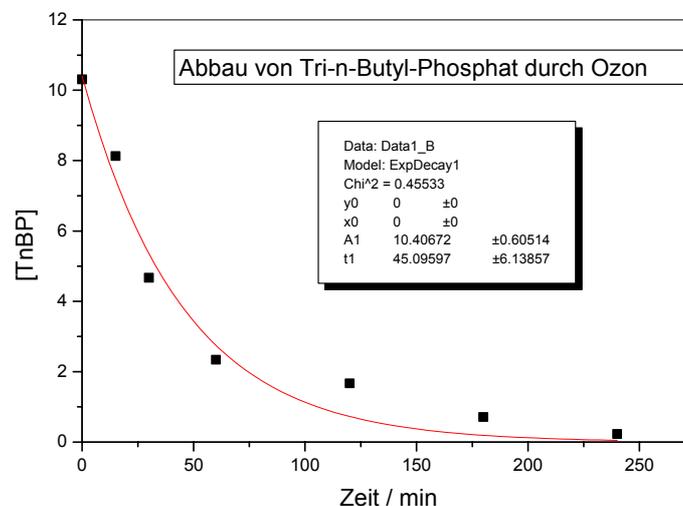


Abbildung 13 – Abbau von Tri-n-butylphosphat. Die Ausgleichskurve wird auf der Basis einer Abbaukinetik nach erster Ordnung berechnet.

Aus Abbildung 13 kann entnommen werden, dass die Halbwertszeit der Eliminierung bei etwa 30 min liegt.

Aus diesen Daten folgt eine Geschwindigkeitskonstante von $1,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser niedrige Wert lässt erwarten, dass Tri-n-butylphosphat im Abwasser nicht nennenswert abgebaut werden sollte.

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit realem Abwasser sind in Abbildung 14 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass vor allem Tri-n-butylphosphat eliminiert wurde. Das steht im Widerspruch zu der oben bestimmten geringen Geschwindigkeitskonstante. Wir befürchten, dass es sich hierbei um einen noch nicht aufgeklärten Artefakt handeln muss. In weiteren Untersuchungen muss diesem unerwarteten Befund nachgegangen werden.

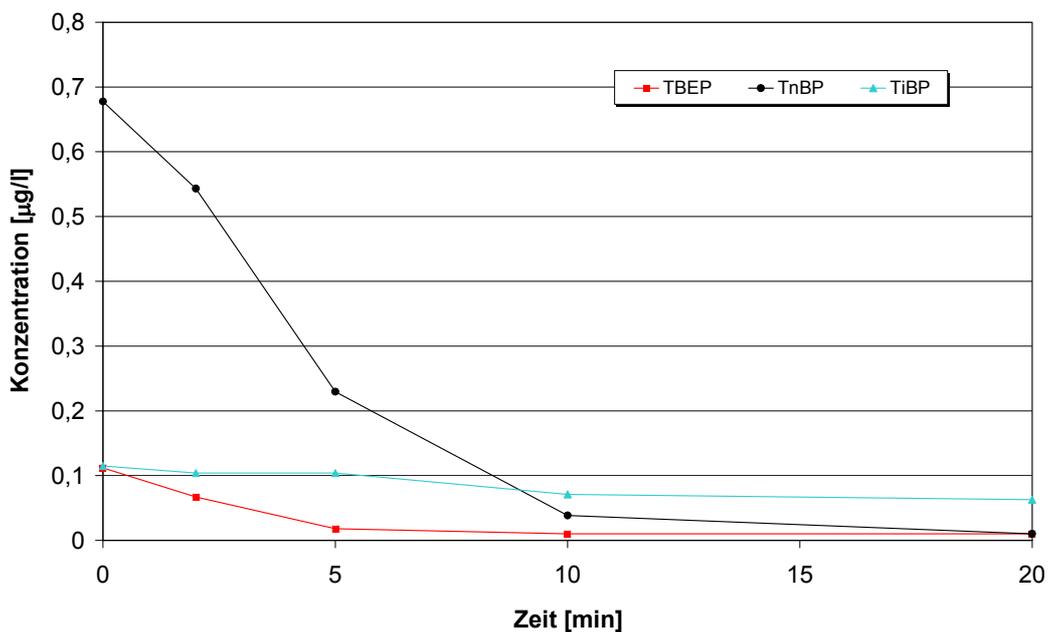


Abbildung 14 – Elimination von Organophosphaten

Tris(2-chlorisopropyl)phosphat besitzt keine funktionelle Gruppe, die auf eine hohe Ozonreaktivität hinweisen würde. Es liegen noch keine Geschwindigkeitskonstanten für diese Verbindung vor. Die Kinetikversuche in der Duisburger Laboranlage zeigten keinen nennenswerten Abbau dieser Verbindung im Klarwasser. Wegen relativ großer Schwankungen in den Werten konnte bisher keine Abbaukinetik bestimmt werden.

Auch die Abbauprobungen im Abwasser deuten auf keinen großen Abbau dieser und weitere chlorierter Organophosphate hin. Wie bei den Kinetikmessungen in der Duisburger Laboranlage erschweren auch hier Schwankungen in den Werten die Aussage zum Abbauverhalten.

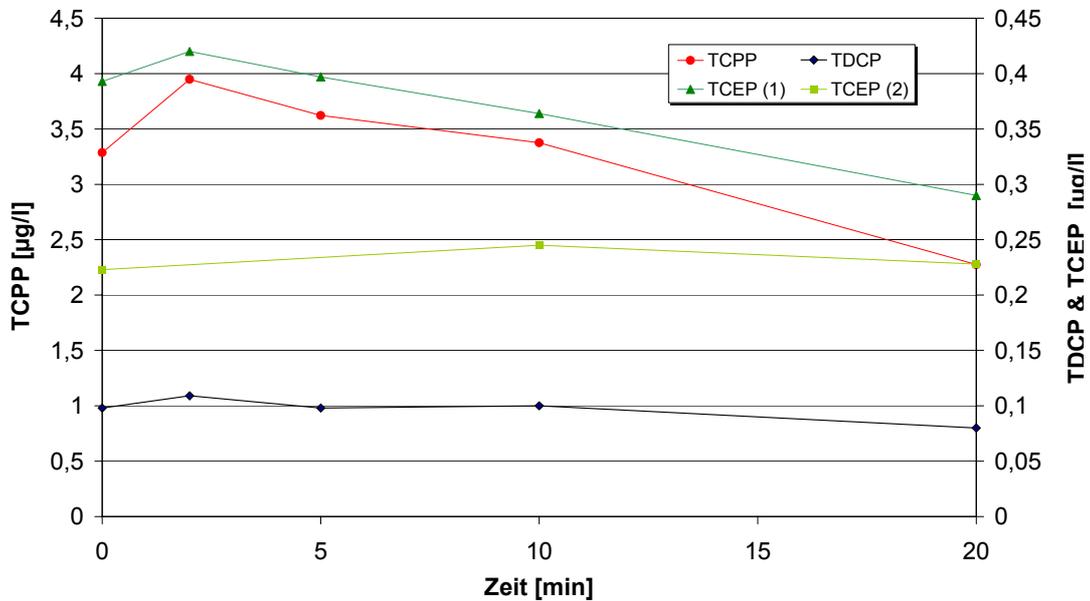


Abbildung 14 – Elimination von chlorierten Organophosphaten

Die Versuche mit realem Abwasser sollten hinsichtlich eines Abbaus mit Ozon wiederholt werden, um diese endgültig absichern zu können. Bislang wurde ein Abbau von 30 % nach einer Ozonung von 20 Minuten für TCPP ermittelt. Hingegen wurde für TDCP nach 20 Minuten noch kein Abbau beobachtet. Auch hier müssen diese Unklarheiten in weiteren Experimenten geklärt werden, da aus reaktionskinetischen Überlegungen ein Abbau nicht zu erwarten ist.

11. Ozonung von Zinnorganischen Verbindungen

Zur Durchführung der Kinetik-Messungen wurde Bis-tributylzinnoxid in tertiärem Butanol, welches nur überaus langsam mit Ozon reagiert ($k = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), gelöst und in geringen Mengen zu ozongesättigtem Wasser gegeben; die Ozonkonzentration wurde durch einen geringen Ozonstrom aufrecht erhalten. In geeigneten Zeitabständen wurden Proben entnommen, das Restozon durch Thiosulfat vernichtet und der Tributylzinngehalt nach DIN 38407-13 bestimmt. In dieser Methode werden die zinnorganischen Verbindungen durch Ethylierung mit Tetraethylborat in hexanextrahierbare und gaschromatographierbare Verbindungen überführt. Dieses geschah in zwei verschiedenen Versuchsreihen, wobei eine von einem zertifizierten Labor (GALAB Laboratories, Geesthacht) untersucht wurde, da in unserer Arbeitsgruppe bzgl. der angestrebten Messgenauigkeit nur wenig Erfahrung mit Zinnorganika vorlagen. Die Daten sind in Abbildung 17 dargestellt. Die beiden Datensätze stimmen gut überein, und aus der Geraden in Abbildung 16 und einer Ozonkonzentration von $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Unter diesen Bedingungen beträgt die Halbwertszeit des Tributylzinns $\sim 10 \text{ min}$.

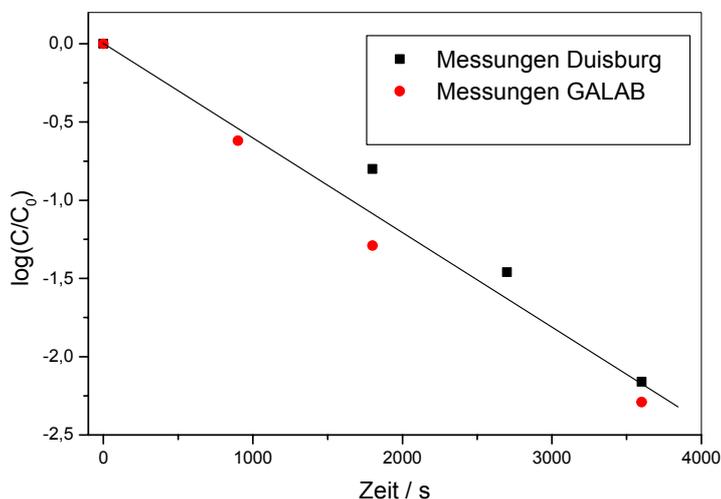
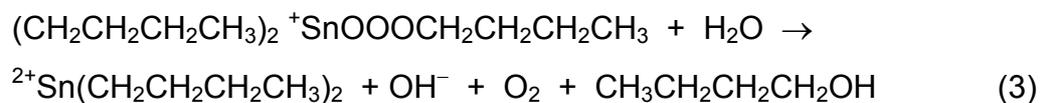
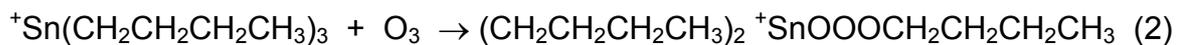


Abbildung 16 – Abbau von Tributylzinn

In der Literatur wird über die Ozonolyse von Tributylzinn in Tetrachlorkohlenstoff berichtet [Tau93]. Dieses erlaubte den Einfluss des Gegenions einzugrenzen, da in diesem Lösungsmittel, die Zinnverbindungen als Ionenpaare vorliegen. Der Einfluss des Gegenions ist erheblich, was für einen wesentlichen Beitrag des

Zinns oder des direkt benachbarten Kohlenstoffs spricht. Auch ist die Geschwindigkeitskonstante mit $4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu hoch, als dass es sich um einen einfachen Einschub in eine sekundäre C–H Bindung handeln könnte. Selbst Ethanol, dessen α -CH Bindung durch die benachbarte OH-Gruppe aktiviert ist, ermöglicht nur eine Geschwindigkeitskonstante von $0.37 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Unsere qualitative Analyse ergibt, dass Tributylzinn durch Ozon zu Dibutylzinn abgebaut wird; wir vermuten deshalb, dass es sich hier um eine Einschubreaktion in die Sn–C Bindung handeln könnte [Reaktionen (2) und (3)].



Die Bildung und der Abbau von Dibutylzinn ist in beiden Experimentreihen zu beobachten. Die Dibutylzinnesdaten, die von GALAB Laboratories ermittelt werden, sind in Abbildung 17 dargestellt. Diese Proben enthalten neben Tributylzinn auch Dibutylzinn und Monobutylzinn in der zu ozonierenden Lösung, sodass hier sowohl die Dibutylzinnebildung aus Tributylzinn als auch der nachfolgende Abbau des Dibutylzinns erkennbar wird.

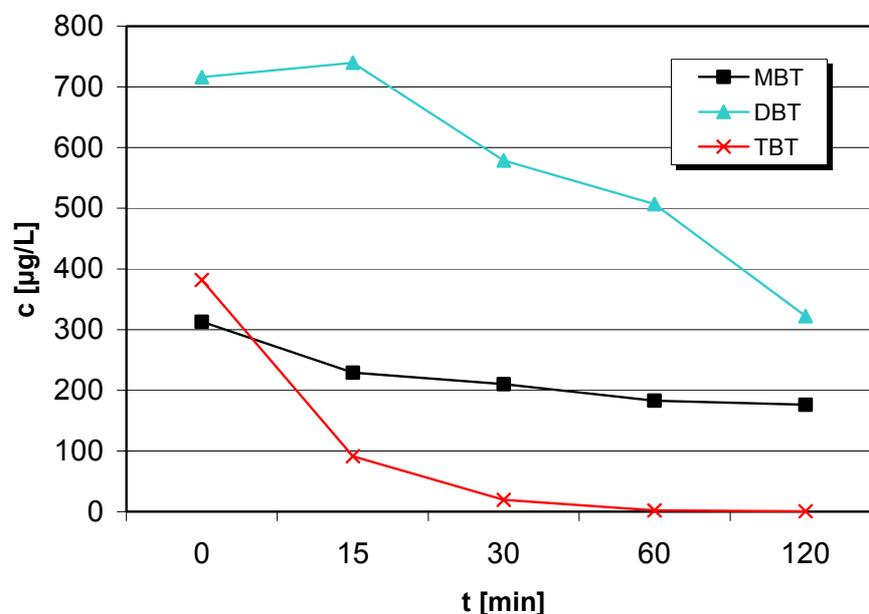


Abbildung 17 – Ozonung einer wässriger Lösung von Monobutylzinn (MBT), Dibutylzinn (DBT) und Tributylzinn (TBT)

Aus den Daten in Abbildung 17 ist zu entnehmen, dass Dibutylzinn mit Ozon langsamer reagiert als Tributylzinn. Der Abbau des Dibutylzinns wurde deshalb separat untersucht. Die Daten sind in Abbildung 19 dargestellt.

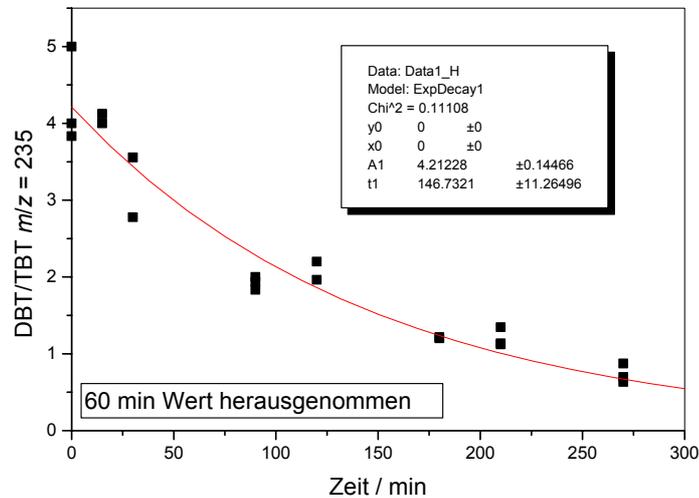


Abbildung 18 – Ozonung einer wässrigen Lösung von Dibutylzinn - Kinetik des Abbaus

Aus Abbildung 18 ist abzulesen, dass der Dibutylzinnabbau etwa fünfmal langsamer als der des Tributylzinns erfolgt. Das dabei entstehende Monobutylzinn wird nochmals langsamer abgebaut. Dieses ist auch theoretisch zu verstehen, da Ozon ein elektrophiles Reagenz ist und die Elektronendichte in der Nähe des Zinns in der Reihenfolge Tributylzinn > Dibutylzinn > Monobutylzinn abnimmt. Das heißt, die Halbwertszeiten der Eliminierung nehmen entsprechend

$$\tau_{1/2}^{\text{TBT}} < \tau_{1/2}^{\text{DBT}} < \tau_{1/2}^{\text{MBT}} \text{ ZU.}$$

12 Ozonung von DEHP

In den durchgeführten Untersuchungen ließ sich aus den Konzentrationen keine Aussage zum Verhalten von DEHP bei der Ozonisierung ermitteln. Dieser Effekt ist jedoch vermutlich auf die analytische Schwierigkeiten bei der Bestimmung von geringen DEHP-Konzentrationen zurückzuführen, da wegen der ubiquitären Verteilung von DEHP von einer Beeinflussung der Analytik durch Blindwerte auszugehen ist. Um das Verhalten von DEHP bei der Ozonisierung sicher beurteilen zu können, sind daher im Teil 2b dieses Vorhaben begleitende Reinwasserversuche mit höheren Ausgangskonzentrationen vorgesehen, um den Einfluss von Blindwerten auszuschließen.

13. Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf

Die Technikumsversuche haben gezeigt, dass ein Großteil der untersuchten Spurenschadstoffe mit Ozon zu eliminieren sind.

Für alle untersuchten und oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbaren Pharmaka ließ sich mittels Ozon eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L ermitteln nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten. Die einzelnen Ergebnisse stimmen gut mit den vorliegenden Versuchen von Ternes et. al überein. Über den Abbau von Atenolol und Bisoprolol lässt sich jedoch zum jetzigen Zeitpunkt keine gesicherte Aussage treffen. Es liegen weder Vergleichsmessungen anderer Autoren vor, noch wurde eine Abbaukinetik experimentell ermittelt oder abgeschätzt. Weitere Untersuchungen sollen hier Aufklärung bringen.

Die beiden synthetischen Moschusverbindungen Tonalid und Galaxolid werden mit Ozon bis unter die Bestimmungsgrenze abgebaut. Die Elimination liegt für Galaxolid bei mind. 97 % für Tonalid bei mind. 86 %. Diese Ergebnisse bestätigen die von Ternes berichteten Befunde. Die Abbaukinetiken dieser beiden Stoffe wurden bisher nur geschätzt und sollten in weiteren Untersuchungen experimentell gesichert werden.

Für Triclosan wurde ein Abbau von mind. 95 % ermittelt. Unabhängig von der Ausgangskonzentration wurde es nach 2 min Ozonung bis zur BG abgebaut. Reaktionskinetische Parameter fehlen derzeit noch und sollten bestimmt werden.

Für die Industriechemikalien Bisphenol und Nonylphenol liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, die mit dieser Arbeit verglichen wurden. In dieser Arbeit wurde für Bisphenol A ein 92 %-iger Abbau ermittelt.

Für die Organophosphate sind aus der Literatur keine Daten bekannt. Deshalb wurden an der Duisburger Laboranlage Kinetikmessungen durchgeführt um das reaktive Verhalten dieser Stoffe mit Ozon zu bestimmen. Die Versuche ergeben für Tri-n-butylphosphat eine Geschwindigkeitskonstante von $1,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert lässt auf ein langsames Reagieren mit Ozon schließen. Das im realen Abwasser ermittelte Abbauverhalten (> 98 %) ist somit nicht zu verstehen. Die Diskrepanz muss noch aufgeklärt werden.

Für die restlichen Organophosphate liegen noch keine Geschwindigkeitskonstanten vor. Die Abbauprobe im realen Abwasser ließen auf eine Teileliminierung durch Ozon schließen. Auch hier müssen weitere Versuche folgen um diese Befunde zu substantiieren.

Grundsätzlich lassen sich die zinnorganischen Verbindungen durch Ozon eliminieren. Tributylzinn reagiert dabei zu Dibutylzinn (und weiteren Verbindungen?) und dieses wiederum baut sich zu Monobutylzinn ab. Die Halbwertszeit für Tributylzinn liegt bei etwa 8 Minuten. Dibutylzinn und Monobutylzinn reagieren wesentlich langsamer. Die Versuche wurden bislang nur in VE-Wasser durchgeführt. In den entnommenen Abwasserproben wurde kein Tributylzinn oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Das Abbauverhalten im realen Abwasser muss daher in weiteren Untersuchungen studiert werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Behandlung von gereinigtem Abwasser mit Ozon nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen ein geeignetes Verfahren zur Elimination der meisten organischen Spurenstoffe (ausgenommen Organophosphate) darstellen könnte. Ergänzende Untersuchungen zur Absicherung dieser Ergebnisse im Labor und im halbertechnischen Maßstab sowie die Betrachtung weiterer organischer Spurenstoffe sind jedoch unbedingt empfehlenswert. Darüber hinaus sollte, um einen möglichen großtechnischen Einsatz gesichert beurteilen zu können, eine Risikobetrachtung des Verfahrens bezüglich negativer Nebeneffekte und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erfolgen.

13. Literatur

- [And02] *Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity*, **R. Andreozzi, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio**, *Water Research*, 36, 1869-2877, 2002
- [And03] *Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: A kinetic study*, **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Radovnikovic**, *Journal of Hazardous Materials*, B103, 233-246, 2003
- [And03a] *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system*, **R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna**, *Water Research*, 37, 993-1004, 2003
- [Bla03] *Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse*, Bund/Länderausschuss für Chemikalien (BLAC), Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg
- [Fah03] *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen*, **Fahlenkamp et. al**, NRW Abschlussbericht, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, 2003
- [Hoi83b] *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II, Dissociating organic compounds*, **J. Hoigne, H. Bader**, *Water Research*, 17, 185-194, 1983
- [Hub03] *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes*, **M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park, U. von Gunten**, *Environmental Science and Technology*, 37, 1016-1024, 2003
- [Hub04] *Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17- α -ethinylestradiol*, **M.M. Huber, T.A. Ternes, U. von Gunten**, *Environmental Science Technology*, 38, 5177-5186, 2004
- [Lee03] *Ozonation characteristics of bisphenol A in water*, **J. Lee, H. Park, J Yoon**, *Environmental Technology*, 24, 241-248, 2003
- [Len03] *Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes*, **K. Lenz, V. Beck, M. Fuerhacker**, *Proceedings of Ecohazard 2003 Conference*. H.F. Schröder (Ed.), 5/1-5/7, Aachen, 2003

- [Mel04] *Möglichkeiten der Membrantechnik bei der Elimination endokrin wirksamer Substanzen*, **T. Melin**, Vortrag auf dem WWI Kooperationsforum Innovation, „Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser“, Mülheim, 2004
- [Muñ00a] *Determination of fast ozone reaction by competition kinetics*, **F. Muñoz, C. von Sonntag**, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2, 661-664, 2000
- [Muñ00b] *The reaction of ozone with tertiary amines including the complex agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution*, **F. Muñoz, C. von Sonntag**, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2, 2029-2033, 2000
- [Muñ01] *Singlet dioxygen formation in ozone reactions in aqueous solution*, **F. Muñoz, E. Mvula, S.E. Braslavsky, C. von Sonntag**, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2, 1109-1116, 2001
- [Nak02] *A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes*, **S. Nakagawa, Y. Kenmochi, K. Tutumi, T. Tanaka**, Journal of Chemical Engineering of Japan, 35, 840-847, 2002
- [Pos03] *Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse*, Poseidon Symposium – Presentation of Project Results, Braunschweig, 2003
- [Sal04] *Entfernung von Spurenschadstoffen aus Abwasser mittels Nanofiltration am Beispiel endokrin wirksamer Substanzen*, **F. Salehi, M. Gallenkemper, T. Melin**, Vortrag auf dem Colloquium „Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, Bremen, 2004
- [Tau93] *Liquid phase oxidation of substituted tributyltin compounds with ozone*, **B.I. Taurunin, V. N. Taurina, V.M. Shekunova, G.A. Filimonova**, Russian Journal of General Chemistry (English Translation), 63, 1417-1419, 1993
- [Ter02a] *Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*, **T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B.H. Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N.Z. Seibert**, Environmental Science and Technology, 36, 3855-3863, 2002

- [Ter03] *Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals contrast media and musk fragrances from wastewater?*, **T.A. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser**, Water Research, 37, 1976 – 1982, 2003
- [Urk03a] *Removal of organic micropollutants in surface and groundwater using advanced oxidation technologies*, **A. Urkiaga, L. Barcena, L. de las Fuentes**, CUTEC-Serial Publication, 57, 352-357, 2003
- [Vog04] *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone*, **D. Vogna, R. Marottab, A. Napolitanoa, R. Andreozzi, et al.**, Water Research, 38, 414-422, 2004
- [Von04] *Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen – Chemische Aspekte*, **C. von Sonntag, T. Nöthe, H. Fahlenkamp, A. Golloch, T. Ries, C.B. Hannich**, NRW Abschlussbericht, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, 2004
- [Wun85] *Modelling ozone mass transfer with combined effects of ozone decomposition and reaction with pollutants in a bubble column*, **Wun-Hui Huang, Ching-Yuan Chang, et al.**, Journal of the Chinese. Institute of Chemical. Engineers., 32, 401-410, 2001
- [Yos01] *Decomposition of endocrine disruptors in sewage treatment water by ozonation*, **T. Yoshida, A. Saitoh, T. Tanioka**, Kobelco Technology Review, 24, 45-49, 2001