

Verbleib und Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit behandeltem Kommunalabwasser

vorgelegt von
Diplom Umweltwissenschaftler
Arne Hein

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften –
Institut für Technischen Umweltschutz
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer.nat. Wolfgang Rotard

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Juliane Hollender

Gutachter: Dr.-Ing. Mathias Ernst

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.01.2011

Berlin 2011

D83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Wasserreinhaltung des Instituts für Technischen Umweltschutz der Technischen Universität Berlin und wurde im Rahmen des EU-Projekts „RECLAIM WATER - Water reclamation technologies for safe artificial groundwater recharge“ im Zeitraum Dezember 2005 - Januar 2009 durchgeführt .

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützten und ohne deren Hilfe die Untersuchungen nicht möglich gewesen wären.

In besonderer Weise gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Martin Jekel für die interessante Themenstellung, die Förderung und kontinuierliche Unterstützung der Arbeit und die Begutachtung der Doktorarbeit.

Frau Prof. Dr. Juliane Hollender für ihr Interesse und für die Begutachtung der Doktorarbeit

Herrn Dr. Mathias Ernst für die ergiebigen Diskussionen, die wertvollen Anregungen und die Begutachtung der Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. Thorsten Reemtsma für sein großes Engagement, seine konstruktiven Lösungsvorschläge und Inspirationen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Meinen Arbeitskollegen in der Abteilung Wasserreinhaltung für die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und das sehr angenehme und fruchtbare Arbeitsklima, inklusive fachlichem Austausch und konstruktive Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank für die helfenden Hände im Labor und für ihren persönlichen Einsatz bei zahlreichen Problemen gilt Jutta Jakobs, Elke Profft und ihren Kolleginnen sowie meinen Studenten Manuel Godehardt und Avishag Lavi. Für das Interesse an meiner Arbeit und die stetige Diskussionsbereitschaft danke ich meinen langjährigen Bürokollegen Marlene Würtele und Dr. Daniel Wicke.

Den Berliner Wasserbetrieben für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Herrn Dr. Schulz und Stefan Müller für die lehrreiche Einführung in die TOF-MS-Analytik und die Durchführung der Probenanalysen in Langenau.

Frau Ehrlicher und Frau Rautenberg, Institut für Ökologie der TU-Berlin, für die unkomplizierten CNS-Analysen.

Meinen Institutskollegen Benno Baumgarten für die exzellenten Ratschläge und anregenden Diskussionen, seine immer vorhandene Gesprächsbereitschaft und für die Korrekturarbeit.

Meine Arbeitskollegin Claudia Neubert für ihre kritischen Anregungen und die Korrekturarbeit.

Allen Freunden, die mich über all die Jahre motiviert, unterstützt haben und mir auch bei außeruniversitären Aktivitäten zur Seite standen.

Ein ganz besonderer herzlicher Dank gebührt meinen Eltern für jede nur erdenkliche Hilfe, stetige Unterstützung und ihre großartige Motivation sowie meiner Freundin Yvonne für ihre unendliche Geduld, ihre Aufmunterungen und den starken Rückhalt.

Zusammenfassung

Die direkte Versickerung von Kläranlagenablauf zur künstlichen Grundwasseranreicherung (engl.: soil aquifer treatment – SAT) ist eine natürliche und kostengünstige Aufbereitungstechnologie zur Wasserrückgewinnung. Mit deren Hilfe können Probleme wie Wasserknappheit, die Kontamination von Wasserressourcen durch Spurenstoffe wie Arzneimittel und der hohe Wasserbedarf in der Landwirtschaft gemildert werden. Da die Nachfrage nach aufbereitetem Abwasser vor allem in ariden sowie in bevölkerungsreichen Ländern steigen wird, besteht weiterer Forschungsbedarf für mindestens zwei Fragestellungen: i) Wie kann die Aufenthaltszeit des aufbereiteten Abwassers im Boden bei vergleichbarer Reinigungsleistung verkürzt werden? ii) Wie ist gleichzeitig eine effektive Entfernung von pharmazeutischen Verunreinigungen nachhaltig zu gewährleisten? Voraussetzung für derartige Optimierungen der SAT ist das Wissen über die Vorgänge in der Bodenpassage bei der Infiltration mit Kläranlagenabläufen.

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit war es daher, den Verbleib und das Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika sowie von DOC-Fraktionen bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit Kläranlagenablauf zu charakterisieren. Dazu wurden zur Simulation der Bodeninfiltration im Labor Sandsäulenversuche unter verschiedenen Redox- und Temperaturbedingungen betrieben, Abbauversuche mit verschiedenem Inokuli durchgeführt sowie Felddaten in Pilotanlagen in Israel und China erhoben. Die untersuchten Antibiotika werden bevorzugt im aeroben und anoxischen Redoxmilieu entfernt. Das Temperaturoptimum liegt für die Abnahme der Antibiotika- und DOC-Konzentrationen bei 15 °C. Dabei werden die Antibiotika primär durch Bioabbau und im Fall der Makrolide zusätzlich durch Adsorption entfernt. Die Abbauversuche und auch die Felddaten aus Israel weisen nach, dass eine Verkürzung der Infiltrationszeit auf 1 - 2 Monate realisierbar ist, um einen weitgehenden Abbau zu gewährleisten. Bedingung für eine sichere Anwendung der künstlichen Grundwasseranreicherung ist indes eine ausreichend lange Adaption der Infiltrationszone an das infiltrierte Wasser.

In weiteren Versuchen wurde das Potential der Ozonung als vorgeschaltete Aufbereitungstechnik untersucht. Durch die Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) sind Antibiotika nur noch knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Außerdem werden die Konzentrationen der DOC-Fraktionen gesenkt sowie deren Bioverfügbarkeit erhöht. Die Bildung von potentiell persistenten Transformationsprodukten als mögliche negative Folgen der Ozonung wurde untersucht und der Verbleib dieser Produkte in Abbau- und Sandsäulenversuchen verfolgt. Von den zehn beobachteten Transformationsprodukten konnten zwei noch nach 10 Tagen Aufenthalt im Boden detektiert werden.

Die vorgelegte Arbeit soll dazu beitragen, das Verständnis über die Vorgänge bei der direkten Versickerung von behandeltem Kommunalabwasser zu vertiefen und Optimierungspotentiale zu identifizieren. Durch den Einsatz von Ozon konnte die Leistung der SAT verbessert werden. Es wurde gezeigt, dass diese Kombination eine gleichbleibende Wasserqualität bei steigender Wassernachfrage gewährleisten kann.

Abstract

Soil aquifer treatment (SAT) is a natural and inexpensive water reclamation technology to cope with water shortage, the contamination of water resources by trace organic compounds such as pharmaceuticals and the high demand for water in agriculture. Especially in arid and in populous countries the need for treated wastewater will increase. Consequently, there are at least two questions the research on the field of artificial groundwater recharge with secondary effluent has to concentrate on: i) How can the retention time of treated wastewater in the soil body be shortened by comparable cleaning capacity? ii) How can simultaneously an effective and sustainable removal of pharmaceutical pollution be guaranteed? The knowledge of the processes in soil passage during the infiltration of secondary effluent is an essential precondition for such an improvement of SAT.

For that reason it was the subject of this study to characterize the fate and the behaviour of macrolide and sulfonamide antibiotics and DOC fractions during SAT. For this purpose sand column experiments under varying redox and temperature conditions were performed in the laboratory to stimulate soil infiltration and degradation experiments were conducted with different inoculums. Furthermore field data were collected from pilot projects in Israel and China. The tested antibiotics are preferably removed under aerobic and anoxic redox conditions. In addition, the antibiotics and DOC concentrations decrease best at a temperature of 15° C. As a result the antibiotics are primarily removed by biodegradation and in the case of macrolides also by adsorption. Degradation experiments and field data from Israel demonstrate that a shortening of the infiltration time by 1 - 2 month can be realized to ensure extensive degradation. However, a sufficiently long adaptation time of the infiltration zone to the infiltrated water is a requirement for a safe application of artificial groundwater enrichment.

In further experiments the potential of ozonation as an upstream processing technology was investigated. By the use of pre-ozonation (ozone dosage: 12 mg/L) antibiotics are only slightly detectable above the detection limit. The concentrations of DOC fractions are lowered as well as their bioavailability is increasing. Besides, the formation of potentially persistent transformation products as a possible negative effect of ozonation was investigated and the fate of these products was studied in sand column and degradation experiments. Two in ten observed transformation products are still detectable after 10 days of retention in soil.

The presented study will contribute to the understanding of the processes which occur during direct infiltration of treated municipal wastewater and to identify optimization potentials. By the use of ozone the performance of the SAT could be improved. It has been shown that this combination can ensure a constant water quality with the increasing demand of water.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Danksagung | III |
| Zusammenfassung | I |
| Abstract | II |
| Inhaltsverzeichnis | III |
| Abkürzungsverzeichnis | VI |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Arzneimittel in der Umwelt | 1 |
| 1.1.1 Antibiotika | 4 |
| 1.1.2 Exposition und Abbau in der Umwelt | 6 |
| 1.2 Technische Maßnahmen zur Reduzierung von Organika im Abwasser | 9 |
| 1.2.1 Uferfiltration und künstliche Grundwasserreicherung mit Oberflächenwasser oder Kläranlagenablauf | 10 |
| 1.2.2 Ozonung zur Abwassernachbehandlung | 12 |
| 1.3 Motivation und Ziel der vorliegenden Arbeit | 14 |
| 2 Versuchsaufbau - Methoden | 17 |
| 2.1 Versuche | 17 |
| 2.1.1 Sandsäulen | 17 |
| 2.1.2 Biologischer Abbau | 19 |
| 2.1.3 Ozonung | 21 |
| 2.2 Analytik | 25 |
| 2.2.1 Probenvorbereitung | 25 |
| 2.2.2 HPLC-ESI-MS/MS | 26 |
| 2.2.3 Nano-chip HPLC-Q-TOF | 27 |
| 2.2.4 LC-OCD | 28 |
| 2.2.5 Weitere Analysemethoden | 30 |
| 2.3 Datenauswertung | 30 |
| 3 Verbleib von Organika in der Bodenpassage | 32 |
| 3.1 Sandsäulenversuche | 32 |
| 3.1.1 Standardparameter | 32 |
| 3.1.2 Einfluss unterschiedlicher Redoxbedingungen | 34 |
| 3.1.3 Einfluss unterschiedlicher Temperaturbedingungen | 39 |
| 3.2 Biologische Abbauprobversuche | 47 |
| 3.2.1 Aerob - mit Sand als Inokulum | 47 |
| 3.2.2 Aerob - mit Belebtschlamm | 55 |
| 3.2.3 Anaerob | 63 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.3 | Vergleich Laborversuche mit Feldversuchen in Shafdan (Israel) | 65 |
| 3.3.1 | Antibiotika | 67 |
| 3.3.2 | DOC | 70 |
| 3.4 | Zusammenfassung zur Entfernung von Antibiotika in der Bodenpassage | 72 |
| 4 | Kombination Ozonung + Bodenpassage | 76 |
| 4.1 | Identifizierung von SMX-Ozonungsprodukten | 76 |
| 4.1.1 | Ionenchromatographie- und DOC-Analysen | 76 |
| 4.1.2 | HPLC-ESI-MS/MS | 78 |
| 4.1.3 | LC-Q-TOF-MS | 81 |
| 4.1.4 | LC-OCD | 85 |
| 4.1.5 | Bewertung der Toxizität der SMX-Ozonungsprodukte | 88 |
| 4.1.6 | Fazit zur Identifizierung von SMX-Ozonungsprodukten | 89 |
| 4.2 | Aerober Abbau von SMX-Ozonungsprodukten (KAA-SMX + O ₃) | 91 |
| 4.3 | Einfluss der Vorozonung auf die Entfernung von Antibiotika und von gebildeten Ozonungsprodukten in der Bodenpassage | 93 |
| 4.3.1 | Antibiotika | 93 |
| 4.3.2 | Verhalten der SMX-Ozonungsprodukte bei hoher SMX-Konzentration (KAA-SMX + O ₃ + SAT) | 95 |
| 4.3.3 | Verhalten der SMX-Ozonungsprodukte bei Realkonzentrationen (KAA + O ₃ + SAT) | 96 |
| 4.4 | Einfluss der Vorozonung auf die Entfernung von DOC in der Sandpassage | 97 |
| 4.5 | Vergleich Laborversuche mit Feldversuchen in Peking (Gaobeidian, China) | 99 |
| 4.5.1 | Antibiotika | 100 |
| 4.5.2 | DOC | 102 |
| 4.6 | Zusammenfassung – Kombination Ozonung und SAT | 104 |
| 5 | Fazit und Ausblick | 108 |
| 5.1 | Künstliche Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen | 108 |
| 5.2 | Kombination Ozonung mit künstlicher Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen | 110 |
| 5.3 | Ausblick | 111 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 113 |
| 7 | Abbildungsverzeichnis | 125 |
| 8 | Tabellenverzeichnis | 129 |
| 9 | Anhang | 134 |
| 9.1 | Materialien und Geräte | 134 |
| 9.2 | Probenaufbereitung | 134 |
| 9.3 | Chromatographie und Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS) | 135 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 9.4 | Nano-chip HPLC-Q-TOF | 137 |
| 9.5 | LC-OCD | 138 |
| 9.6 | Ozonanlage | 139 |
| 9.7 | Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 3..... | 141 |
| 9.8 | Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 4..... | 157 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------------|--|
| BfG | Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz |
| BG | Bestimmungsgrenze |
| BP | Biopolymere |
| c | Konzentration |
| C | Kohlenstoff |
| CLA | Clarithromycin |
| c_{org} | organischer Kohlenstoffgehalt |
| d | Tage |
| Da | Dalton |
| DOC | gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: dissolved organic carbon) |
| DT ₅₀ | Halbwertszeit: Abnahme der Substanzkonz. um 50 % |
| ERY, ERY-H ₂ O | Erythromycin, Dehydro-Erythromycin |
| ESI | Elektrospray-Ionisierung |
| F | Fragment |
| FE | Flächeneinheit |
| GW | Grundwasser |
| h | Stunde |
| H | Wasserstoff (elementar) |
| HAM | Humanarzneimittel |
| HAMW | Humanarzneimittelwirkstoff |
| HPLC | Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: high pressure liquid chromatography) |
| HRT | Hydraulische Aufenthaltszeit (engl.: hydraulic retention time) |
| HS | Huminstoffe |
| k. A. | keine Angabe |
| KA | Kläranlage |
| KAA | Kläranlagenablauf |
| K_d | Verteilungskoeffizient zwischen Boden/Belebtschlamm und Wasser |

| | |
|----------|---|
| K_{oc} | Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff im Boden/Belebtschlamm und Wasser |
| K_{ow} | Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient |
| kV | Kilovolt |
| L | Liter |
| LC-OCD | Liquid chromatography – organic carbon detection |
| m | Meter |
| M | Molare Masse [g/mol] |
| MeOH | Methanol |
| Min | Minuten |
| mg | Milligramm |
| mL | Milliliter |
| mmol | Millimol |
| MRM | Multiple Reaction Monitoring |
| MS | Massenspektrometrie |
| MS/MS | Tandem-Massenspektrometrie |
| MW | Mittelwert |
| n.a. | nicht auswertbar |
| n.d. | nicht detektiert |
| nm | Nanometer |
| nL | Nanoliter |
| n.v. | nicht verfügbar |
| NmS | niedermolekulare Säuren |
| NmNs | niedermolekulare Neutralstoffe |
| NO_3 | Nitrat |
| O_2 | Sauerstoff |
| O_3 | Ozon |
| OC | organischer Kohlenstoff (engl.: organic carbon) |
| OW | Oberflächenwasser |
| P | Produkt-Ion |
| q | Beladung in $\mu\text{g/g}$ |
| Q-TOF | Quadrupol-Time of Flight-Massenspektrometer |

| | |
|-------|--|
| PACl | Polyaluminiumchlorid |
| ROX | Roxithromycin |
| RT | Retentionszeit (engl.: retention time) |
| SAT | engl.: soil aquifer treatment |
| SD | Standardabweichung (engl.: standard deviation) |
| SMX | Sulfamethoxazol |
| SMZ | Sulfamethazin |
| SOM | engl.: soil organic matter |
| SPE | Festphasenextraktion (engl.: solid phase extraction) |
| SRT | Belebtschlammaufenthaltszeit (engl.: sludge retention time) |
| STABW | Standardabweichung |
| T | Temperatur |
| t | Tonne |
| TAM | Tierarzneimittel |
| TAMW | Tierarzneimittelwirkstoff |
| TIC | gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff (engl. total inorganic carbon) |
| TMP | Trimethoprim |
| TN | Gesamtstickstoff (engl.: total nitrogen) |
| TS | Trockensubstanz |
| UF | Ultrafiltration |
| V | Volumen |
| WFR | Wiederfindungsrate |
| zzgl. | zuzüglich |
| µL | Mikroliter |
| µm | Mikrometer |

1 Einleitung

1.1 Arzneimittel in der Umwelt

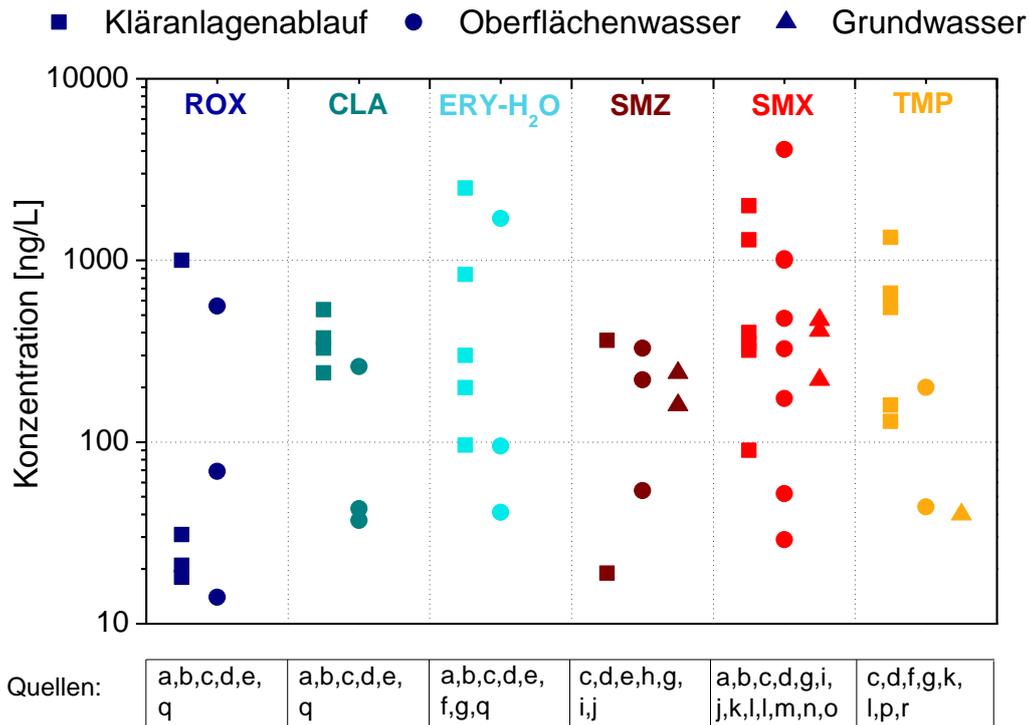
Der Markt für Arzneimittel wächst seit Jahrzehnten und mit ihm die Einträge von pharmakologisch wirksamen Substanzen in die Umwelt. Bezogen auf den globalen Arzneimittelmarkt waren die Wachstumsraten für 2008 zwar erstmalig rückläufig, aber für den Markt der Antibiotika ist das Wachstum mit 1,4 % weiterhin positiv (EEA, 2010). Arzneimittel werden in der Human- und Veterinärmedizin in großen Mengen eingesetzt, aber die Folgen ihrer Verwendung für die Umwelt fand bis Anfang der 1990er Jahre keine Beachtung. Im Jahr 1991 wurde zufällig im Rahmen eines Routinemessprogramms für Herbizide Clofibrinsäure, ein Metabolit von drei Lipidsenkern, im Berliner Trink-, Grund- und Oberflächenwasser nachgewiesen (Stan et al., 1994). Als Folge hat die Thematik der Umweltrelevanz von Arzneimitteln großes öffentliches Interesse und wissenschaftliche Beachtung gefunden. Es folgten zahlreiche Untersuchungen mit dem Ergebnis: Auch andere Arzneimittel sind in der aquatischen Umwelt detektierbar und dies auch in anderen Gewässern in Deutschland und Europa. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass Arzneimittel vereinzelt auftretende Rückstände in der Umwelt sind, vielmehr handelt es sich um ubiquitär auftretende Verunreinigungen. Bis heute wurden in der Umwelt über 150 verschiedene Arzneimittel und außerdem zahlreiche Metabolite detektiert. Die gefundenen Rückstände gehören zu Vertretern vieler pharmazeutischer Gruppen, angefangen bei nichtsteroidalen Antirheumatika (Schmerzmittel, Entzündungshemmer) Antiepileptika (Mittel gegen Krampfleiden), Antihypertonika (blutdrucksenkende Mittel), Antibiotika, Psychopharmaka, über Röntgenkontrastmittel bis hin zu hormonaktiven Wirkstoffen wie natürlichen oder synthetischen Östrogenen (siehe Tabelle 1.1). Seit den ersten Funden in der Umwelt ist das Wissen über potentielle ökotoxische Auswirkungen gewachsen und aktuell wurden auch direkte Auswirkungen von bestimmten Substanzen auf wildlebende Tiere nachgewiesen: das östrogen-ähnliche Ethinylestradiol, enthalten in der Antibabypille, wird für die Feminisierung von männlichen Fischen verantwortlich gemacht und das Verenden von Geiern im asiatischen Raum konnte auf den in Tierarzneimitteln (TAM) verwendeten Entzündungshemmer Diclofenac zurückgeführt werden (Oaks et al., 2004). Generell sind die Auswirkungen auf die Umwelt und auf den Menschen durch den kontinuierlichen und auch steigenden Eintrag dieser Arzneimittel über die aquatische Umwelt und in weitere Ökosysteme noch nicht ausreichend erforscht. Im Falle der Antibiotika bestehen begründete Sorgen, dass in Ökosystembewohnern Resistenzen gegen Antibiotika gebildet werden können (Literak et al., 2007). Dieser Befund stellt ein ernst zu nehmendes Problem für die Gesundheit des Menschen dar. Auch für Kläranlagen werden mögliche Funktionsbeeinträchtigungen aufgrund der bakteriziden Wirkung der Antibiotika diskutiert (Kümmerer, 2001). Die Gefahr, dass Menschen direkt Antibiotika über den Wasserkreislauf aufnehmen ist relativ gering, gilt Trinkwasser doch als das am besten kontrollierte

Lebensmittel in Deutschland (Bundesregierung, 2009). Im Rahmen der Wasseraufbereitung setzen Wasserversorgungsunternehmen Verfahren wie Ozonung und Aktivkohlefiltration ein, um Arzneimittelrückstände aus dem Rohwasser zu eliminieren.

Tabelle 1.1 Arzneimittelreste in der aquatischen Umwelt beispielhaft aufgelistet anhand von Arzneimittelgruppe und bekanntesten Vertretern

| Arzneimittelgruppe | Vertreter | Nachweise in der aquatischen Umwelt | Quelle |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Antiepileptika | Carbamazepin | Oberflächenwasser | Gros et al.(2006) |
| | | Grundwasser | Ternes et al. (2007) |
| Antihypertonika | Metoprolol | Oberflächenwasser | Ternes (1998) |
| | | Uferfiltrat | BLAC (2003) |
| | | Grundwasser | BLAC (2003) |
| Antibiotika | siehe Abbildung 1.1 | | |
| Nichtsteroidale Antirheumatika | Diclofenac | Oberflächenwasser | Ternes (1998) |
| | | Uferfiltrat | Heberer et al. (2004) |
| | | Grundwasser | Sacher et al. (2001) |
| | Ibuprofen | Oberflächenwasser | Ashton et al. (2004) |
| Grundwasser | | Trenholm et al. (2006) | |
| Östrogene | Ethinylestradiol | Oberflächenwasser | Zühlke et al. (2005) |
| | | Grundwasser | Vulliet et al. (2008) |
| Psychopharmaka | Fluoxetin | Oberflächenwasser | Roberts und Bersuder (2006) |
| Röntgenkontrastmittel | Iopromid | Oberflächenwasser | Putschew et al. (2001) |
| | | Uferfiltrat | BLAC (2003) |
| | | Grundwasser | Ternes und Hirsch (2000) |
| Zytostatika | Ifosfamid | Oberflächenwasser | BLAC (2003) |

Bei der Bewertung der Umweltrelevanz von Arzneimitteln sind besonders die Antibiotika hervorzuheben. In Bezug auf deren mögliche Wirkung im Ökosystem (Resistenzen) und ausgehend von den hohen jährlichen Verbrauchsmengen (etwa 500 t) und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass etwa 75 % als wirksame Muttersubstanz wieder ausgeschieden werden, liegt bei dieser Wirkstoffklasse eine besondere Konstellation vor (Kümmerer und Henninger, 2003). Nach Verbrauchsmengen sind die mengenmäßig wichtigsten Antibiotikagruppen bei den Humanarzneimittelwirkstoffen (HAMW) die Penicilline, Sulfonamide und Makrolide sowie bei den Tierarzneimittelwirkstoffen (TAMW) die Tetracykline, Aminoglykoside und Makrolide (Kümmerer und Henninger, 2003; Thiele-Bruhn, 2003).



a) Christian et al. (2003), b) Heberer et al. (2008), c) Hirsch et al. (1998), d) Gobel et al. (2004), e) Miao et al. (2004) f) Karthikeyan and Meyer (2006) g) Managaki et al. (2007), h) Hamscher et al. (2005), i) Lindsey et al. (2001), j) Bafu (2009), k) Batt and Aga (2005), l) Lindberg et al. (2005) m) Halling-Sørensen et al. (1998), n) Sacher et al. (2001), o) Loos et al. (2009), p) Andreozzi et al. (2003) q) McArdell et al. (2003) r) Schüssler et al. (2004)

Abbildung 1.1 Detektierte Konzentrationen der Antibiotika Roxithromycin, Clarithromycin, Dehydro-Erythromycin, Sulfamethazin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim in Klärwerksabläufen, Oberflächengewässern und Grundwässern in Europa, USA und Asien

Aus der Summe der verschiedenen Vertreter wurden die Makrolide Roxithromycin (ROX), Clarithromycin (CLA), Dehydro-Erythromycin (ERY-H₂O) und die Sulfonamide Sulfamethazin (SMZ), Sulfamethoxazol (SMX) sowie das Diaminopyridin Trimethoprim (TMP) aufgrund ihres refraktären Charakters als Untersuchungssubstanzen für diese Arbeit ausgesucht. Diese Antibiotika werden ubiquitär in Klärwerksabläufen und in von Klärwerksabläufen beeinträchtigten Oberflächengewässern nachgewiesen. Entsprechende Befunde sind in Abbildung 1.1 dargestellt und beruhen auf Literaturstudien über gemessene Konzentrationen dieser Antibiotika in Europa, Nordamerika und Asien. Anhand der Klärwerksablaufkonzentrationen ist zu erkennen, dass Makrolide und Sulfonamide in Klärwerken nicht effizient entfernt werden können. Die Entfernungsraten schwanken zwischen 24 % und 69 % (Ternes et al., 2007) und die Ablaufkonzentrationen können sogar im µg/L-Bereich liegen. Damit sind die Konzentrationen im µg/L-Bereich von Makroliden und Sulfonamiden, die in Flüssen und Seen nachgewiesen wurden, zu erklären. Es gibt zudem vereinzelte Nachweise von Sulfamethoxazol und Sulfamethazin im Grundwasser, jedoch bisher nicht von Makroliden.

Auch Vertreter einiger anderer Antibiotikagruppen (siehe Tabelle 1.2) wurden bereits in verschiedenen aquatischen Kompartimenten nachgewiesen. Jedoch liegen deren detektierte Konzentrationen unter denen der ausgewählten Makrolide und Sulfonamide, und diese verhalten sich aufgrund ihrer chemikalischen und physikalischen Eigenschaften weniger refraktär in der aquatischen Umwelt. Diese in Tabelle 1.2 aufgelisteten Antibiotika sollen jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Tabelle 1.2 Max. in der aquatischen Umwelt detektierte Antibiotikakonzentrationen [$\mu\text{g/L}$] der bekanntesten Vertreter anderer Antibiotikagruppen

| Antibiotikagruppe | Vertreter (Verwendung) | Nachweise in der aquatischen Umwelt | Quelle |
|-------------------|---------------------------|---|--------------------------------|
| Penizilline | Amoxicillin (HAMW) | Oberflächenwasser (0,25 $\mu\text{g/L}$) | Kasprzyk-Hordern et al. (2007) |
| | | Grundwasser (0,1 $\mu\text{g/L}$) | BLAC (2003) |
| Quinolone | Ciprofloxacin (HAMW) | Oberflächenwasser (0,36 $\mu\text{g/L}$) | Batt et al. (2006) |
| Tetrazykline | Tetrazyklin (TAMW) | Oberflächenwasser (0,11 $\mu\text{g/L}$) | Kolpin et al. (2002) |

In den folgenden Kapiteln werden die für diese Arbeit ausgewählten sechs Antibiotika näher vorgestellt. Anschließend werden einzelne technische Maßnahmen näher erläutert, die bei der Abwasserwiederverwendung zum Einsatz kommen, um den Eintrag von Arzneimitteln in die Umwelt zu verringern.

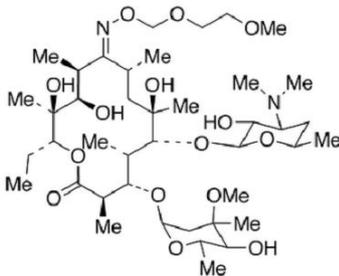
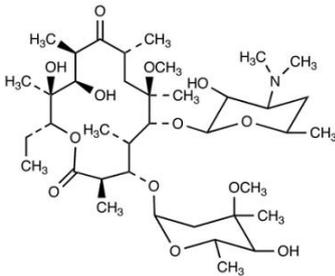
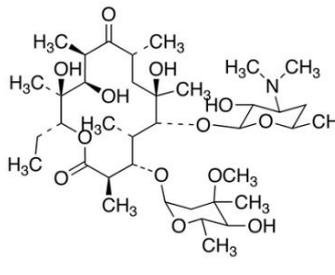
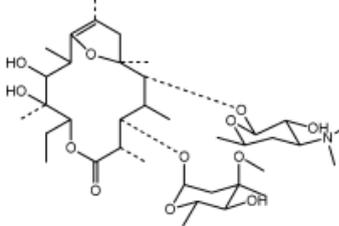
1.1.1 Antibiotika

Der Begriff Antibiotika leitet sich aus den griechischen Wörtern: anti – gegen und biotikus – zum Leben gehörend, ab. Heute umfassen Antibiotika sowohl biosynthetisch gewonnene, antibakteriell wirksame Naturstoffe als auch komplett synthetische Chemotherapeutika mit antibakteriellen Wirkungen.

1.1.1.1 Makrolide

Die Makrolide sind komplex aufgebaute Antibiotika, bestehend aus einem 12-17-gliedrigen Lactonring und Zucker in glykosidischer Bindung (Thieme Chemistry, 2010). Die großen Moleküle ($M > 700 \text{ g/Mol}$) sind lipophil und schwer wasserlöslich. Sie hemmen die Proteinsynthese von Mikroorganismen und werden vor allem gegen grampositive Erreger angewendet.

Tabelle 1.3 Strukturformeln sowie Molekulargewicht der untersuchten Makrolide (McArdell et al., 2003; SciFinder, 2006)

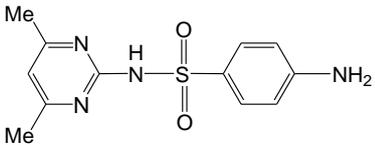
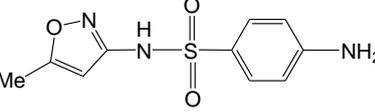
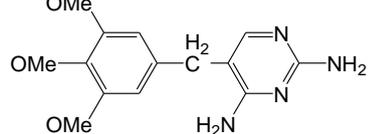
| Name (Verwendung) | Abk. | Formel/ Molekulargewicht | Struktur | Wasserlöslichkeit [mg/L] |
|-----------------------|--------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Roxithromycin (HAMW) | ROX | $C_{41}H_{76}N_2O_{15}$ 837,176 g/Mol |  | 0,0189 (PhysProp, 2010) |
| Clarithromycin (HAMW) | CLA | $C_{38}H_{69}NO_{13}$ 747,95 g/Mol |  | 0,342 (Hylton et al., 2009) |
| Erythromycin (HAMW) | ERY | $C_{37}H_{67}NO_{13}$ 733,93 g/Mol |  | 0,45 – 15 (Kim und Carlson, 2006) |
| Dehydro-Erythromycin | ERY- H ₂ O | $C_{37}H_{65}NO_{12}$ 716 g/Mol |  | |

Die Makrolide Roxithromycin, Clarithromycin und Erythromycin gehören zu den Humanarzneimittelwirkstoffen. Erythromycin wird als Transformationsprodukt Dehydro-Erythromycin nachgewiesen, da es unter sauren Bedingungen (< pH 7) instabil ist. Dabei verliert es ein Wassermolekül und liegt in einer intramolekularen Spiral-Ketal-Form vor (Hirsch et al., 1999; Kurath et al., 1971; Volmer und Hui, 1998). Von Roxithromycin und Clarithromycin sind keine Dehydro-Formen bekannt. In Tabelle 1.3 sind die Strukturen der Makrolide dargestellt, bei der Struktur von Dehydro-Erythromycin handelt es sich um einen Strukturvorschlag von McArdell et al. (2003).

1.1.1.2 Sulfonamide und Trimethoprim

Neben den drei Makroliden wurden weitere drei Antibiotika untersucht: Die Sulfonamide Sulfamethazin und Sulfamethoxazol sowie das Diaminopyrimidin Trimethoprim (siehe Tabelle 1.4). Alle drei Stoffe gehören zu den Folsäure-Antagonisten. Diese verhindern den Aufbau der für die Erreger lebenswichtigen Folsäure an verschiedenen Stellen des Herstellungsweges. SMX wird hauptsächlich als Kombinationsprodukt mit TMP im fixen Verhältnis 5:1 angewendet und ist in Deutschland nur in dieser Form als Fertigarzneimittel („Cotrimoxazol“) erhältlich (Christian et al., 2003). In der Humanmedizin kommt die synergetische Wirkung von SMX und TMP bei der Behandlung von Harn- und Atemwegsinfekten zum Einsatz, aber auch in Kombination mit dem antiviralen Mittel Zidovudine in der AIDS-Therapie (Venugopalan et al., 2009). Cotrimoxazol findet ebenfalls gegen bakterielle Infektionen in der Veterinärmedizin Anwendung. Sulfamethazin ist nur in Tierarzneimitteln als pharmazeutischer Wirkstoff zu finden.

Tabelle 1.4 Strukturformeln sowie Molekulargewicht der untersuchten Sulfonamide und Trimethoprim

| Name (Verwendung) | Abk. | Formel/ Molekulargewicht | Struktur | Wasserlöslichkeit [mg/L] |
|------------------------------|------|---------------------------------------|--|------------------------------|
| Sulfamethazin (TAMW) | SMZ | $C_{12}H_{14}N_4O_2S$ 278,33 g/Mol |  | 1920 (Lai und Hou, 2008) |
| Sulfamethoxazol (HAMW, TAMW) | SMX | $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ 253,28 g/Mol |  | 610 (Hylton et al., 2009) |
| Trimethoprim (HAMW, TAMW) | TMP | $C_{14}H_{18}N_4O_3$ 290,32 g/Mol |  | 400 (Hylton et al., 2009) |

Die Sulfonamide und Trimethoprim haben deutlich geringere Molekulargewichte ($M < 300$ g/Mol) als die Makrolide und sie sind im Wasser besser löslich.

1.1.2 Exposition und Abbau in der Umwelt

Der Expositionspfad für Human- und Tierarzneimittel beginnt beim Verbraucher. Damit genügend intakte Wirkstoffmoleküle an ihren Wirkort gelangen, werden Patienten höhere Dosen verabreicht als für die eigentliche Wirkung notwendig sind. Außerdem werden Arzneimittelwirkstoffe auf Stabilität optimiert. Als Konsequenz werden die Wirkstoffe im Körper in Abhängigkeit von ihrer Pharmakokinetik unvollständig resorbiert und metabolisiert mit der Folge, dass ein Teil der Wirkstoffe bis zu 90 % unverändert ausgeschieden wird (Hirsch et al., 1999). Im Fall der Humanarzneimittel (HAM) gelangen die Wirkstoffe mit dem

Abwasser in die Kläranlagen, in denen sie aufgrund ihrer Stabilität und hydrophilen Eigenschaften nicht komplett zurückgehalten werden können. Kläranlagenablauf-Konzentrationen in Abbildung 1.1 demonstrieren diese unvollständige Entfernung. Mit dem Kläranlagenablauf gelangen die Arzneimittel in die als Vorfluter genutzten Oberflächenwasser und werden von dort in weitere Gewässer verteilt. Die durch Sorption an Partikel gebundenen Rückstände im Belebtschlamm können über die Verwendung des Klärschlammes als Düngemittel in den Boden und somit in die Umwelt gelangen. Bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächenwasser durch Uferfiltration sowie künstliche Grundwasseranreicherung besteht die Gefahr, dass Arzneimittelrückstände auch ins Trinkwasser gelangen. Ein weiterer Eintragspfad ins Abwasser sind falsch über die Toilette entsorgte Arzneimittel. Nach erhobenen Daten des Instituts für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH (2008) werden ~ 16 % der nicht mehr benötigten Tabletten und ~ 43 % der nicht mehr benötigten flüssigen HAM unsachgemäß über die Toilette entsorgt.

Tierarzneimittelwirkstoffe und ihre Metabolite gelangen direkt durch Exkretion oder indirekt, wenn beispielsweise Gülle und Dung nach ihrer Lagerzeit als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden. Von dort ist ein Eintrag ins Grundwasser durch Versickerung sowie ins Oberflächenwasser durch Drainage- oder Oberflächenabflüsse möglich. Veterinärpharmaka kommen aber auch in Aquakulturen zum Einsatz, wo diese direkt in das Oberflächenwasser gelangen und die TAMW im Sediment akkumulieren können. Die jährlich in der Humanmedizin verbrauchten Antibiotika (2/3 des Gesamt-Antibiotikaverbrauchs von ca. 13000 t in der EU inkl. Schweiz) stellen jedoch die Hauptbelastung für die Umwelt dar (FEDESA, 2001).

Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) ist neben Wasserlöslichkeit und Dampfdruck eine der chemisch-physikalischen Parameter, die die Verteilung eines Stoffes in der Umwelt maßgeblich beeinflussen. Je höher dieser Faktor ist, desto eher findet eine Adsorption an organisches Material im Boden statt. In der Tabelle 1.5 wird die Polarität der zu untersuchenden Antibiotika anhand ihres logarithmierten Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) verglichen. Die Makrolide sind mit $\log K_{ow}$ -Werten um 3 deutlich unpolarer als die Sulfonamide sowie TMP und sorbieren stärker an organische Partikel. CLA und ERY können sich potentiell in organischen Phasen anreichern. Generell gilt ein $\log K_{ow} \geq 3$ als Kriterium für Bioakkumulation (European Commission, 2003) und ein $K_{ow} \geq 4,5$ als Screening-Kriterium für potentiell persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) (ECHA, 2008). Der $\log K_{ow}$ der Sulfonamide und von TMP ist mit $\log K_{ow} < 1$ niedriger; diese Stoffe sind wasserlöslicher (siehe Tabelle 1.4) und verbleiben in der Wasserphase.

Zu allen sechs Antibiotika sind in der Literatur Werte zur Adsorption vorhanden (siehe Tabelle 1.5), angegeben als K_d (Verteilungskoeffizient zwischen Boden/Belebtschlamm und Wasser) und als K_{oc} (Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff im Boden/Belebtschlamm und Wasser). Für das in der Veterinärmedizin eingesetzte Antibiotika SMZ sind jedoch nur Adsorptionswerte für Böden zu finden, da dies für TAMW der vorrangige Expositionspfad ist.

Tabelle 1.5 Log K_{ow} , K_d - und K_{oc} -Werte für Boden und Belebtschlamm aus der Literatur für die untersuchten Antibiotika

| | $\log K_{ow}$ | K_d Boden | K_{oc} Boden | K_d Belebtschlamm | K_{oc} Belebtschlamm |
|-----|-------------------------------------|--|--|---|--------------------------------------|
| ROX | 2,4 ^a -2,75 ^b | k. A. | k. A. | 14 – 83 ⁱ | 123 – 1412 ⁱ |
| CLA | 3,16 ^c | k. A. | k. A. | 262 ± 93 ^j | ~ 708 ± 251 |
| ERY | 3,06 ^d | k. A. | k. A. | 165 ^d | ~ 446 |
| SMZ | 0,89 ^a | 3,1 ^f 2,0 ^f | 125 ^f 208 ^f | 0,02 – 0,11 ^k | k. A. |
| SMX | 0,89 ^b | 1,3 – 13,6 ^g 19,6 ± 1,1 ^h | 81 - 453 ^g 311 ± 18 ^h | 6 – 62 ⁱ 256 ± 159 ^j | 115 – 2951 ⁱ 692 ± 430 |
| TMP | 0,91 ^e | k. A. | k. A. | 208 ± 49 ^j | 562 ± 132 |

a) Beausse (2004), b) Ternes and Joss (2006), c) Calamari et al. (2003), d) Jones et al. (2002)
e) Halling-Sorensen et al. (2000) f) Langhammer (1989), g) Holtge and Kreuzig (2007) h) Yu et al. (2009), i) Carballa et al. (2008), j) Gobel et al. (2005), k) Abegglen et al. (2009b) l) berechnet nach Struijs (1996) mit c_{org} von 37%

Wie es die K_{ow} -Werte vermuten lassen, können die Makrolide gut adsorptiv entfernt werden. Entsprechend der Mobilitätseinstufung nach Hollis (1991), die sich auf die Klassifizierung von Stoffen in Böden bezieht, sind diese gemäßigt ($K_{oc} = 75 - 499$) bis geringfügig mobil ($K_{oc} = 500 - 4000$). Das könnte bedeuten, dass die Makrolide auch im Belebtschlamm nicht immobilisiert werden. Kim und Carlson (2007) konnten nachweisen, dass ROX und ERY-H₂O in Flusssedimenten im $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich akkumulieren. Wie der $\log K_{ow}$ es vermuten lässt, sind die Sulfonamide SMZ und SMX im Gegensatz zu den Makroliden als gemäßigt mobil im Boden sowie SMX und das Diaminopyridin TMP als geringfügig mobil in Belebtschlamm zu bewerten. Untersuchungen zur Adsorption von Sulfonamiden ergaben, dass Sulfonamide gut an Böden mit höherem OC-Gehalt (K_{dSMX} : 19,6 ± 1,1 bei $c_{org} = 6,3\%$) sorbieren (Yu et al., 2009). Dabei ist vor allen auch die chemische Zusammensetzung dieser organischen Fraktion im Boden (SOM, engl.: soil organic matter) entscheidend, wie Thiele-Bruhn et al. (2004) für fünf Sulfonamide zeigten. Für die Sorption sind neben dem Gehalt an organischer Substanz im Sediment folgende Faktoren außerdem von Bedeutung: pH-Wert, Sauerstoffgehalt des geochemischen Systems, die Korngrößenverteilung sowie weitere chemische und physikalische Parameter (Mersmann, 2003). Über den Verbleib von Makroliden im Boden und deren vorherrschenden Entfernungsmechanismen ist der Erkenntnisstand insgesamt eher gering und bedarf weiterer Forschung.

Zur biologischen Abbaubarkeit von Antibiotika liegen bereits zahlreiche Studien mit unterschiedlichen und teils widersprüchlichen Resultaten vor: Al-Ahmad et al. (1999) klassifizierten SMX und Alexy et al. (2004) die Substanzen CLA, ERY, SMX und TMP anhand eines closed bottle test nach OECD 301D als nicht leicht abbaubar. Demgegenüber stehen Studien, die zeigen, dass SMX (Drillia et al., 2005) und SMZ (Perez et al., 2005) ab einer Initialkonzentration von 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ im Boden biologisch abbaubar sind. Gerade der Vergleich von Feld- mit Laborversuchen am Beispiel von SMX zeigt schwer zu interpretierende Ergebnisse, da SMX sowohl im aeroben als auch im anaeroben abbaubar ist (Grünheid et al., 2005). Trotzdem ist SMX fast ubiquitär in Klärwerksabläufen und

Oberflächenwasser zu detektieren (siehe Abbildung 1.1). Gute Abbaubarkeit im Boden mit einer Halbwertszeit von 21 Tagen wurde für ERY berichtet (Schlüsener und Bester, 2006). Die Halbwertszeit (DT_{50}) beschreibt die Zeitspanne, in der die Hälfte der Substanz im Medium abgebaut wurde. Auch in Klärschlamm wurden ähnliche Abbauraten mit DT_{50} -Werten von 7 – 17 Tagen für ERY und mit 1,1 – 1,9 Tagen für CLA beobachtet (Wu et al., 2008). Der biologische Abbau wird neben den Faktoren Redoxpotential, pH-Wert, Temperatur oder Nährstoffangebot u.a. durch das Vorhandensein von Co-Substraten beeinflusst: Das Vorhandensein von leicht abbaubaren Kohlenstoffquellen beeinflusst den Abbau von SMX in Belebtschlamm (Drillia et al., 2005). Auch ein möglicher Kommetabolismus mit anderen Wasserinhaltsstoffen beim Abbau von SMX ist nach Baumgarten et al. (2011) nicht auszuschließen. Dies zeigen parallele Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Eine Verbesserung der Abbauleistung konnte bei Sulfonamiden durch Adaption der abbauenden Mikroorganismen nach Re-Dotierung des Belebtschlammes beobachtet werden (Ingerslev und Halling-Sørensen, 2000). Die Studien sind ein Beleg dafür, dass es beim Kenntnisstand zum Abbau und zur Sorption von Makroliden und Sulfonamiden unter natürlichen Bedingungen und verschiedenen Konzentration noch Lücken gibt. Es wird deutlich, dass die ausgewählten Antibiotika das Potential besitzen, sich in der aquatischen Umwelt anzureichern.

1.2 Technische Maßnahmen zur Reduzierung von Organika im Abwasser

Die gefundenen Konzentrationen der Arzneimittel in Klärwerksabläufen sowie im Oberflächen- und Grundwasser zeigen, dass bestimmte Spurenstoffe wie Antibiotika nicht vollständig durch Behandlung des Abwassers in der Kläranlage entfernt werden können (siehe Abbildung 1.1). Um Eintrag von Spurenstoffen und deren Metaboliten (im Stoffwechsel gebildete Transformationsprodukte) aus der Kläranlage in die aquatische Umwelt zu vermindern, wäre der Einsatz von Ozonung bzw. Pulveraktivkohle oder auch Membranfiltrationsverfahren in der Abwasserbehandlung eine Lösung. Aber auch naturnahe und kostengünstige Verfahren wie Uferfiltration mit anschließender Untergrundpassage können als wichtige Barriere bei der natürlichen und künstlichen Grundwasseranreicherung zur Entfernung von Spurenstoffen fungieren. In dieser Arbeit werden nur die technischen Maßnahmen für künstliche Grundwasseranreicherung und Ozonung behandelt. Daher werden diese beiden Verfahren im Folgenden näher erläutert:

1.2.1 Uferfiltration und künstliche Grundwasserreicherung mit Oberflächenwasser oder Kläranlagenablauf

In Gebieten, die reich an Oberflächenwasser (Flüsse, Seen) und geeignetem Untergrund sind, wird vielfach Uferfiltration angewendet, mit dem Ziel möglichst naturnah Rohwasser zur Trinkwassergewinnung herzustellen. Der Uferfiltrationsanteil beträgt in der Slowakei 50 %, in Ungarn 45 %, in den Niederlanden 5 % und in Deutschland 16 % (Hiscock und Grischek, 2002). In Berlin wird sogar 60 % des Trinkwassers aus Uferfiltrat gewonnen (Massmann et al., 2008b). Bei der Uferfiltration entsteht durch Absinken des Grundwasserspiegels unterhalb des Oberflächenwasserspiegels ein Sog, bei dem das Oberflächenwasser aus dem umliegenden Fluss oder See gezogen wird und den darunterliegenden Boden, die Gewässersohle, infiltriert. Das Absinken des Grundwasserspiegels geschieht natürlich oder wird durch Wasserförderung aus Trinkwasserbrunnen, die in Ufernähe installiert sind, induziert. Dabei fungiert der durchflossene Boden bzw. Sand als Filter, in dem Partikel, Kolloide sowie Bakterien und Viren zurückgehalten, gefällt und aufgelöst werden. Im Boden dominiert der biologische Abbau durch Mikroorganismen. Diese befinden sich in den Biofilmen auf den Bodenpartikeln oder im Porenwasser und entfernen bzw. transformieren die Schadstoffe im Boden unter verschiedenen Redoxbedingungen. Nicht zu vernachlässigen sind physikalisch-chemische Prozesse, Faktoren wie Redoxreaktionen, Hydrolyse oder Komplexbildung und Ionenaustausch. Um die Ergiebigkeit der Brunnen und eine ausreichende Reinigungsleistung zu garantieren, ist die Nutzung der Uferfiltration auf sandige und kiesige Grundwasserleiter begrenzt (BMU, 2009; Massmann et al., 2009). Diese Materialien sind ideal, da diese Lockergesteinskörper einen dichten Filter bilden, der Schwebstoffe und grobe Partikel abtrennen kann und trotzdem sehr gute bis mittlere Durchlässigkeit aufweist. Die Zwischenräume zwischen den Körnern dienen gleichzeitig als Lebensraum für Bakterien, Algen und Pilze, die dort Stoffe abbauen.

Die natürlichen, abiotischen und biotischen Reinigungsprozesse in der Infiltrationszone im Boden werden auch für die künstliche Grundwasseranreicherung genutzt. Es ist somit ein natürlicher Reinigungsprozess (Massmann et al., 2004). Mit dem Ziel Oberflächenwasser zur Aufbereitung von Trinkwasser vorzureinigen und um das entnommene Volumen bei der Uferfiltration auszugleichen, wird Oberflächenwasser hauptsächlich in flachen Sandbecken aber auch in bewachsenen Bodenfiltern, in Gräben sowie durch Überstau von Wiesen und Einstau von Waldparzellen versickert (Schmidt, 1980). Durch die Wasserentnahme der umliegenden Brunnen wird, wie bei der Uferfiltration, das Oberflächenwasser in den Boden infiltriert. In Berlin werden auf diese Weise weitere 10 % Rohwasser zur nachfolgenden Trinkwasseraufbereitung vorgereinigt und bereitgestellt.

In ariden Gebieten wird zur künstlichen Grundwasseranreicherung Kläranlagenablauf ohne vorherige Verdünnung mit Oberflächenwasser direkt versickert, im Englischen „soil aquifer treatment = SAT“ genannt. Dabei wird der Kläranlagenablauf mit Hilfe technischer Anlagen direkt in den Boden eingebracht. Anwendung findet diese Variante der

Grundwasseranreicherung in oberflächenwasserarmen Ländern wie Israel. Dort wird bereits seit den frühen 1960er Jahren Kläranlagenablauf in den Boden versickert und dann hauptsächlich zur Bewässerung in der Landwirtschaft genutzt (Avisar et al., 2009). Alle drei beschriebenen Grundwasseranreicherungsmethoden sind in Abbildung 1.2 vergleichend dargestellt.

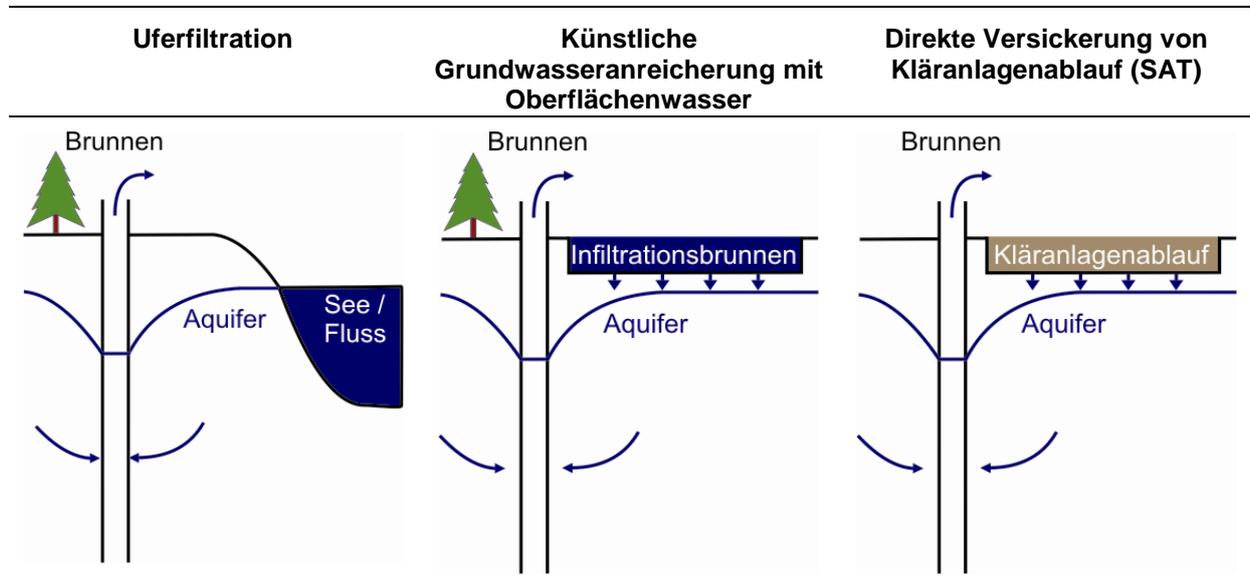


Abbildung 1.2 Vergleichsschema zur Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung mit Oberflächenwasser sowie mit Kläranlagenablauf

Bei der Uferfiltration vollziehen sich die Reinigungsprozesse in zwei Schichten. Die obere Clogging-Schicht besteht meist aus feinkörnigem Material wie Tonen und Schluffen mit teilweise hohen OC-Gehalten von 17 – 23 % (v/v) (Sievers 2001). In diesem Bereich findet die Primärreinigung statt, das heißt intensiver Abbau und effektive Adsorptionsprozesse innerhalb kurzer Aufenthaltszeit (Massmann et al., 2008a). Danach folgt der Grundwasserleiter mit grobkörnigerem Material (Sand, Kies), in der die Abbau- und Adsorptionskapazitäten geringer und die Vermischungsprozesse mit älterem Grundwasser höher sind (Hiscock und Grischek, 2002). Bei der künstlichen Grundwasseranreicherung gibt es keine vergleichsweise effektive Clogging-Schicht. Um die Betriebsdauer der oberen Sandschicht zu erhöhen, kann das Oberflächenwasser beispielsweise vorher durch Sedimentation oder durch Einsatz eines Mikrosiebs von großen Flocken und Grobpartikeln gereinigt werden (Huisman und Olsthoorn, 1983). Bei der direkten Versickerung von Kläranlagenablauf ist ein vorheriger Aufbereitungsschritt ebenso wichtig und kann u.a. mit Flockung aber auch mit Membranverfahren wie Ultrafiltration gehandhabt werden (Huisman und Olsthoorn, 1983; Kloppmann et al., 2008). Da beim direkten Aufgeben des Kläranlagenablaufs in den Boden keine vorherige Verdünnung mit Oberflächenwasser erfolgt, sind die Konzentrationen an DOC, Nährstoffen und chemischen Verbindungen, die infiltriert werden, deutlich höher. Auch die jahreszeitliche Varianz des Oberflächenwassers spielt keine Rolle.

Ist Uferfiltration aufgrund der geologischen Gegebenheiten nicht möglich oder ist eine Ergänzung der natürlichen Reinigung des Bodenfilters notwendig, können technische Abwasserverfahren zum Einsatz kommen. Im Folgenden wird die Ozonung als ein solches Verfahren näher vorgestellt, das zur Optimierung der Reinigungsleistung in Kombinationen mit natürlichen Verfahren oder als alleinige Abwassernachbehandlungsmethode eingesetzt wird.

1.2.2 Ozonung zur Abwassernachbehandlung

Ozonung ist eine etablierte Technologie, die aufgrund der starken Oxidationswirkung bereits vielfach Anwendung in der modernen Wasserbehandlung findet. Ozon wird durch stille elektronische Entladung von Luft oder Sauerstoff hergestellt. Unter Ozonung wird das Zusammenbringen von gasförmigem Ozon mit Wasser sowie das Einbringen eines an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstroms in Wasser verstanden. Dabei werden zwei Reaktionsmechanismen unterschieden: direkt durch Angriff des Ozonmoleküls und indirekt bei Oxidation durch Radikale (z.B.: $\cdot\text{OH}$), die beim Zerfall des Ozons entstehen (DVGW, 2004).

Ozon kann in der Abwasserbehandlung zwei Aufgaben erfüllen: als leistungsstarkes Desinfektionsmittel und als chemisches Oxidationsmittel. Seine Effektivität in der Deaktivierung von pathogenen Keimen und Entfernung von organischen Spurenstoffen wurde bereits in zahlreichen Studien nachgewiesen:

Als Desinfektionsmittel entfernt es effektiv Viren, Bakterien, Dauerstadien von Parasiten und Einzeller. Beim Ozonieren von Kläranlagenablauf konnten bei Ozondosen von $> 10 \text{ mg/L}$ die hygienischen Parameter für gesamtcoliforme und fäkalcoliforme Bakterien, Darmenterokokken um mehrere Log-Stufen, das heißt um mehrere Zehnerpotenzen (Log_{10}), gesenkt werden (Bahr et al., 2007). Der Grenzwert der Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG (2006) für Keime (200 N / 100 ml Enterokokken; 500 N/ 100 ml E.coli) wird bereits ab einer Ozondosis von $0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ erreicht (Bahr et al., 2007).

Bei der Reaktion von Schadstoffen mit Ozon als Oxidationsmittel hängt die Reaktion stark von ihren Reaktionskonstanten mit Ozon (k_{O_3} von SMX: $\sim 2,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und OH-Radikalen ab (Elovitz und von Gunten, 1999; Huber et al., 2003). Es konnte nachgewiesen werden, dass Konzentrationen von Substanzen, mit einer Reaktionskonstante $> 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (z.B. Carbamazepin, Antibiotika), bei Applikation einer Ozondosis von $< 5 \text{ mg/L}$ bis zur Nachweisgrenze gesenkt werden können. Für bestimmte saure Pharmaka (z.B. Diclofenac) und östrogene Stoffe (z.B. Ethinylestradiol) ist bereits eine Ozondosis von 3 mg/L ausreichend. Ferner gibt es refraktäre Stoffe, die auch bei höheren Ozondosen persistent sind, wie u. a. Clofibrinsäure und Röntgenkontrastmittel (Bahr et al., 2007; Hollender et al., 2009; Ternes et al., 2003).

Der direkte Effekt der Ozonung auf den DOC bezüglich Entfernung ist eher gering. Im Durchschnitt wird bei geringen Ozondosen ($< 10 \text{ mg/L}$) der Gehalt an DOC nur um 10 % gesenkt. Dafür steigt die Bioverfügbarkeit des DOC aber mit der Ozondosis an, da der

Oxidationsgrad der Wasserinhaltsstoffe erhöht wird (Bahr et al., 2007). Deswegen ist die Anwendung von Ozon zur Behandlung von Abwasser eine Option für refraktäre organische Stoffe mit geringer Mineralisationsrate, wenn danach eine biologische Nachbehandlung folgt. Umgekehrt hat der DOC-Gehalt des Wassers einen deutlichen Einfluss auf die Ozonreaktion, der sich durch erhöhte Ozonzehrung bemerkbar macht, weil das Ozon mit den organischen Inhaltsstoffen reagiert und so über organische Radikale die Produktion von OH-Radikalen bevorzugt (Schumacher, 2006).

Weitere Vorteile der Ozonung sind die kurze erforderliche Kontaktzeit sowie die schnelle Entfernung von unangenehmem Geruch und Farbe. Dieser Effekt beruht auf der Oxidation von aromatischen Verbindungen, da Ozon selektiv die chromophoren Molekülstrukturen (C - Doppelbindungen) angreift (Wert et al., 2007). Ferner können unerwünschte anorganische Stoffe wie Eisen und Mangan oxidiert und abschließend abfiltriert werden.

Die Anwendung von Ozon bringt auch Nachteile mit sich: Beispielsweise kann in bromidhaltigen Wässern durch Ozonung Bromat gebildet werden, das als kanzerogen eingestuft wird. Bei der Ozonung von Spurenstoffen können Oxidationsprodukte entstehen, die sowohl toxischer und biologisch aktiver sein können als ihre Ausgangsverbindungen: Dieser Effekt wurde bereits für einige pharmazeutische Verbindungen wie Sulfonamide und Tetrazykline in verschiedenen Studien untersucht (Li et al., 2008; Radjenovic et al., 2009b; Yargeau et al., 2008). Aber auch ein Rückgang der Toxizität und generell auch eine Senkung der Ökotoxizität wurde nach der Ozonung von Kläranlagenabläufen beobachtet (Bahr et al., 2007; Katsoyiannis und Samara, 2007). Am Beispiel des Makrolids CLA demonstrierten Lange et al. (2006), dass die antibiotische Funktion inaktiviert wurde, obwohl das Molekül nicht mineralisiert wurde. Eine Inaktivierung der antibiotischen Wirkung kann auch für andere Antibiotika u. a. für die Sulfonamide angenommen werden, denn das Ozon greift die aromatischen Verbindungen, die Aminobindungen und Doppelbindungen an, was zum selektiven Bruch der Moleküle führt (Dodd et al., 2006; Dodd et al., 2009).

Mit der Anwendung von Ozon steigen die Betriebskosten einer Kläranlage, bedingt durch erhöhten Energieverbrauch und Installation einer Ozonungseinheit. Es sind Sicherheitsvorkehrungen notwendig, denn Ozon besitzt als Gas für den tierischen und menschlichen Organismus eine hohe Toxizität und wirkt bereits in relativ niedrigen Konzentrationen in der Lungenperipherie (Werner, 2007). Daher müssen bei den Investitionskosten auch die Kosten für die Sicherheitsmaßnahmen berücksichtigt werden (geschätzte 2% nach Abegglen et al. (2009a)). Beim Einsatz in einer großen Kläranlage wie Ruhleben (Berlin) werden die erwarteten Kosten bei einer Ozondosis von 5 – 7 mg/L mit 1,3 € Cent/m³ veranschlagt (Bahr et al., 2007). Hohe Ozondosen, durch die die Entfernungsraten von Verunreinigungen erhöht werden, lassen proportional auch die Kosten steigen. Jüngste Daten aus Deutschland schätzen die Betriebskosten der Ozonbehandlung mit 2 € Cent/m³ Abwasser für eine Ozondosis von 8 mg/L (EUWID, 2007). Die Ergebnisse eines Pilotversuchs zur Ozonung von gereinigtem Abwasser in der Schweiz gehen von etwa 10 % Mehrkosten für Betrieb und Amortisation aus (Abegglen et al., 2009a).

1.3 Motivation und Ziel der vorliegenden Arbeit

Wasserknappheit, Kontaminationen von Wasserressourcen, steigender Bewässerungsbedarf in der Landwirtschaft sind Auswirkungen wachsender Bevölkerungsdichte besonders in Asien und Afrika, die in den nächsten Jahren zunehmen werden (World Water Assessment Programme, 2009). Als Folge wird die Anwendung von SAT als natürliche und günstige Aufbereitungstechnologie in ariden sowie in bevölkerungsreichen Ländern steigen. Ein gutes Beispiel für aride Gegebenheiten ist Israel, wo Kläranlagenabläufe als billige und zusätzliche Wasserressource erkannt wurden. Laut Angaben des Israelischen Umweltministeriums wurden im Jahre 2000 bereits über 70 % des anfallenden Abwassers aufbereitet und zur Bewässerung in der Landwirtschaft genutzt. Der Anteil dieses Rohwassers am gesamten Wasserumsatz für die Landwirtschaft betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 20 % und soll bis 2020 auf 50 % gesteigert werden (Ministry of Environmental Protection, 2000). Das nationale Wasserver- und entsorgungsunternehmen Mekorot will nach eigenen Angaben den Anteil des Abwassers, das wiedergenutzt werden kann, weiter steigern (Aharoni und Cikurel, 2006). Für dieses Ziel wird auch der Durchsatz der bestehenden SAT-Anlagen erhöht werden müssen.

Auch in Peking ist Wasserknappheit seit vielen Jahren ein Schwerpunktthema. Der Hintergrund: Infolge des immensen Wirtschaftswachstums, durch starke Migrationsprozesse, durch Bevölkerungswachstum, aufgrund der niederschlagsarmen Lage sowie durch den ineffizienten Einsatz in der Landwirtschaft (70 % des Wasser-Gesamtverbrauchs) ist das Grundwasser übernutzt (Li und Wang, 2000). Zwei Drittel des Pekinger Wasserhaushalts werden daraus bezogen. Diese Situation wird verschärft durch die natürlichen Bedingungen: Der Norden Chinas erhält 80 % seines Jahresniederschlages innerhalb von drei Monaten (Li und Wang, 2000). Vorhersagen gehen daher von einem Wasserdefizit von 1,18 – 1,64 Milliarden Kubikmeter Wasser im Jahre 2010 aus (RECLAIM WATER, 2005). In Peking ist daher Abwasserwiederverwendung auch einer der Lösungsansätze, um das Problem der Wasserknappheit zu lindern.

Diese beiden Beispiele sollen verdeutlichen, wie wichtig es ist, die Potentiale und Perspektiven von direkter Versickerung und anschließender Grundwasserförderung genau zu verstehen und zu optimieren. Dabei ergeben sich neue Anwendungsmöglichkeiten für Ozon, dass in Kombination zur künstlichen Grundwasseranreicherung mit Oberflächen- oder mit Abwasser verwendet werden kann. Durch eine Vorozonung des Abwassers erhöht sich die Bioverfügbarkeit der refraktären organischen Wasserinhaltsstoffe, und die Effektivität der Bodenpassage beim biologischen Abbau dieser Fraktionen könnte gesteigert werden. Durch die Ozonung würden bereits Spurenstoffe entfernt werden, die im Boden auf dem Weg ins Grundwasser nicht zurückgehalten werden könnten. Gleichzeitig könnten eventuelle Oxidationsprodukte, die bei der Ozonung entstehen, mit direkter Versickerung durch biologischen Abbau oder Sorption entfernt werden. Die Kombination von Ozonung mit nachgeschalteter Sandfiltration wird in der Praxis bereits angewendet und zeigt verbesserte

Reinigungsleistung in Kläranlagen und deutliche Reduktion der Belastung von Oberflächenwasser mit problematisch organischen Spurenstoffen, beispielsweise Arzneimittel oder Nitrosamine (Abegglen et al., 2009a; Hollender et al., 2009).

Zu folgenden Fragen besteht bei der direkter Versickerung von Kläranlagenablauf und der Kombination mit dem abwassertechnischen Verfahren der Ozonung noch Forschungsbedarf:

- Kann die Aufenthaltszeit des aufbereitenden Wassers im Boden bei vergleichbarer Reinigungsleistung verkürzt werden?
- Wie lang sollte die Aufenthaltszeit im Untergrund mindestens sein, um die Reinigungsleistung der Infiltrationszone nachhaltig zu gewährleisten?
- Welche Auswirkungen hat ein höherer Hintergrund-DOC auf die Mikrobiologie und somit auf die Reinigungsleistung der Untergrundpassage?
- Kann der Einsatz von Ozon allein oder in Kombination mit anderen abwassertechnischen Verfahren, helfen die Aufenthaltszeit zu verkürzen und die Elimination in der Bodenpassage zu optimieren?
- Entstehen durch die Nutzung von Ozon bei der weitergehenden Abwasserbehandlung persistente Transformationsprodukte und in welchem Umfang können diese in Kombination mit anderen abwassertechnischen Verfahren wie nachgeschalteter Sandfiltration eliminiert werden?

Diese Fragestellungen legen den Rahmen und die Schwerpunkte für diese Arbeit fest. Ziel dieser Arbeit ist es, auf der Grundlage eigener Versuche im Labor und durch erhobene Felddaten den Verbleib und das Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika sowie DOC bei der künstlichen Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen zu charakterisieren. Dieses Wissen ist die Grundvoraussetzung, um Optimierungspotentiale der direkten Versickerung von Kläranlagenablauf zur Grundwasserförderung genau zu verstehen und daraus Vorschläge für deren Anwendung im Feld zu erarbeiten.

Dazu werden im ersten Ergebnisteil die Resultate von Sandsäulenversuchen diskutiert, die unter verschiedenen Redox- und Temperaturbedingungen betrieben wurden. Mit Hilfe der Säulenversuche sollen die Entfernung der Antibiotika und des DOC durch Infiltration simuliert und gleichzeitig die Einflussfaktoren näher beleuchtet werden. Parallel wurden biologische Abbauversuche mit verschiedenen Inokuli durchgeführt. Diese sollen über die vorherrschenden Entfernungsprozesse im Boden Aufschluss geben. Zum Abschluss des ersten Ergebnisparts folgt ein Vergleich der Laborversuche mit Felddaten einer Pilotanlage in Shafdan (Israel), wo künstliche Grundwasseranreicherung mit Kläranlagenablauf nach Ultrafiltration im Pilotmaßstab betrieben wird.

Der zweite Ergebnisteil befasst sich mit der Kombination von Ozonung mit direkter Versickerung von Kläranlagenablauf. Wiederum wird dieser Abwasserbehandlungsweg im Labor simuliert, indem Kläranlagenablauf vor Beschickung der Sandsäule ozoniert wird. Mögliche negative Auswirkungen, wie die Entstehung von Transformationsprodukten, werden beleuchtet. Am Beispiel des Sulfonamids SMX soll der Ozonreaktionsmechanismus aufgeklärt und eventuell auftretende Ozonungsprodukte identifiziert werden. Dazu werden

MS/MS- und Q-TOF-MS-Messungen durchgeführt, auf deren Grundlage eine LC-MS/MS Methode etabliert werden soll. Unter Anwendung dieser Methode können Proben von Sandsäulen- und Abbauversuchen mit ozoniertem Kläranlagenablauf analysiert werden, um diese Produkte hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit zu bewerten. Auch für die Behandlungskombination Vorozonung und SAT stehen Daten einer Pilotanlage zur Verfügung. Die Felddaten stammen von einer Pilotanlage aus Peking (China), wo Kläranlagenablauf nach Flockung und Ozonung direkt versickert wird.

Im Vorfeld der Versuche wird eine analytische Methode für Antibiotika inklusive Probenvorbereitung am Fachgebiet Wasserreinigung etabliert und evaluiert.

2 Versuchsaufbau - Methoden

In der gesamten Arbeit werden die Begriffe aerob, anoxisch und anaerob zur Beschreibung des Redoxzustandes nach folgenden Definitionen verwendet: Als aerob wird der Zustand bezeichnet, in dem gelöster Sauerstoff vorhanden ist. Liegt in der wässrigen Umgebung gering gelöster ($< 1 \text{ mg/L}$) und chemisch gebundener Sauerstoff vor (z.B. in Form von Nitrat), so handelt es sich um ein anoxisches Milieu. Bei Abwesenheit von gelöstem und gebundenem Sauerstoff liegt ein anaerober Zustand vor.

2.1 Versuche

2.1.1 Sandsäulen

Fünf Säulen wurden parallel und unter gesättigten Bedingungen im Aufwärtsstrommodus im Labor betrieben. Zwei dieser Säulen arbeiteten unter verschiedenen Redoxbedingungen (aerob und anaerob) und dieses bei Raumtemperatur ($15 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$, abhängig von der Jahreszeit). Zum Einstellen der verschiedenen Redoxzustände wurden unterschiedliche Vorratsgefäße benutzt, die jeweils auf $4 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert waren.

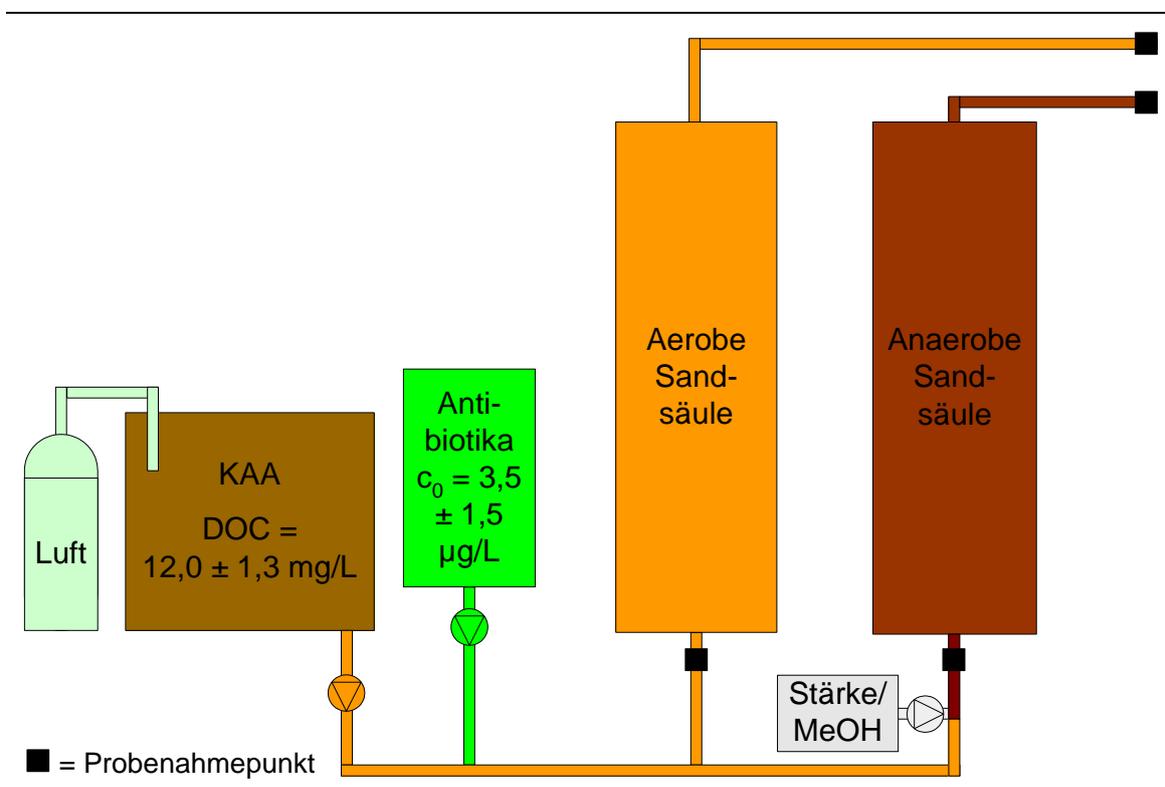


Abbildung 2.1 Aufbau der zwei Redox-Sandsäulen, hydraulische Aufenthaltszeit (HRT): 10 Tage

Die aerobe Sandsäule erhielt ihren Zulauf durch ein permanent mit Umgebungsluft belüftetes Vorratsgefäß. Die anaerobe Säule wurde auch vom belüfteten Tank beliefert, aber in den Zulauf wurde auf dem Transportweg Stärke ($\text{DOC}_{\text{Stärke}} = 3 \text{ mg/L}$) zudosiert. Doch durch die Stärkedosierung stellten sich nicht das gewünschte anaerobe Milieu ein. Daher wurde die Dosierung auf Methanol (MeOH , $\text{DOC}_{\text{MeOH}} = 3 \text{ mg/L}$) als leichter verfügbare Kohlenstoffquelle umgestellt.

Die anderen drei Säulen wurden aerob bei verschiedenen Temperaturen (5, 15, 25 °C) betrieben, indem diese in temperaturkontrollierten Schränken aufbewahrt wurden. Alle Säulen waren mit technischen Quarzsand (Partikelgröße: 0,7 – 1,2 mm) gefüllt. Der Lückengrad als Verhältnis des Lückenvolumens in der Schüttung zum Gesamtvolumen in der Säule betrug 0,4. Die hydraulische Aufenthaltszeit betrug für die Redoxsäulen (Höhe: 1 m) 10 Tage und die Temperatursäulen (Höhe: 0,50 m) 6 Tage.

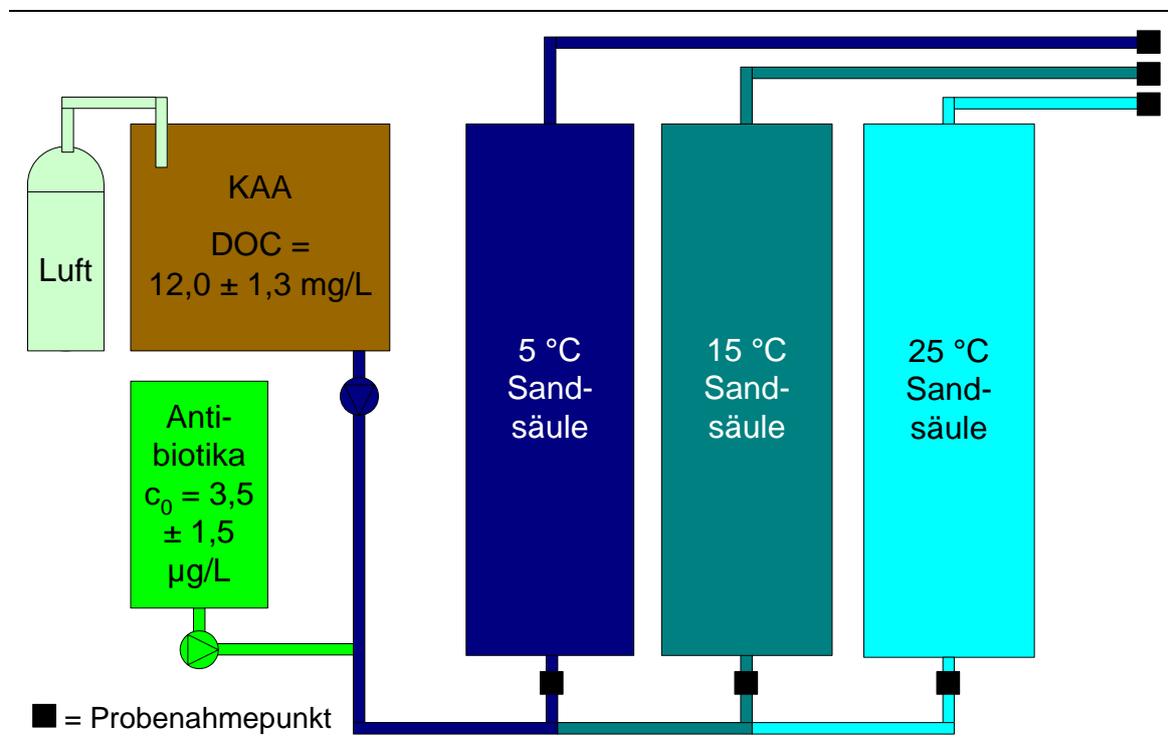


Abbildung 2.2 Aufbau der drei Temperatur-Sandsäulen, hydraulische Aufenthaltszeit: 6 Tage

Die Säulen wurden seit 05/2006 mit Kläranlagenablauf (Abk.: KAA, siehe Tabelle 2.1) beschickt, der monatlich von der Kläranlage (KA) Ruhleben bezogen wurde. Die sechs Antibiotika wurden mit einer Peristaltikpumpe direkt in den Zulauf der Säulen zugegeben ($c_0 = 3,5 \pm 1,5 \text{ µg/L}$). Die Probenahme für Standardparameter (pH, DOC, $\text{NO}_3\text{-N}$) erfolgte wöchentlich, für LC-OCD- und LC-MS/MS-Messungen monatlich.

Tabelle 2.1 Physikalische und chemische Parameter vom verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin)

| Physikalisch / chemische Parameter | Werte vom 01/2007 - 10/2008 | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| | Median | MW \pm STABW | Perzentil 25-75 |
| pH [n = 19] | 7,8 | 7,4 \pm 0,4 | 7,07 – 7,55 |
| DOC [mg/L, n = 19] | 11,9 | 12,0 \pm 1,3 | 11,1 – 13,2 |
| Nitrat [mg/L; n = 19] | 9,0 | 9,0 \pm 1,8 | 7,9 – 10,4 |
| Trübung [mg/L, n = 22] | 6,5 | 7,3 \pm 2,8 | 5,0 – 9,0 |
| Leitfähigkeit [μ S/cm, n = 19] | 1323 | 1270 \pm 127 | 1200 - 1383 |
| ROX [ng/L, n = 9] | 468 | 396 \pm 154 | 290 - 481 |
| CLA ([ng/L, n = 10] | 257 | 290 \pm 156 | 156 - 408 |
| ERY-H ₂ O [ng/L, n = 9] | 301 | 330 \pm 159 | 263 - 370 |
| SMZ [ng/L, n = 8] | < BG | < BG | < BG |
| SMX [ng/L, n = 9] | 505 | 590 \pm 319 | 452 - 834 |
| TMP [ng/L, n = 9] | 182 | 232 \pm 138 | 141 - 276 |

2.1.2 Biologischer Abbau

2.1.2.1 Aerob - mit Sand als Inokulum

Bei diesem Versuchsaufbau handelt es sich um einen abgewandelten Wasser-Sediment-Test nach OECD 308 (2002), in Anlehnung an Baumgarten et al. (2011). Flaschen ($V = 1$ L) wurden mit 200 g Quarzsand und mit 200 ml Kläranlagenablauf ($C_{\text{Antibiotika}} =$ undotiert, 2, 100, 5000 $\mu\text{g/L}$) befüllt und anschließend offen und horizontal, leicht schräg für 4 Wochen bei 20 °C im Dunkeln gelagert. Der Quarzsand wurde aus der 15 °C-Säule entnommen und vor Befüllung der Versuchsflaschen durchmischt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kläranlagenablaufs sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Auf eine Vorbehandlung des Sandes wurde verzichtet, um den organischen Belag nicht zu zerstören. Ebenso gab es keine Equilibrierungsphase, da dem Sand das gleiche Medium (KAA) zugesetzt wurde wie den Säulenversuchen. Zur Durchmischung des Inhaltes wurden die Flaschen täglich vorsichtig gedreht, ohne dass der organische Belag auf den Sandpartikeln durch Scherkräfte zerstört wurde oder Sandfeinpartikel resuspendieren. Zwei Ansätze waren parallel mit Anilin ($c = 10$ mg/L) als Inhibitionskontrolle angesetzt. Für jeden Probenzeitpunkt (3 h, 14 d und 28 d) und für jede Konzentration gab es einen Doppelansatz. Von der Wasserphase wurden nach Probenahme sofort DOC-Messungen (HighTOC, LC-OCD) sowie LC-MS/MS-Messungen durchgeführt. Da für die feste Phase keine evaluierte Aufbereitungsmethode vorhanden war, wurde der Verbleib der Antibiotika im Sand bzw. Belag nicht analysiert.

Zur Abschätzung der Adsorption wurde der K_d -Wert aus dem Verhältnis, Konzentration im Sand c_{Sand} in mg/kg zu Konzentration im Wasser c_{Wasser} , in mg/L nach folgender Gleichung berechnet:

$$K_d = \frac{c_{Sand}}{c_{Wasser}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Da die Konzentrationen der adsorbierten Antibiotika auf dem Sand nicht analysiert wurden, erfolgte die Berechnung nach folgender Gleichung:

$$c_{Sand} = c_0 - c_{Wasser} \quad \text{Gleichung 2}$$

Dazu wurde angenommen, dass in den drei Stunden bis zur Probenahme kein Abbau der Startkonzentration c_0 eintritt und Adsorption nur auf dem Belag des Sandes erfolgt. Nach Untersuchungen von Lavi (2009) erfolgt keine signifikante Adsorption der Antibiotika an die Probengefäße aus Glas. Die Konzentration der adsorbierten Antibiotika bezieht sich auf das Trockengewicht des Sandes (77,5 % Trockenanteil).

Die Sorptionsaffinität K_{oc} zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden bzw. Sand und dem Wasser wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{c_{org}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Der organische Kohlenstoffgehalt (c_{org}) des getrockneten Sandes ohne Belag und des getrockneten Sandbelages wurde mit dem C/N/S-Analysengerät Vario EL III von Elementar (Deutschland) gemessen. Zur Vorbereitung wurde der Belag vom Sand abgelöst. Nach DIN 38409-2 (1987) erfolgte die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes. Anschließend wurde der Belag bei 105 °C 24 h getrocknet.

2.1.2.2 Aerob - mit Klärschlamm als Inokulum

Aerobe Abbauprobversuche mit Klärschlamm wurden in Anlehnung an den OECD 302 B – Zahn-Wellens-Test (1992) in getrennten Versuchen für Makrolide und Sulfonamide inklusive TMP durchgeführt. Außerdem erfolgten die Versuche in verschiedenen Lösungen: Nährlösung und Kläranlagenablauf sowie bei verschiedenen Antibiotika-Konzentrationen ($c_0 = 2, 100$ und $5000 \mu\text{g/L}$). Belebtschlamm ($c_{Trockensubstanz} = 40 \text{ mg/L}$) von der KA Ruhleben wurde als Inokulum verwendet. Toxische Hemmung durch die Antibiotika wurde durch Parallelansätze

mit Anilin ($c = 5 \text{ mg/L}$) untersucht. Das abiotische Entfernungspotential wurde durch mit Quecksilber-II-chlorid (HgCl_2 , $c = 10 \text{ mg/L}$) vergiftete Ansätze ($c_{\text{Antibiotika}} = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$) erfasst. Alle Ansätze wurden offen, gerührt und im Dunkeln bei Raumtemperatur ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die Probenahme für die DOC und LC-MS/MS-Analysen erfolgte nach 3 Stunden, nach 2 Tagen und dann einmal wöchentlich.

2.1.2.3 Anaerob

Anaerobe Abbauprobversuche wurden nach Shelton und Tiedje (1984) adaptiert. Zur Nährlösung wurden die Sulfonamide und TMP ($c_0 = 100, 1000 \text{ } \mu\text{g/L}$) gegeben und bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ anaerob in 1 L Serumflaschen inkubiert. Als Inokulum wurde aerober Belebtschlamm ($c_{\text{Trockensubstanz}} = 3,67 \text{ mg/L}$) von der KA Ruhleben verwendet, dem im Labor unter Stickstoffstrom der Sauerstoff entzogen wurde. Der Abbau wurde anhand der Gasproduktion verfolgt und der anaerobe Redoxzustand wurde durch Zugabe von Resazurin als Sauerstoffindikator kontrolliert. Resazurin (blau) wird zuerst unter reduzierenden Bedingungen irreversibel zu Resorufin (pink) und bei weiterer Reduktion reversibel in Dihydroresorufin (farblos) umgewandelt (Harbeck, 2003; Twigg, 1945). Die Versuche dauerten 90 Tage und die Probenahme erfolgte wöchentlich für LC-MS/MS-Analysen ohne vorherige Anreicherung der Proben per Festphasenextraktion.

2.1.3 Ozonung

Eine genaue Abbildung und Beschreibung der verwendeten Ozonanlage befindet sich im Anhang (Abbildung 9.4).

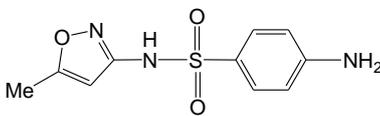
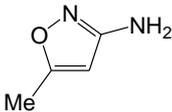
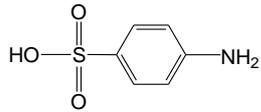
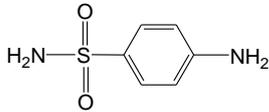
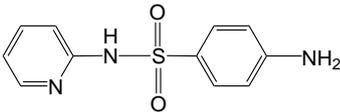
2.1.3.1 Identifizierung von Ozonungsprodukten

Zu Beginn der Ozonungsversuche wurde SMX in sehr hohen Konzentrationen ($25 - 100 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser direkt in einem 2 Liter Gas-Durchfluss-Reaktor (Ozonfracht von $700 \text{ mg/L}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{Zugas-}c_{\text{O}_3} = 20 \text{ mg/L}$) ozoniert, wobei das generierte Ozon bei einer konstanten Flussrate von 35 L/h zugeführt wurde. Dem Reaktor wurden anfangs minütlich dann alle 5 Minuten Proben (50 mL) entnommen (entspricht Ozondosen von: $5,8 - 290 \text{ mg/L}$). Mit den Proben wurden Ionenchromatographie-Messungen durchgeführt, um die Ozonung von SMX anhand der möglichen Bildung von anorganischen und organischen Ionen zu dokumentieren. Der DOC wurde gemessen, um die Mineralisation zu verfolgen. Außerdem wurden die ozonierten Proben mit LC-MS im positiven und negativen Modus analysiert, um Ozonungsprodukte zu detektieren.

Im nächsten Schritt wurden SMX und vier strukturell ähnliche Moleküle (Tabelle 2.2) und potentielle Zwischenprodukte sowohl in Reinstwasser und in KAA ozoniert, um die Transformationsmechanismen zu untersuchen. Sulfamethoxazol ($c = 25,3 \text{ mg/L}$), Sulfapyridin ($c = 24,9 \text{ mg/L}$) und die 3 potentiellen Transformationsprodukte ($c = 9,8 -$

17,3 mg/L) wurden bei einer Kontaktzeit von 10 Minuten (Ozondosis: 58 mg/L) ozoniert. Die Substanzen waren sowohl in Reinstwasser als auch in KAA (Ruhleben) gelöst. Der pH-Wert des Reinstwassers für die Ionenchromatographischen Messungen betrug 4,5. Bei der Herstellung der Proben für die MS-Messungen hatte der KAA einen pH von 7,8. Der pH des Reinstwassers wurde mit Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) auf den gleichen pH von 7,8 eingestellt. Außerdem wurde durch die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat der TIC (total inorganic carbon) des Reinstwassers mit den verschiedenen Analyten so angepasst, dass es mit dem TIC des KAA vergleichbar ist.

Tabelle 2.2 Übersicht über die Testsubstanzen zur Identifizierung von Ozonungsprodukten

| Substanz | Struktur | Summenformel und Masse |
|-------------------------------------|--|---|
| Sulfamethoxazol (SMX) |  | $\text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{O}_3 \text{S}$ (M = 253,3 g/mol) |
| 3-Amino-5-methylisoxazol (3-A-5-MI) |  | $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}$ (M = 98,1 g/mol) |
| Sulfanilsäure (SSäure) |  | $\text{C}_6 \text{H}_7 \text{N} \text{O}_3 \text{S}$ (M = 173,2 g/mol) |
| Sulfanilamid (SAmid) |  | $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{S}$ (M = 172,2 g/mol) |
| Sulfapyridin (SPY) |  | $\text{C}_{11} \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{O}_2 \text{S}$ (M = 249,3 g/mol) |

Sulfamethoxazol besitzt zwei Dissoziationsstufen, die in Abbildung 2.3 abgebildet sind ($\text{pK}_{\text{s}1} = 1,6$ und $\text{pK}_{\text{s}2} = 5,7$). Das bedeutet, dass bei $\text{pH} < 1,6$ die Aminogruppe protoniert und bei $\text{pH} > 5,7$ die Amidgruppe deprotoniert vorliegt. Während der Ozonungsversuche lag SMX in der Lösung somit in der anionischen Form vor.

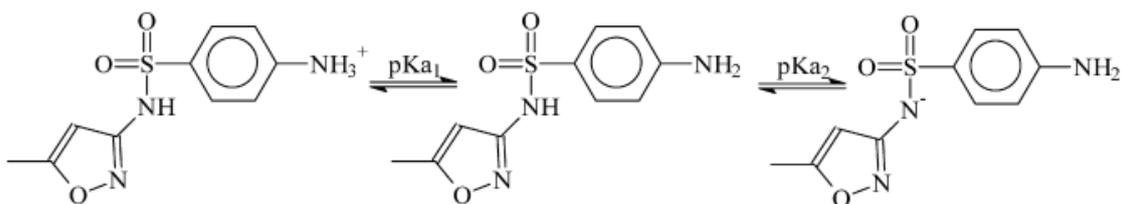


Abbildung 2.3 Dissoziationsstufen von Sulfamethoxazol mit $pK_{s1} = 1,6$ und $pK_{s2} = 5,7$ nach Dantas et al. (2008b)

Unter Verwendung der Ozonzehrung ($Z(t)$) wird der Verbrauch der zudosierten Menge an Ozon beschrieben, die durch die Reaktion mit den Wasserinhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt verbraucht wurde. Dabei wird in nachstehender Gleichung folgendes berücksichtigt: Das Verhältnis aus Gasvolumenstrom ($V_{Gas}(t)$) und dem Volumen der Probe im Reaktor ($V_{Wasser}(t)$) sowie nichtreagiertes Ozon im Abgas ($c(O_3)_{Abgas}$) und evtl. Ozon im Wasser ($c(O_3)_{gelöst}$).

$$Z(t) = \sum \left[\frac{(c(O_3)_{Zugas}(t) - c(O_3)_{Abgas}(t)) \cdot V_{Gas}(t) \cdot \Delta t}{V_{Wasser}(t)} \right] - c(O_3)_{gelöst}(t)$$

Gleichung 4

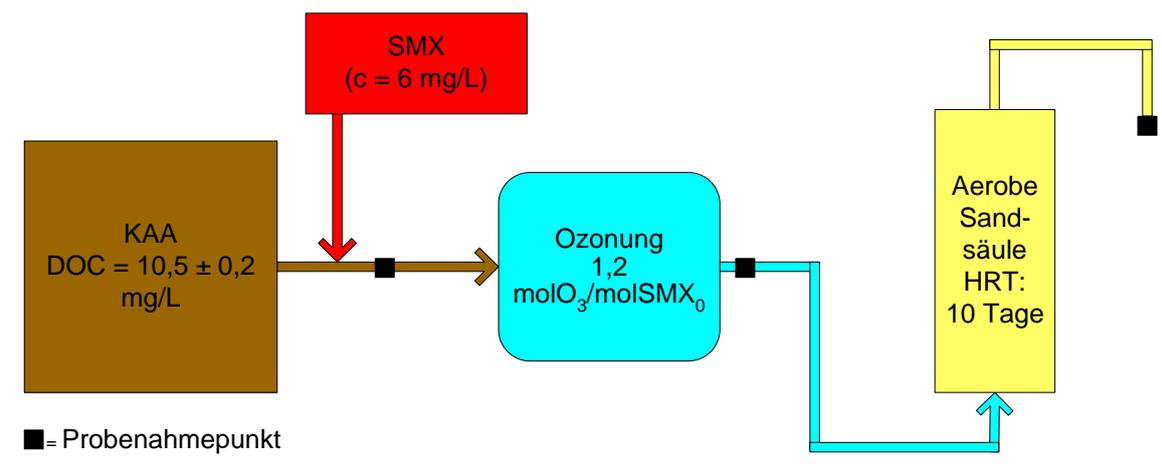
Die spezifische Ozonzehrung (Z_{spez}) dient als Vergleich von Wässern mit unterschiedlichen organischen Belastungen. Nach folgender Gleichung wird Ozonzehrung auf den Anfangsgehalt an der ozonierten Substanz ($Substanz_0$) bezogen. Die Angaben erfolgen in mol O_3 /mol $Substanz_0$.

$$Z_{spez} = \frac{Z}{Substanz_0}$$

Gleichung 5

2.1.3.2 Aerober Bioabbaubersuch mit ozoniertem KAA (KAA-SMX + O_3)

Abbaubersuche mit vorher ozoniertem Kläranlagenablauf wurden mit einem modifiziertem OECD 302 B – Zahn-Wellens-Test (1992) durchgeführt. Vor der Ozonung wurden dem Kläranlagenablauf (KA Ruhleben 03/2008, DOC = 14,4 mg/L) jeweils 6 und 12 mg/L SMX zudosiert. Die Ozonung erfolgte bei einer spezifischen Ozonzehrung von 3,0 – 3,3 mol O_3 /mol SMX_0 (Ozondosis: 38,5 mg/L). Dann wurde aerober Belebtschlamm ($C_{Trockensubstanz} = 40$ mg/L) hinzugegeben und die Ansätze für 28 Tage in offenen Gefäßen gerührt (Abbildung 2.4). Nach 3 Stunden, nach 2 Tagen und im weiteren Verlauf einmal wöchentlich wurden Proben zur DOC und LC-MS/MS-Analyse entnommen.

Abbildung 2.6 Versuchsaufbau KAA-SMX + O₃ + SAT

2.2 Analytik

Die nachfolgend beschriebene Methodik zur Aufbereitung von wässrigen Proben zur Analyse von Antibiotika und die Analytikmethode mittels HPLC-ESI-MS/MS wurde im Vorfeld der beschriebenen Versuche am Fachgebiet Wasserreinigung im Zeitraum 01/2006 – 09/2006 etabliert und evaluiert. Die Probenvorbereitung erfolgte nach einer Methode der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), die für die AutoTrace SPE Workstation adaptiert und verändert wurde. Die Analytik wurde nach Literaturrecherche in Anlehnung an etablierte Methoden der Reclaim Water – Projektpartner von der BfG entwickelt. Dabei handelt es sich um eine abgewandelte SPE-Methode von Hirsch et al. (1998) und Ternes et al. (2004). Einzelheiten zur Probenvor- und Aufbereitung, Parameter zur Chromatographie und Massenspektrometrie sowie Angaben zur Wiederfindung der Analytik befinden sich im Anhang 9.1 und 9.3.

2.2.1 Probenvorbereitung

Die einzelnen Standardlösungen der Antibiotika ($c = 1 \text{ mg/L}$) wurden in Reinstwasser angesetzt. Der pH-Wert für die Makrolide wurde bei $\text{pH} = 3 - 4$ und für die Sulfonamide sowie TMP bei $\text{pH} = 9 - 10$ eingestellt, um die als Salze vorliegenden Standards in ihrem bevorzugten pH-Bereich in Lösung zu bringen. Kalibrierstandards wurden zur präziseren Quantifizierung in drei Größenordnungen $5 - 100 \text{ ng/L}$, $100 - 500 \text{ ng/L}$ und $500 - 5500 \text{ ng/L}$ (insgesamt 12 Kalibrierpunkte) aus den Standardlösungen hergestellt.

Die Wasserproben wurden an einer AutoTrace SPE Workstation (ZYMARK, Idstein) extrahiert. Es wurden Oasis HLB Kartuschen (200 mg, 6 mL) der Firma WATERS (Milford, USA) verwendet. Die Kartuschen wurden nacheinander mit 2 mL n-Heptan, 2 mL Acetone, 6 mL Methanol konditioniert und anschließend mit 8 mL Tafelwasser ohne Gas in

Glasflaschen, das den gleichen pH- Wert hat wie die Proben (pH 7,5), gewaschen. Die zu extrahierenden Wasserproben ($V = 100 \text{ mL}$) wurden vorher über einen $0,45 \mu\text{m}$ Cellulose-Nitratfilter (SARTORIUS AG, Göttingen) gefiltert und auf pH 7,5 eingestellt. Bei einer Flussrate von $5,0 \text{ mL/min}$ wurden die Wasserproben extrahiert und anschließend die Kartuschen mit 8 mL Methanol und 4 mL Acetonitril eluiert. Das Eluat wurde im SpeedVac Konzentrator (SAVANT, Farmingdale USA) im Wasserbad bei $55 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom bis fast zur Trockene eingeengt. Der Extrakt wurde in ein Vial überführt und auf $0,5 \text{ mL}$ mit Phosphatpuffer ($2 \text{ mmol KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung mit $20 \text{ mmol NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung auf pH 7 eingestellt) aufgefüllt. Der Aufkonzentrierungsfaktor betrug somit 200.

2.2.2 HPLC-ESI-MS/MS

Als HPLC-System wurde ein HP1100 (AGILENT, Waldbronn), bestehend aus einem Lösungsmittelentgaser, einer binären Hochdruckpumpe, einem Autosampler, Säulenheizung und einem UV-Detektor, verwendet. Um die Antibiotika auf der Säule zu trennen, wurden Reinstwasser (A) und Methanol (B) als Eluenten benutzt, jeweils mit $2,5 \text{ mmol}$ Ammoniumacetat versetzt und mit $0,1 \%$ (v/v) Ameisensäure auf pH 6 eingestellt. Als HPLC-Säule wurde eine $150 \times 3 \text{ mm}$ BETASIL Phenyl-Hexyl Säule mit $5 \mu\text{m}$ Partikelgröße (THERMO FISHER SCIENTIFIC, Waltham, USA) mit einer Vorsäule derselben Füllung benutzt. Details zur LC-MS/MS-Analyse sowie Beispielchromatogramme sind im Anhang 9.3 aufgeführt.

Das HPLC-System war mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Quattro LC (MICROMASS, Manchester, UK) gekoppelt, das mit einem orthogonalen Z-Spray Interface für die Elektrospray Ionisierung (ESI) ausgerüstet war. Gemessen wurde im positiven Modus. Als Trocknungs- und Zerstäubergas wurde Stickstoff verwendet, bereitgestellt durch einen Whatman Stickstoffgenerator (WHATMAN, Haverhill, USA), und Argon (Reinheit: $5,0$, MESSER GRIESHEIM, Berlin) als Kollisionsgas bei einem Druck von $1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ in der Kollisionszelle. Die ESI-Quelle arbeitete bei einer Temperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit einem Trocknungsgasfluss von 800 Lh^{-1} und Zerstäubergasfluss von 90 Lh^{-1} . Die Desolvatisierungstemperatur betrug $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Kapillarspannung war auf $3,6 \text{ kV}$ eingestellt. Die massenspektrometrischen Parameter aller Analyten und internen Standards sowie die Retentionszeiten sind im Anhang in Tabelle 9.6 zusammengefasst. Weil der pH-Wert der Standardlösungen und Eluenten unter pH 7 lag, wurde Erythromycin als Dehydro-Erythromycin detektiert (siehe 1.1.1.1)

Die Bestimmungsgrenzen (BG) für direkt-injizierte Proben (LC-MS) und extrahierte Proben sowie deren Wiederfindungsraten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Aus der niedrigsten Konzentration mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 10 der jeweiligen Kalibrierstandards wurde die Bestimmungsgrenze ermittelt. Trotz der schwankenden Messempfindlichkeit des LC-ESI-MS/MS wurden die angegebenen Bestimmungsgrenzen nicht überschritten.

Tabelle 2.3 Bestimmungsgrenzen (BG) der untersuchten Antibiotika mit Festphasenextraktion und die ermittelte Wiederfindungsrate (WFR) über das Gesamtverfahren als Mittelwerte aus jeweiligen Probenanalysen (n = 11)

| Analyt | BG | | WFR [%] | |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------|---------------|
| | LC-MS/MS [$\mu\text{g/L}$] | SPE- LC-MS/MS [ng/L] | LC-MS/MS | SPE- LC-MS/MS |
| ROX | 10 | 50 | 95 \pm 54 | 104 \pm 32 |
| CLA | 10 | 50 | 115 \pm 42 | 83 \pm 34 |
| ERY-H ₂ O | 10 | 50 | 113 \pm 39 | 96 \pm 32 |
| SMZ | 5 | 25 | 100 \pm 26 | 59 \pm 23 |
| SMX | 5 | 25 | 105 \pm 20 | 59 \pm 32 |
| TMP | 5 | 25 | 88 \pm 115 | 68 \pm 21 |
| CLA-d3 | 10 | 50 | - | 111 \pm 28 |
| SMZ-Ac | 5 | 25 | - | 65 \pm 22 |
| SMX-d4 | 5 | 25 | - | 112 \pm 14 |

Isotopenmarkierte Standards wurden eingesetzt, um Matrixeffekte zu kompensieren. Zur Korrektur aller drei Makrolide wurde Clarithromycin-d3 (CLA-d3), für SMZ Sulfamethazine-N4-acetyl (SMZ-Ac), für SMX und TMP Sulfamethoxazol-d4 (SMX-d4) verwendet. Die Gesamtwiederfindungsraten (WFR) der einzelnen Stoffe werden bei jeder Analyse separat bestimmt. Die Korrektur der ermittelten Konzentrationen erfolgt jeweils um die Wiederfindung der internen Standards und um die Gesamtwiederfindungsrate.

Die Blindwerte aller Analyten lagen bei allen Messungen unterhalb der Nachweisgrenze (Signal/Rausch-Verhältnis von 3).

Bei der Messung der ozonierten Proben zur Detektion von Transformationsprodukten (Abbau und Ozonung) wurde die LC-Methode und die MS-Einstellungen der Antibiotikamessungen verwendet. Zum Identifizieren der Transformationsprodukte wurde im Scan-Modus (MS+ und MS-) und im MS/MS-Modus des Massenspektrometers gemessen. Bei der Fragmentation der Ionen in der Kollisionszelle (MS/MS-Modus) wurden Scans bei verschiedenen Kollisionsenergien aufgenommen, um ein möglichst breites Spektrum der Fragmente zu erhalten. Zusätzlich wurden die ozonierten Proben nach der chromatographischen Säuleneinheit und vor der Injektion noch über einen Dioden-Array-Detektor (DAD) geleitet. Dies gestattet die Lichtabsorption der Proben über einen großen Wellenlängenbereich zu scannen.

Die einzelnen Einstellungen der HPLC sowie des Massenspektrometers sind im Anhang unter Kapitel 9.3 aufgeführt.

2.2.3 Nano-chip HPLC-Q-TOF

Die Nano-chip HPLC, die bei der Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau zur Verfügung stand, bestand aus einer Nano-HPLC (1200-Serie, AGILENT, Waldbronn) mit

Kapillarpumpe, Nanopumpe, zwei Degasereinheiten, Autosampler mit Thermostat und einem HPLC-Chip-Kubus. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einem HPLC-Chip (G4240-65001) mit 40 nL Anreicherung und 160 nL analytischer Säule (75 x 50 µm, 43 mm Länge). Als stationäre Phase wurde eine Zorbax 80SB-C18 (5 µm, AGILENT, Waldbronn) verwendet. Probeninjektion und -anreicherung erfolgten bei 4 µL/min (100 % deionisiertes Wasser ohne Zusätze) in der Anreicherungssäule. Als Eluenten kamen Wasser (A) und Acetonitril mit 5 % (v/v) Wasser (B) bei einer Flußrate von 0,4 µL/min zum Einsatz, jeweils mit 0,1 % (v/v) Essigsäure versetzt. Das Nano-HPLC-System war mit einem Quadrupol – Time of Flight – Massenspektrometer (6520 Q-TOF, AGILENT, Waldbronn) verbunden. Die Detektion erfolgte im positiven und negativen Modus.

Zur Datenauswertung wurde Agilent MassHunter Qualitative Analysis Software (Version B.02.00, build 2.0.192.0) verwendet. Zur Datenanalyse wurde der integrierte empirische Formelgenerator benutzt. Jedes Formelerggebnis wurde mit einem Score (0-100) bewertet, der sich aus der gemessenen Masse, der Abundanz sowie dem Fehler zur theoretischen Formel ergibt. Zur Generierung der Formelvorschläge waren nur die Elemente C, H, N, O, S, Cl zugelassen.

Weitere Einzelheiten zu Einstellungen der Nano-chip HPLC sowie des Q-TOF-Massenspektrometers sind im Anhang unter Kapitel 9.4 aufgeführt.

2.2.4 LC-OCD

Mit Hilfe der LC-OCD Analytik (engl. liquid chromatography – organic carbon detection) des Herstellers DOC-Labor DR. HUBER (Karlsruhe) wurde die organische Zusammensetzung der Probenwasser untersucht. Mit dieser Methode werden die in einer flüssigen Probe enthaltenen organischen Moleküle nach dem Prinzip der Größenausschlusschromatographie in einer Trennsäule aufgetrennt. Eine Abbildung der Anlage sowie verwendete Materialien befinden sich im Anhang 9.5. Die Trennung auf der Säule erfolgt umgekehrt proportional nach Molekulargewicht, das heißt: je größer Moleküle, desto eher verlassen diese die Säule (vgl. Abbildung 2.7, Zheng (2010) und Schumacher (2006)):

- a) Fraktion der Biopolymere (BP; > 10000 Da) bestehend aus Polysacchariden, Proteinen und weiteren organischen Kolloiden;
- b) Huminstoffen (HS; < 10000 Da);
- c) niedermolekulare Neutralstoffen (NmNs; < 450 Da) inklusive niedermolekularer organischer Säuren sowie Huminstoff-Hydrolysate.

Nach dem Prinzip der Größenausschlusschromatographie werden kleinere Moleküle länger in der Trennsäule zurückgehalten, während große Moleküle ungehindert mit dem Elutionsmittel die Säule durchlaufen. Im Anschluss an die Trennsäule wird kontinuierlich der organische Kohlenstoffgehalt sowie der spektrale Absorptionskoeffizient der aufgetrennten Fraktionen quantifiziert. Zuerst wird die UV-Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm bestimmt. Danach wird der anorganische Kohlenstoff durch Ansäuerung mit Phosphorsäure

ausgetrieben und mittels Stickstoff ausgeblasen. Die verbliebenen organischen Verbindungen werden im Grätzel-Dünnschichtreaktor mittels UV-Strahlung ($\lambda = 185 \text{ nm}$) oxidiert und anschließend über einen Infrarotdetektor quantifiziert. Zusätzlich wird auch die Kohlenstoffgesamtkonzentration erfasst, indem ein Teil der Probe direkt ohne Passage über die Trennsäule gemessen wird (Bypass-Messung). Ferner konnte der Anteil an organischem Stickstoff photometrisch bei 210 nm quantifiziert werden. Aber aufgrund von mangelhaften Wiederfindungsraten ($< 40 \%$) nach Haberkamp (2008) wurde die Stickstoffdetektion in dieser Arbeit nur zur ergänzenden qualitativen Auswertung von LC-OCD-Chromatogrammen bei der Auswertung von ozonierten Proben (siehe Kapitel 4.1.4) herangezogen.

In Abbildung 2.7 ist ein LC-OCD-Chromatogramm von KAA Ruhleben abgebildet, das als Medium für die meisten der beschriebenen Versuche verwendet wurde. Durch die Farben sind in Abbildung 2.7 die einzelnen DOC-Fractionen hervorgehoben. Gleichzeitig wird durch die Farbbereiche angezeigt wie bei der Auswertung der LC-OCD-Daten mit der Software Fiffikus (bereitgestellt von DOC-Labor DR. HUBER, Karlsruhe, Version März 2006) integriert wurde.

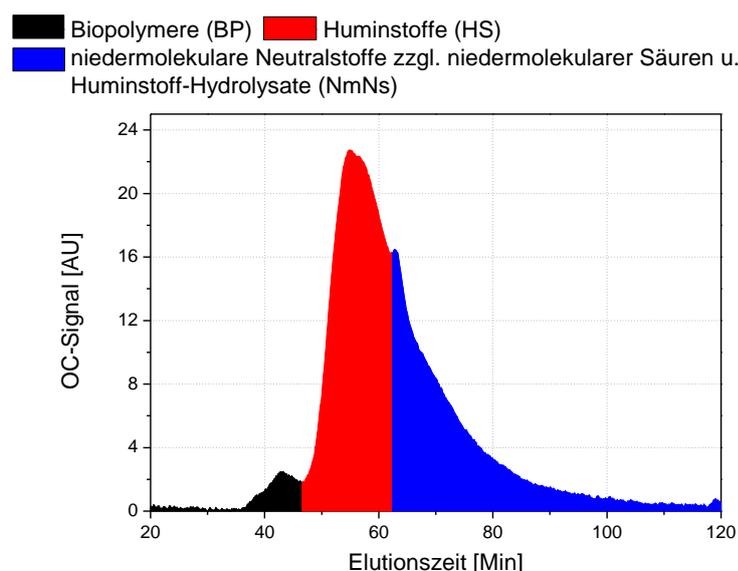


Abbildung 2.7 Einteilung der chromatographischen Gesamtfläche in die drei DOC-Teilfraktionen bei der LC-OCD-Analytik am Beispiel KAA Ruhleben

Alle Proben wurden vor der Messung über $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Cellulosenitratfilter (SARTORIUS AG, Göttingen) zur Entfernung von Partikeln vorfiltriert. Außerdem wurden alle Proben mit Reinstwasser 1:3 verdünnt, denn der DOC-Gehalt der zu analysierenden Proben sollte bei der Analyse $< 5 \text{ mg/L}$ sein. Die Auswertung aller OC- und UV-Chromatogramme erfolgte unter der Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung vor der Messung. Die Nachweisgrenze der LC-OCD beträgt $10 \mu\text{g/L}$ und die Bestimmungsgrenze $100 \mu\text{g/L}$.

2.2.5 Weitere Analysemethoden

DOC

Der gelöste organische Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon = DOC) der filtrierten Proben wurde an einem highTOCII Analysiergerät der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME (Hanau) gemessen. Das Messgerät ist ausgestattet mit einem NDIR-Detektor. Jede Probe wurde zweifach bestimmt und anschließend der Mittelwert verwendet.

Nitratstickstoff

Mit Hilfe der Fließinjektionsanalyse (FIAstar 5012, TECATOR, Höganäs, SWE), die auf dem Prinzip der simultanen photometrischen Bestimmung verschiedener geladener Spezies nach einer spezifischen Farbreaktion in wässriger Lösung beruht, wurde Nitratstickstoff gemessen. Die Berechnung der Messwerte erfolgte anhand einer externen Kalibrierreihe von gemessenen Standardlösungen bekannter Konzentrationen.

Sulfat, Nitrat, Nitrit, Acetat, Formiat, Oxalat

Die anorganischen Ionen Sulfat, Nitrat, Nitrit sowie die organischen Ionen Acetat, Formiat, Oxalat wurden mittels der Ionenchromatographie bestimmt. Dafür wurde das DIONEX DX 100 mit Leitfähigkeitsdetektor (DIONEX CORPORATION, Sunnyvale, USA, Säule IonPac® AS11 Analytical Column 4 x 250 mm, Vorsäule AG4A, Suppressorsäule ASRS-1) verwendet. Die Nachweisgrenzen für Sulfat, Nitrat, Nitrit sowie Acetat, Formiat und Oxalat lagen jeweils bei 0,5 mg/l

Temperatur (T), pH

Raumtemperaturbestimmung erfolgte direkt mit stationärem Thermometer an der Säulenanlage. Der pH-Wert wurde mit einem Gerät der Firma WTW (WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH, Weilheim), Modell pH537 mit der Sonde WTW SemTix 97T gemessen. Vor jeder Messung wurde das pH-Meter mit einer Standard-Pufferlösung kalibriert.

2.3 Datenauswertung

Bei der Berechnung von Mittelwerten aus Konzentrationen bzw. bei deren Darstellung in Balkendiagrammen sowie Boxplots floss die halbe Bestimmungsgrenze mit in die Berechnung ein, wenn die Konzentration $< BG$ war. Diese Werte null zu setzen wäre falsch gewesen, denn teilweise wurden Konzentrationen detektiert, die unterhalb der berechneten Bestimmungsgrenze liegen. Zur Orientierung ist die Bestimmungsgrenze in den Abbildungen als schraffierter Rahmen dargestellt.

Die Angabe >99 % bei den berechneten Entfernungen einer Substanz bedeutet, dass die Konzentration bis zur Bestimmungsgrenze verringert wurde.

Zur besseren Beurteilung der Ergebnisse aus Antibiotika- und DOC-Messungen der Säulenversuche wurden die Unterschiede zwischen den einzelnen Säulen auf Signifikanz mit Hilfe eines t -Tests für gepaarte Stichproben überprüft ($p < 0,05$). Alle Aussagen zur Auswertung der Säulenversuche wurden mit Signifikanztests überprüft.

3 Verbleib von Organika in der Bodenpassage

In diesem Kapitel werden die Resultate von Sandsäulenversuchen, die unter verschiedenen Redox- und Temperaturbedingungen durchgeführt wurden, sowie die biologischen Abbauprozesse diskutiert. Mit deren Hilfe sollen die Einflussfaktoren auf die Entfernung von Antibiotika und DOC in der Bodenpassage charakterisiert werden. Folgende Begriffe werden bei der Beschreibung der Versuche verwendet, um die ablaufenden Prozesse zu charakterisieren:

- Bei Entfernung und Elimination wird die Konzentration eines Stoffes durch die Prozesse Abbau und/oder Adsorption gesenkt.
- Biologischer Abbau bedeutet, dass organische Ausgangsverbindungen von Mikroorganismen verstoffwechselt werden. In der ersten Abbaustufe, dem Primärabbau, wird die Ausgangsverbindung strukturell verändert. Die dabei gebildeten Transformationsprodukte werden im weiteren Verlauf mineralisiert
- Transformation ist die Überführung der Ausgangsverbindung in andere Produkte.
- Mineralisierung ist die vollständige Umwandlung der Ausgangssubstanz in Kohlendioxid, Wasser, anorganische Salze und Biomasse.

3.1 Sandsäulenversuche

Fünf Säulen, befüllt mit technischem Quarzsand, wurden parallel betrieben und mit KAA beschickt, der simultan mit Makroliden, Sulfonamiden und TMP ($C_{\text{Antibiotika}} = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$) versetzt wurde. Technischer Sand wurde anstelle von natürlichem Bodenmaterial gewählt, um ein Modellsystem zu erhalten, in dem sich neue Biomasse ansiedeln kann und welches frei von Kontaminationen ist und nur ein geringes Adsorptionspotential besitzt. Ziel des Säulensystems war es, den Verbleib der Antibiotika während der künstlichen Grundwasseranreicherung bezüglich verschiedener Redox- und Temperaturzustände zu untersuchen. Dafür wurden zwei Säulen aerob und anaerob (Details in Kapitel 2) bei Raumtemperatur sowie drei aerobe Säulen bei Temperaturen von 5 °C, 15 °C und 25 °C betrieben. Im Anschluss an den Versuchszeitraum mit Antibiotika-Dotierung wurden die Temperatursäulen für weitere neun Monate ohne Dotierung betrieben, um den Verbleib der Antibiotika bei natürlichen Hintergrundkonzentrationen des KAA Ruheleben zu prüfen.

3.1.1 Standardparameter

Zur Überprüfung der Redoxzustände und zur allgemeinen Kontrolle der Sandsäulen wurden folgende Standardparameter jeweils von den Zu- und Abläufen wöchentlich erfasst: pH,

Temperatur (T) und Nitratstickstoff (NO₃-N). Eine Zusammenfassung der Nitratwerte findet sich in Tabelle 3.1., der zeitliche Verlauf ist im Anhang (Abbildung 9.5) grafisch dargestellt.

Die Redoxzustände in den Säulen wurden mit Hilfe der Nitratwerte überwacht. Auf ein Monitoring der Redoxmilieus mittels Sauerstoffwerten wurde verzichtet, da eine Applikation von Sauerstoffsonden in die bereits installierten Sandsäulen technisch nicht möglich war.

Tabelle 3.1 Nitratstickstoff-Konzentrationen vom Zu- und Ablauf der Redoxsäulen (20 ± 5 °C) und der aeroben Temperatursäulen sowie Entfernung

| Säulen | Zulauf | | Ablauf | | Entfernung [%] |
|--|---------------------------|-----|---------------------------|-----|----------------|
| | c _{NO3-N} [mg/L] | SD | c _{NO3-N} [mg/L] | SD | |
| aerob (n = 42, 12/2006 - 02/2008) | 9,3 | 1,2 | 8,8 | 2,3 | 3,6 |
| anoxisch (n = 28, 12/2006 - 09/2007) | 8,7 | 1,1 | 4,7 | 3,2 | 45,8 |
| anaerob (n = 16, 09/2007 - 02/2008) | 9,7 | 1,0 | 1,7 | 3,5 | 82,4 |
| anoxisch/anaerob (n = 42, 12/2006 - 02/2008) | 9,3 | 1,2 | 3,4 | 3,7 | 63,0 |
| 5 °C (n = 53, 12/2006 - 11/2008) | 8,8 | 1,4 | 9,1 | 2,0 | -3,1 |
| 15 °C (n = 53, 12/2006 - 11/2008) | 8,8 | 1,4 | 8,7 | 2,1 | 1,7 |
| 25 °C (n = 53, 12/2006 - 11/2008) | 8,8 | 1,4 | 8,2 | 2,7 | 6,9 |

Die Nitratwerte (Tabelle 3.1) bestätigen, den gewünschten Redoxzustand der aeroben Säule, da Nitrat im Ablauf der Säule nicht reduziert vorliegt.

Das anaerobe Milieu konnte zunächst nicht eingestellt werden. In den ersten Monaten (12/2006 - 09/2007) wurde in die anaerobe Säule Stärke (DOC_{Stärke} = 3 mg/L) als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle dosiert. Durch Stärkedosierung sollte sich im Eingangsbereich der Sandsäule eine auf den Abbau von Stärke spezialisierte Monokultur ansiedeln. Doch die Nitratwerte zeigen, dass in dieser Zeit anoxische Bedingungen vorlagen (Abbildung 9.5a). Daraufhin erfolgte eine Umstellung der Dosierung auf Methanol (DOC_{MeOH} = 3 mg/L) als leichter verfügbare Kohlenstoffquelle. Dies führte zum gewünschten anaeroben Zustand. Durch den Einsatz von MeOH als leichter verfügbaren Kohlenstoff ist es möglich, dass sich zu Beginn der Säule eine Monokultur etablierte, die den Kohlenstoff schnell veratmete und so zu reduzierenden Bedingungen führte. Es ist jedoch unklar, inwieweit diese Monokultur am Abbau der Antibiotika beteiligt ist. In Abbildung 9.5a im Anhang sind während des zeitlichen Verlaufs der Nitratmessung zwei Nitratpeaks im November 2007 und Januar 2008 zu beobachten. Diese deuten auf einen Sauerstoff-Eintrag hin. Somit handelt es sich bei den angesiedelten Mikroorganismen eher um fakultative Anaerobiern als um strenge Anaerobier. Aufgrund dieser Beobachtungen der Redoxzustände über den Versuchszeitraum wurden die Ergebnisse der anaeroben Säule neu eingeteilt: Die Ergebnisse aus dem Zeitraum 12/2006 - 09/2007 wurden als anoxische Säulenergebnisse und die Daten von 09/2007 - 02/2008 als anaerobe Säulenergebnisse ausgewertet (Abbildung 9.5a).

Die anaerobe Säule kann bei Betrachtung über den gesamten Versuchszeitraum (12/2006 - 02/2008) mit ihren periodischen anoxischen und anaeroben Verhältnissen anschaulich

natürliche Verhältnisse widerspiegeln, da auch die Untergrundpassage durch starke Redoxgradienten geprägt ist. Diese Einschätzung bestätigen Massmann et al. (2008a). Sie kartierten die ufernahen Sedimente in der Infiltrationszone am Standort Berlin/Wannsee und beobachteten, wie die heterogene Sedimentbeschaffenheit die Redoxverhältnisse beeinflusst. Nur in der Nähe des Ufers und hauptsächlich dort im Winter lagen oxische Verhältnisse vor. Mit wachsender Entfernung vom Ufer und vor allem mit zunehmender Infiltrationstiefe wurden die Redoxbedingungen reduzierender. Die Sauerstoff- und Nitratgehalte nahmen bereits nach wenigen Dezimetern stark ab und waren in größerer Tiefe nicht mehr nachzuweisen. Dies wurde belegt durch Säulenlaborversuche mit Wannseesediment und -wasser (Massmann et al., 2008a).

Im unteren Teil der Tabelle 3.1 sind die Nitratwerte der aeroben Temperatursäulen vom Gesamtzeitraum 12/2006 – 11/2008 inklusive der Versuchszeit ohne Dotierung aufgelistet. In der 5 °C-Säule lagen eindeutig aerobe Bedingungen vor. In den wärmeren 15 °C- und 25 °C-Säulen kam es zu Beginn der Laufzeit vereinzelt zu nitratzehrenden Bedingungen, obwohl alle drei Temperatursäulen aus dem gleichen gekühltem Vorratstank beschickt wurden. Ein erhöhter Nitratumsatz kann durch die erhöhten Temperaturen in den Säulen begründet sein. Durch den längeren Transportweg zur 15 °C und 25 °C-Säule bei gleichzeitiger Erwärmung des Zulaufwassers auf Raumtemperaturniveau ist auch eine Zehrung des Sauerstoffs durch Mikroorganismen im KAA bereits im Transportschlauch wahrscheinlich. Das Problem wurde durch eine stärkere Begasung des Vorratsgefäßes mit Luft gelöst, so dass ab 06/2007 auch in den beiden wärmeren Säulen definitiv aerobe Bedingungen vorherrschten (Abbildung 9.5b).

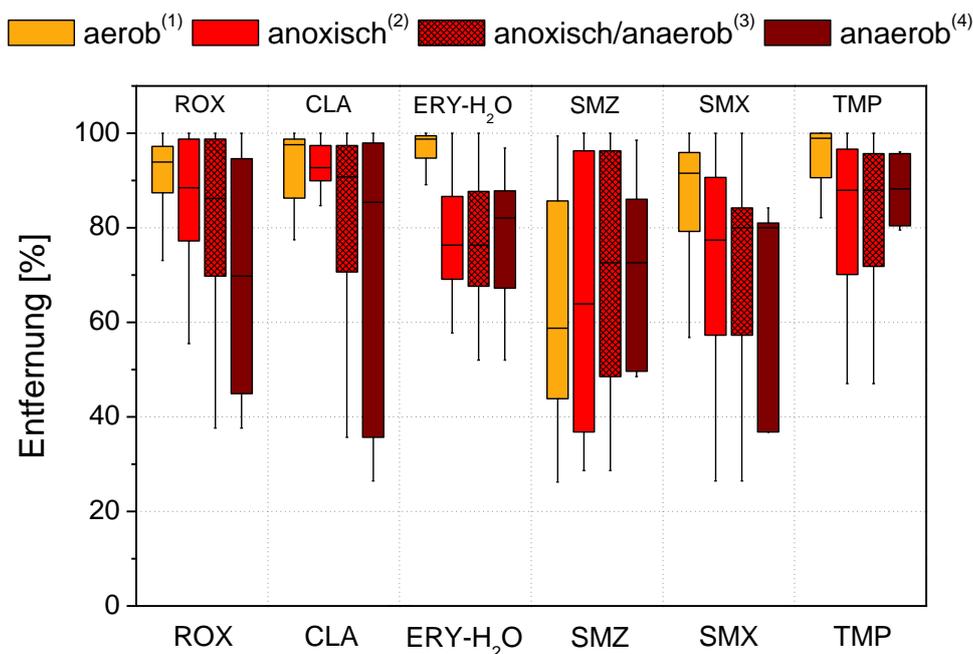
3.1.2 Einfluss unterschiedlicher Redoxbedingungen

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1 und Abbildung 3.4 als Boxplot-Diagramme (Boxen: Perzentil 25 – 75, Whisker: Ausreißer, Strich: Median) dargestellt. Die relativ hohe Streuung der Entfernungsraten (veranschaulicht durch die Box) von Redox- und Temperatursäulen lässt sich auf saisonale Schwankungen des Zulaufwassers, das monatlich von der KA Ruhleben geholt wurde, und auf jahreszeitlich bedingt unterschiedliche Temperaturen (20 ± 5 °C) im Labor zurückführen.

3.1.2.1 Antibiotika

Die verschiedenen Redoxbedingungen in den Säulen führt zu unterschiedlicher Abnahme der zwei Antibiotikaklassen (Abbildung 3.1). Die Makrolide ROX und CLA werden nahezu komplett eliminiert mit geringen Unterschieden zwischen der aeroben und anoxischen Säule (mittlere Entfernung > 85 %). In der anaeroben Säule schwankt die mittlere Entfernung der beiden Makrolide um 70 %. Bei Analyse des Metaboliten von Erythromycin und bei TMP lässt sich eine Redoxsensitivität vermuten, denn in der aeroben Säule werden ERY-H₂O und TMP deutlich besser entfernt, in der anoxischen bzw. anaeroben Säule werden ERY-H₂O um

ca. 20 % und TMP um ca. 10 % schlechter vermindert. Der Median der Abflusskonzentration der aeroben Säule von ROX und CLA liegt jeweils unter 500 ng/L ($c_{\text{ROX}} = 334$ ng/L, $c_{\text{CLA}} = 159$ ng/L) und bei ERY-H₂O ($c_{\text{ERY-H}_2\text{O}} = < \text{BG}$) und TMP ($c_{\text{TMP}} = 44$ ng/L) sogar unter 50 ng/L. Im Abfluss der anoxisch/anaeroben Säule liegen die Median-Konzentrationen der Makrolide über 500 ng/L ($c_{\text{ROX}} = 815$ ng/L, $c_{\text{CLA}} = 590$ ng/L, $c_{\text{ERY-H}_2\text{O}} = 637$ ng/L), von TMP darunter ($c_{\text{TMP}} = 279$ ng/L).



(1) Werte vom 12/2006 – 02/2008 (n = 20)

(2) Werte vom 12/2006 – 09/2007 (n = 13)

(3) Werte vom 12/2006 – 02/2008 (n = 20)

(4) Werte vom 09/2007 – 02/2008 (n = 7)

Abbildung 3.1 Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP ($c_{\text{Antibiotika}} = 3,5 \pm 1,5$ µg/L) in Redoxsäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Umgebungstemperatur: 20 ± 5 °C

Die Sulfonamide SMZ und SMX werden im Vergleich zu den Makroliden generell weniger effektiv eliminiert. SMX wird besser in der aeroben (Median = 92 %, $c_{\text{Median}} = 218$ ng/L) als in der anoxischen/anaeroben Säule (Median = 77 %, $c_{\text{Median}} = 855$ ng/L) entfernt. Als Einziges der untersuchten Antibiotika wird SMZ in der aeroben Säule (Median = 61 %, $c_{\text{Median}} = 886$ ng/L) nicht besser verringert und unterscheidet sich nicht signifikant von den anderen Säulen auch wenn der Abfluß in der anoxisch/anaeroben Sandsäule um 500 ng/L niedriger ist (Median = 73 % $c_{\text{Median}} = 290$ ng/L). Auffällig ist, dass die Entfernraten von SMZ unter allen Redoxzuständen stärker schwanken als es bei den anderen Antibiotika. Diese Beobachtung lässt sich anhand späterer Beobachtungen, bei denen nach Umstellung auf undotiertem Zulauf höhere Konzentrationen von SMZ im Ablauf als im Zulauf gefunden wurden, erklären (siehe Kapitel 3.1.3.2).

Generell schwanken die Eliminationsraten in der anaeroben Säule sehr stark, dies ist auf die instabilen anaeroben Bedingungen während des Versuchszeitraumes zurückzuführen (siehe auch Anhang Abbildung 9.5). Bei Betrachtung der anoxisch/anaeroben Ergebnisse ist der Schwankungsbereich kleiner und somit sind die Ergebnisse robuster als die der anaeroben Säule. Mit Hilfe der summierten Analyse der Säule über den gesamten Versuchszeitraum kann zusammengefasst werden, dass eine Redoxsensitivität aller untersuchten Antibiotika nur zwischen aeroben und anoxisch/anaeroben Redoxverhältnissen besteht. Die Unterschiede zwischen anoxischen und anaeroben Bedingungen sind nicht eindeutig genug.

Die Ergebnisse dieser Sandsäulen-Versuche sind gut mit beschriebenen Entfernungsraten von Antibiotika nach Uferfiltration vergleichbar, auch wenn bei der Uferfiltration ein anderer Konzentrationsbereich vorliegt (Baumgarten et al., 2011; Hamscher et al., 2005; Heberer et al., 2008; Jekel und Grünheid, 2008; Schmidt et al., 2007). Gute Eliminationen der Makrolide ROX (> 99 %), CLA (> 99 %) und ERY-H₂O (> 90 %) durch Uferfiltration beobachteten Heberer et al. (2008) am Wannsee (Berlin). In der gleichen Studie wurde SMX als einziges Antibiotika auch nach einer Aufenthaltszeit von einem Monat im Uferfiltrat nachgewiesen. Sowohl Jekel und Grünheid (2008) als auch Baumgarten et al. (2011) beobachteten eine Abhängigkeit der Entfernung von den Redoxbedingungen: SMX im µg/L-Bereich wurde in Bodensäulen, die mit Oberflächenwasser betrieben wurden, unter aeroben Bedingungen um 30 % bis 68 % besser entfernt als unter anoxischen und um 44 % besser entfernt als unter anaeroben Bedingungen. Diese Ergebnisse widersprechen jedoch Felduntersuchungen, bei denen die Konzentration von SMX nach anoxischer Infiltration in Tegel (Berlin) deutlich stärker gesenkt wurde als nach oxischer Infiltration einer künstlichen Grundwasseranreicherung (Grünheid et al., 2005). Auch Schmidt et al. (2007) stellten eine bessere Entfernung an natürlichen Uferfiltrationsstandorten unter anoxischen und anaeroben Bedingungen für SMX nach einem Aufenthalt im Boden zwischen 7 – 20 Tagen fest. Für Makrolide und TMP wiesen die Autoren gute (> 70 %) bis sehr gute Entfernung (> 80 %) unabhängig von den Redoxbedingungen nach. Die eingeschränkte Entfernung von SMZ wird durch Literatur von Hamscher et al. (2005) bestätigt. Sie zeigten, dass SMZ von sandigen Böden, auf denen vorher Gülle aufgebracht wurde, ins Grundwasser ausgewaschen wird. Die Redoxbedingungen wurden dabei nicht untersucht.

Der Verbleib der Antibiotika in den Sandsäulen als simulierte künstliche Grundwasseranreicherung mit KAA ist in ihrer Effektivität trotz höherer Zulaufkonzentration mit der Infiltration von Oberflächenwasser aus der Literatur vergleichbar (Baumgarten et al., 2011; Heberer et al., 2008; Schmidt et al., 2007): Makrolide und TMP sind im Ablauf nahezu entfernt. Die Elimination von SMX ist abhängig von den Redoxbedingungen und SMZ wird deutlich schlechter als die anderen Antibiotika entfernt.

3.1.2.2 DOC

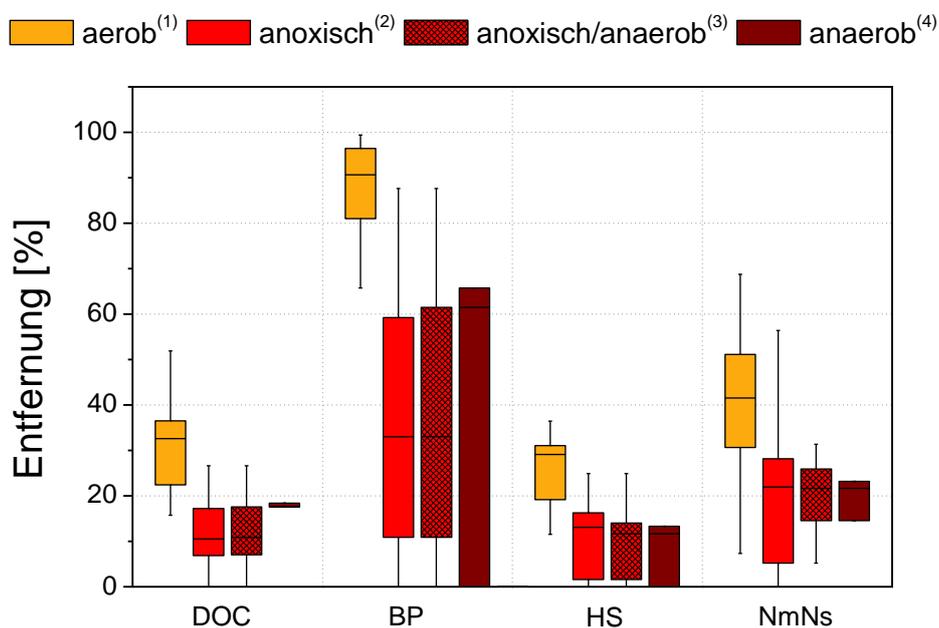
Der DOC ist ein Summenparameter für die im Wasser gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen. Die Abnahme des DOC (siehe Tabelle 3.2) in den Redoxsäulen kann in folgende Reihenfolge geordnet werden: aerob (34 %) > anaerob (23 %) > anoxisch

(14 %). Wie bei den Antibiotika gibt es nur deutliche Unterschiede zwischen der aeroben und der anoxischen bzw. anaeroben Säule. Unter nitratreduzierenden Bedingungen sind die Unterschiede geringer, die Abläufe der anoxischen und anaeroben Säule unterscheiden sich im Mittel nur um 0,2 mg/L DOC.

Tabelle 3.2 Mittlere DOC-Konzentrationen von Zu- und Ablauf der Redoxsäulen ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie Entfernung, DOC-Werte beruhen auf High-TOC-Messung

| Sandsäulen | Zulauf | | Ablauf | | Entfernung [%] |
|--|-------------------------|-----|-------------------------|-----|----------------|
| | c_{DOC} [mg/L] | SD | c_{DOC} [mg/L] | SD | |
| aerob (n = 29, 12/2006 - 02/2008) | 12,1 | 1,5 | 8,0 | 0,7 | 33,8 |
| anoxisch (n = 17, 01/2007 – 09/2007) | 11,7 | 1,4 | 10,1 | 1,3 | 14,2 |
| anaerob (n = 11, 09/2007 – 02/2008) | 13,0 | 1,4 | 9,9 | 1,1 | 23,3 |
| anoxisch/anaerob (n = 28, 12/2006 - 02/2008) | 12,1 | 1,5 | 10,0 | 1,2 | 17,0 |

In Abbildung 3.2 ist ein Diagramm mit Boxplots dargestellt, dass die Entfernung der einzelnen DOC-Fraktionen zeigt. Die Daten basieren auf der Integration aller LC-OCD-Chromatogramme im jeweiligen Fraktionsbereich.



(1) Werte vom 03/2007 – 09/2007 (n = 19)

(2) Werte vom 03/2007 – 09/2007 (n = 15)

(3) Werte vom 03/2007 – 09/2007 (n = 18)

(4) Werte vom 09/2007 – 02/2008 (n = 2)

Abbildung 3.2 Entfernung der DOC-Fraktionen (DOC = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in Redoxsäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Umgebungstemperatur: $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

Alle DOC-Fractionen werden in der aeroben Säule signifikant besser verringert. Die Fraktion der Biopolymere zeigt die beste Elimination (RT: 35 - 45 Min, Median = 91 %). Bei den niedermolekularen Stoffen (Median = 42 %) ist eine deutlichere Minderung als bei den Huminstoffen (RT: 65 - 80 Min, Median = 29 %) zu erkennen. Generell ist die Entfernung aller Fraktionen in der aeroben Säule fast doppelt so effektiv wie in der anoxischen und anaeroben Säule. Wie auch bei den Antibiotika ist unter anoxisch und anaeroben Bedingungen kein deutlicher Unterschied im Entfernungspotential zu erkennen.

Die Entfernung der einzelnen DOC-Fractionen in den Redoxsäulen ist beispielhaft an zwei OC-Spuren in Abbildung 3.3 dargestellt. In beiden OC-Spuren der aeroben Säule in Abbildung 3.3a und b ist gut zu erkennen, wie in der aeroben Säule die BP-Fraktion nahezu komplett entfernt wird. Ein Peak (RT: 75 – 85 Min, Abbildung 3.3a) wird bei der Mehrzahl der LC-OCD-Messungen von Proben der anoxischen Säule beobachtet. Dies kann als Zunahme der Fraktion der niedermolekularen Stoffe aufgrund von Stoffneubildungen interpretiert werden.

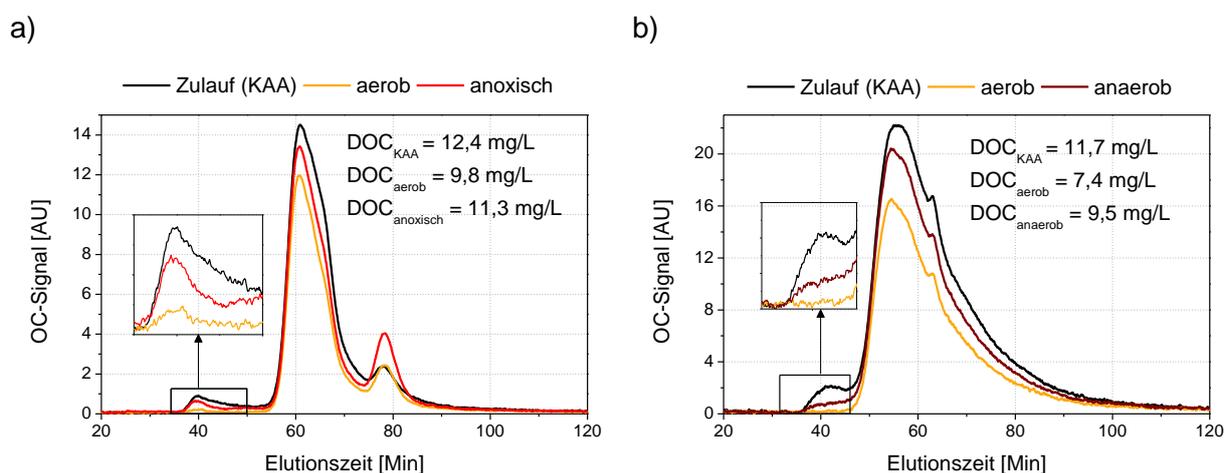


Abbildung 3.3 LC-OCD-Diagramme als Beispiel für die Redoxsäulen ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) a) OC-Spuren vom 11.04.2007, gemessen mit 50S-Säule b) OC-Spuren vom 14.12.2007, gemessen mit 55S-Säule, DOC-Werte beruhen auf Integration des Bypass-Peaks

Auch Grünheid et al. (2005) haben in ihren Untersuchungen den Verbleib des DOC während der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung mit Oberflächenwasser verfolgt. Bei der Uferfiltration sank der DOC-Gehalt langsam und nach Aufenthalt von 120 Tagen im Boden betrug die DOC-Konzentration noch 4,7 mg/L (zu Beginn 7,4 mg/L). Bei der künstlichen Grundwasseranreicherung wurde der DOC schneller entfernt (ca. 2,4 mg/L auf 5 mg/L in ~ 7 Tagen). In einer anderen Studie mit Sandsäulenversuchen, deren Zulauf bzgl. DOC in einem höheren Konzentrationsbereich lag (KAA 1:1 Kanalwasser, DOC = 20 mg/L), wurde nach einer kurzen Aufenthaltszeit von 4 Tagen die Konzentration an DOC um 4 mg/L gesenkt (Maeng et al., 2008). Auch hier ließ sich die Fraktion der Biopolymere leicht und die niedermolekulare Fraktion nur unwesentlich entfernen. Amy und Drewes (2007) untersuchten den Verbleib von aus Abwasser abstammenden DOC-Fractionen in SAT-Systemen. Sie schlussfolgerten, dass nach kurzer Verweilzeit

Biopolymere effektiv abgebaut werden und nach längerem Aufenthalt in anoxischen Zonen Huminstoffe signifikant entfernt werden. Den schnellen Abbau der Biopolymerfraktion unter aeroben Bedingungen bestätigten auch Baumgarten et al. (2011) in ihren Sandsäulen, die mit Oberflächenwasser betrieben wurden. In den Sandsäulen konnten die Biopolymere nach 3,5 Tagen entfernt werden. Außerdem liefern ihre Untersuchungen eine Erklärung für die schlechtere Entfernung unter anaeroben/anoxischen Bedingungen: Die Sandsäulenversuche zeigten, dass die Entfernung der Biopolymere unter diesen Redoxbedingungen erst nach 7 Tagen beginnt und langsamer als unter aeroben verläuft. In Bezug auf die eigenen Sandsäulenversuche bedeutet es, dass nach 10 Tagen die Entfernung der DOC-Fraktionen unter anoxisch/anaeroben Bedingungen noch nicht abgeschlossen ist.

Die Säulenversuche als simulierte Bodenpassage mit einer Aufenthaltszeit von 10 Tagen haben gezeigt, dass unter aeroben Bedingungen in den Säulen der Gehalt des DOC in etwa um das gleiche Maß gesenkt werden konnte wie bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit Tegeler See-Wasser. Auch die Entfernung der einzelnen DOC-Fraktionen entspricht in ihrer Effektivität den Beobachtungen von SAT-Felddaten (Amy und Drewes, 2007). Unabhängig vom Ausgangs-DOC und von der Aufenthaltszeit sind die Entfernungsraten für Biopolymere und für schwerer eliminierbare kleinere Fraktionen vergleichbar (Maeng et al., 2008). Jedoch liegt der DOC-Gehalt im Ablauf aller Säulen mit 8 – 10 mg/L noch deutlich höher als bei den anderen Infiltrationsvarianten. Damit ist die Restkonzentration des DOC nach direkter Versickerung von KAA fast doppelt so hoch wie bei herkömmlicher Versickerung mit Oberflächenwasser (Grünheid et al., 2005). Denn dabei findet vorher durch die Einleitung des KAA über die Vorfluter ins Oberflächenwasser eine Verdünnung statt, die im typischen Fall 1:10 beträgt (BLAC, 2003; European Commission, 2003). Als Beispiel für eine Wasserstrasse mit hohem KAA-Anteil ist der Teltowkanal in Berlin zu nennen. Zur Entlastung der Badegewässer des unteren Oberhavelbeckens wird in den Sommermonaten über eine Druckrohrleitung der KAA der KA Ruhleben zusätzlich zu den anderen KAA anderer Berliner KA (Stahnsdorf, Waßmannsdorf) in den Teltowkanal eingeleitet. Dabei kann der Anteil des KAA im Teltowkanal über 50 % betragen (Heberer et al., 2002). Ein solcher Verdünnungsschritt durch Einleiten des KAA in Oberflächengewässer entfällt bei der direkten Versickerung. Darum deuten die Säulenversuche mit KAA an, dass bei Anwendung der direkten Versickerung von KAA mit einer erhöhten Belastung des Grundwassers zu rechnen ist (Ernst, 2000).

3.1.3 Einfluss unterschiedlicher Temperaturbedingungen

3.1.3.1 Antibiotika

Die aeroben Temperatursäulen (Abbildung 3.4) unterscheiden sich von den Redoxsäulen in ihrer kürzeren hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT = 6 Tage). Die Makrolide CLA, ERY-H₂O sowie TMP werden bei 15 °C und 25 °C mit der gleichen Effektivität entfernt (Median_{15-25 °C}: c_{CLA} = < 80 ng/L, c_{ERY-H₂O} = < BG, c_{TMP} = < BG). In der 5 °C-Säule ist die Elimination aber weniger effektiv und läuft auch weniger stabil ab (Median_{5 °C}: c_{CLA} = 266 ng/L,

$c_{\text{ERY-H}_2\text{O}} = 139 \text{ ng/L}$, $c_{\text{TMP}} = 74 \text{ ng/L}$). Es gibt zwar Unterschiede zwischen der 25 °C- und 15 °C-Säule, diese sind jedoch nicht signifikant (gepaarter t -Test, $p < 0,05$). ROX und SMX werden im Vergleich zu CLA, ERY-H₂O und TMP weniger effektiv entfernt (Median_{5-25 °C}: $c_{\text{ROX}} = < 650 \text{ ng/L}$, $c_{\text{SMX}} = < 260 \text{ ng/L}$). Auch bei diesen beiden Substanzen ist die Entfernung bei 5 °C eindeutig schlechter und schwankt stärker. SMZ wird schlechter und inkonstanter eliminiert als die anderen Antibiotika, zeigt aber auch eine signifikant bessere Entfernung in den wärmeren 15 °C- und 25 °C-Säulen (Median_{5-25 °C}: $c_{\text{SMZ}} = < 440 \text{ ng/L}$).

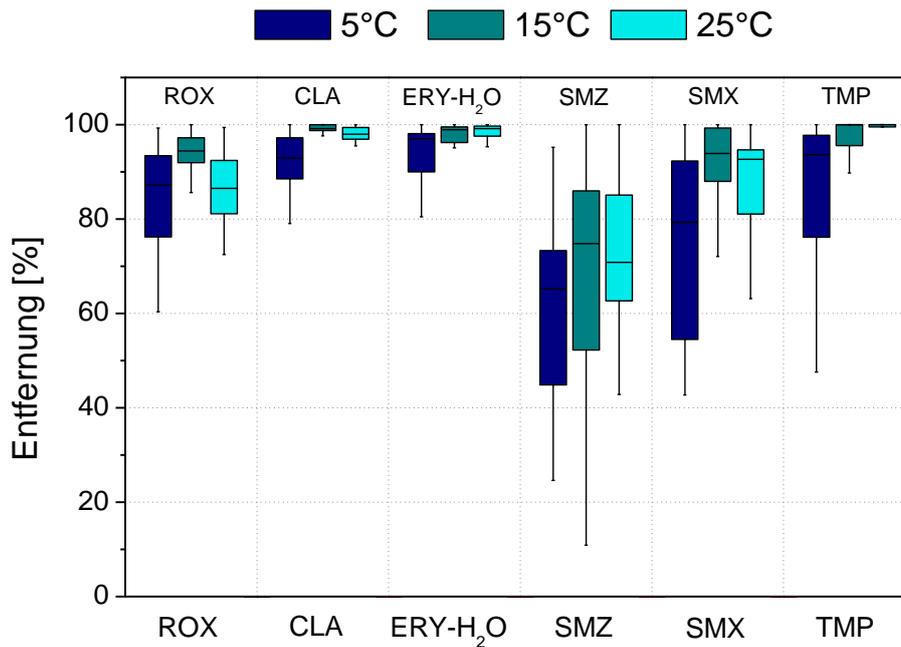


Abbildung 3.4 Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in aeroben Temperatursäulen nach dotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$ (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Min - Max, Median); Werte vom 12/2006 - 02/2008 ($n = 21$),

Die bevorzugte Abnahme der Konzentrationen wurde bei 15 °C und 25 °C beobachtet. Die Präferenz für die wärmeren Säulen deutet darauf hin, dass Bioabbau in den Säulen stattfindet. Die Temperatur ist für den Abbau von entscheidender Bedeutung und mit Zunahme der Temperatur nimmt der Abbau aufgrund von steigender mikrobieller Aktivität bis zum Erreichen eines Optimums zu. Nach der Van't-Hoff-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur- = RGT-Regel) beschleunigen bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C die Lebensprozesse um den Faktor 2 bis 4 innerhalb des Toleranzbereiches des jeweiligen Organismus (Christen und Jaussi, 2004).

Wie auch bei den Redoxsäulen schwankt die Entfernung von SMZ und SMX stärker als die der anderen Antibiotika. Dies deutet auf instabile Entfernungsprozesse hin. Bereits Massmann et al. (2006) beobachteten die Abhängigkeit von der Grundwassertemperatur bei der Entfernung von pharmazeutischen Rückständen in einer künstlichen Grundwasseranreicherungsstelle: Im Sommer ($T = 14 - 25 \text{ °C}$) wurden die Rückstände um eine Größenordnung besser entfernt als im Winter ($T = 0 - 14 \text{ °C}$), da die Temperatur den

mikrobiellen Abbau in ihrer Effektivität beeinflusst. Langsamere Abbau bei 5 °C (40 % in 3 Tagen) und vergleichbare Entfernung bei 15 °C und 25 °C (> 99 % in 3 Tagen) wurde auch von Grünheid et al. (2007) für SMX in Sandsäulenversuchen mit Oberflächenwasser beobachtet.

Im Anschluss an den Säulenversuch mit dotiertem Zulauf wurden die Temperatursäulen mit undotiertem Kläranlagenablauf betrieben (Abbildung 3.5). Für SMZ konnten keine Entfernungsraten berechnet werden, da die Konzentration im KAA Ruheleben unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt, aber im Ablauf Konzentration deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert wurden. Bei ROX konnten nur die letzten drei Ablaufproben genutzt werden, da in den vorher entnommenen Proben die Ablaufkonzentrationen von ROX höher waren als die Zulaufkonzentrationen. Welcher Vorgang dies verursacht und weitere Beobachtungen werden im nachfolgenden Kapitel 3.1.3.2 vorgestellt und erläutert.

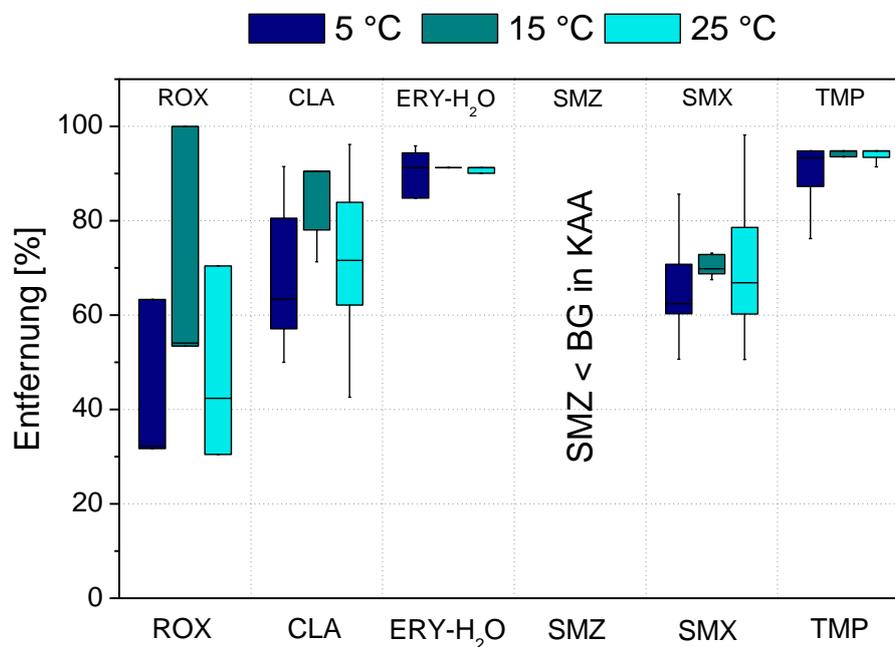


Abbildung 3.5 Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in aeroben Temperatursäulen nach undotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = 230 - 590 \text{ ng/L}$ (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Min - Max, Median); Werte vom 04/2008 - 11/2008 ($n = 10$) außer ROX ($n = 3$)

Auch bei geringen Konzentrationen im Zulauf (Antibiotikakonz. des KAA Ruheleben siehe Tabelle 2.1) werden ERY-H₂O und TMP nahezu komplett entfernt. Auffällig ist die verschlechterte Verminderung bei CLA ($\Delta_{\text{dotiert.}-\text{undotiert}} = 10 - 30 \%$) und SMX ($\Delta_{\text{dotiert.}-\text{undotiert}} = 20 - 25 \%$). Vergleicht man jedoch die absoluten Zahlen, (siehe Tabelle 3.3 und im Anhang Tabelle 9.14 und Tabelle 9.15) so hat sich die Ablaufkonzentration nach undotiertem KAA (undot.) im Vergleich zum vorher dotiertem Zulauf (dot.) bei SMX kaum geändert. Relativ verschlechtern sich die Entfernungsraten, weil die entfernte Menge kleiner ist. Dagegen ist bei CLA die Ablaufkonzentration in der 5 °C- und 15 °C-Säule um die Hälfte niedriger und nur in der 25 °C-Säule auf dem gleichen Niveau wie bei dem dotiertem Zulauf.

Tabelle 3.3 Median-Konzentrationen der Antibiotika CLA und SMX im Ablauf der Temperatursäulen nach Dotierung (dot.) und ohne Dotierung (undot.) des Zulaufs im Vergleich

| | 5°C [ng/L] | | 15°C [ng/L] | | 25°C [ng/L] | |
|-----|------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| | dot. | undot. | dot. | undot. | dot. | undot. |
| CLA | 266 | 107 | 49 | < BG | 78 | 74 |
| SMX | 250 | 276 | 255 | 227 | 185 | 247 |

Für SMX könnte diese Beobachtung ein Hinweis darauf sein, dass ein Schwellenwert erreicht wurde. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Mikroorganismen infolge der Einstellung der Dotierung sich erst an die deutlich geringere Substratkonzentration im Zufluss der Säulen adaptieren mussten. Demnach müsste die Ablaufkonzentrationen in den ersten Monaten (04. - 06.2008) höher sein und dann im weiteren Verlauf aber sinken. In Abbildung 3.6 ist die Entfernung von SMX in den aeroben Temperatursäulen während des Betriebes ohne Dotierung dargestellt. Der zeitliche Verlauf ist nicht mit den absoluten Ablaufkonzentrationen dargestellt. Die Zulaufkonzentrationen schwanken in diesem Zeitraum um ca. 200 ng/L, so dass eine Betrachtung der relativen Entfernung sinnvoller ist.

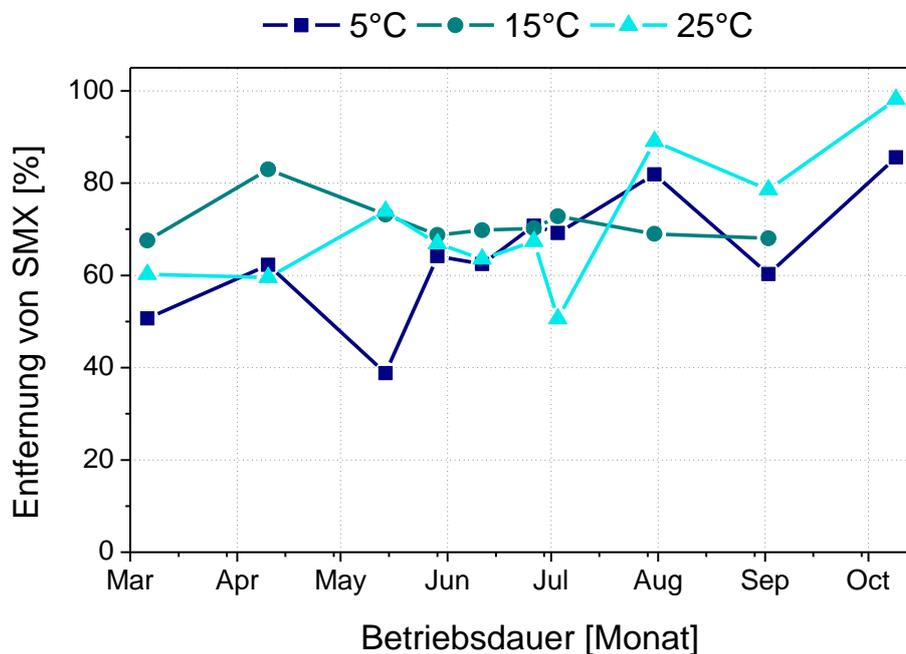


Abbildung 3.6 Zeitlicher Verlauf der Entfernung von SMX in den aeroben Temperatursäulen nach undotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = \sim 0,5 \mu\text{g/L}$; Werte vom 04./2008 - 11./2008

Auch wenn die Ablaufkonzentrationen leicht schwanken, so ist doch in der 5 °C- und 25 °C-Säule ab Juli 2008 eine Steigerung der Entfernung um ca. 35 % nachweisbar. In der 15 °C-Säule ist die Entfernung während der gesamten Betriebsdauer stabil und es gibt keine Steigerung. Möglich ist, dass der Beobachtungszeitraum für die 15 °C-Säule während des

undotierten Zulaufs zu kurz war (Probenahme vom 05.11.2008 konnte nicht ausgewertet werden). Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass eine Anpassung der Mikroorganismen an die niedrigere SMX-Eingangskonzentration nicht erfolgte, da eine Optimierung der Entfernung nicht mehr möglich war.

Beobachtungen von Baumgarten et al. (2011) unterstützen diese Schlussfolgerungen. Denn sie erfassten in undotierten Sandsäulenversuchen (HRT: 14 d) mit Tegeler Seewasser ($c_{\text{SMX}} = 0,25 \mu\text{g/L}$) eine langsame Steigerung der Entfernungsleistung von SMX nach Installation der Versuchsanlage: Nach 9 Monaten war noch keine signifikante Entfernung zu beobachten, nach 27 Monaten wurde SMX zu 57 % unter aeroben Bedingungen entfernt. Baumgarten et al. (2011) schlussfolgern, dass nach Etablierung einer Biomasse sich diese erst langsam an den Abbau von SMX gewöhnt und dieser Prozess kann Jahre dauern, bis das vollständige Entfernungspotential erreicht wird. Bei dotierten Säulen (SMX: $4 \mu\text{g/L}$) verlief der Adaptionsprozess deutlich schneller. Nach Baumgarten et al. (2011) ist der Abbau nicht von einem bestimmten Schwellenwert abhängig, sondern von der Laufzeit der Versuchsanlage bzw. der Uferfiltrations- oder künstlichen Grundwasseranreicherungsanlage. Vermutete Schwellenwertkonzentrationen um $\sim 0,3 \mu\text{g/L}$ von Grünheid et al. (2008) in temperaturabhängigen Sandsäulenversuchen lassen sich auch auf eine nicht ausreichend lange Adaptionszeit zurückführen. Die eigenen Säulenversuche liefen zum Zeitpunkt der Umstellung von $\mu\text{g/L}$ - auf ng/L -Konzentrationsbereich bereits 2 Jahre mit KAA und waren an das Medium KAA sowie SMX als Substrat adaptiert. Deswegen dauerte die Umstellung des Abbaus auf die niedrige SMX-Konzentration nur 4 Monate.

Eine mögliche Erklärung für die verringerte Konzentration von CLA im Ablauf der undotierten gegenüber den dotierten Säulen wäre, dass die Adaptation an die geringe Konzentration von CLA schneller verlief. Eine Aussage zu den primären Entfernungsmechanismen der Antibiotika ist jedoch erst nach Auswertung der Batch-Abbauversuche möglich.

Generell ist die Entfernung aller Makrolide im undotierten Zulauf in der $15 \text{ }^\circ\text{C}$ -Säule am besten. Dies bestätigten auch die Signifikanztests (gepaarter t -Test, $p < 0,05$). SMX und TMP werden bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gleichgut entfernt.

3.1.3.2 Zusätzliche Beobachtungen

Im Versuch mit undotiertem Zulauf (Abbildung 3.7) sind die Ablaufkonzentrationen von ROX ($c_{\text{Max}} = 1,8 \mu\text{g/L}$) und SMZ ($c_{\text{Max}} = 1,8 \mu\text{g/L}$) in den ersten Wochen deutlich höher als der Zulauf ($c_{\text{Max}} = 0,6 \mu\text{g/L}$ bei ROX und $< \text{BG}$ bei SMZ), so dass im Mittel keine positive Entfernung berechnet werden konnte. Dieser Trend ist in allen drei Temperatursäulen zu beobachten. Erst nach drei Monaten sinkt die Konzentration bei ROX unter die Zulaufkonzentration und bei SMZ unter die Bestimmungsgrenze.

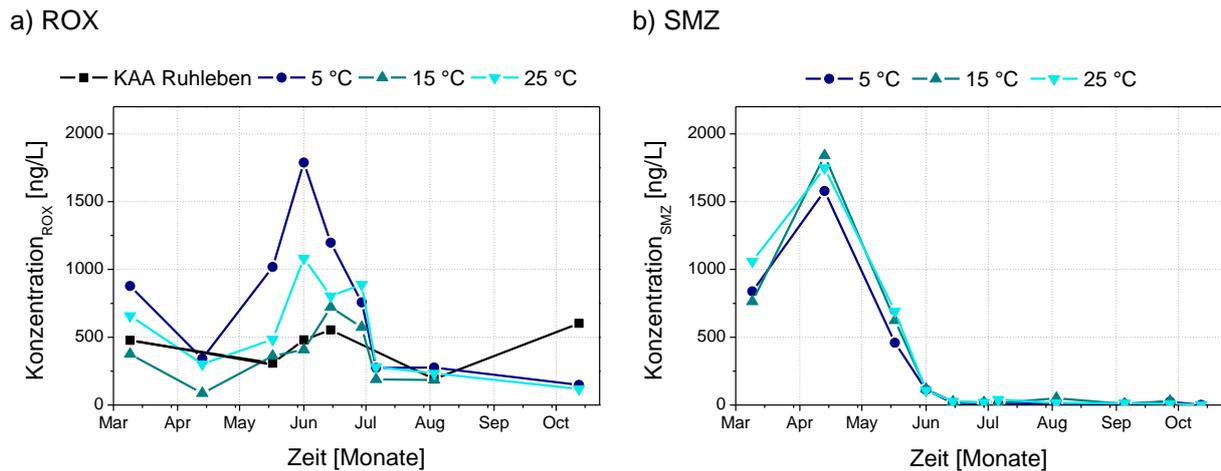


Abbildung 3.7 Zulauf- (undotierter KAA Ruhleben) und Ablaufkonzentration der aeroben Temperatursäulen (03 – 11/2008) von a) ROX und b) SMZ (Konz. im KAA unterhalb der BG von 25 ng/L)

Ähnliches ist bei der aeroben Redoxsäule zu beobachten, die für eine neue Versuchsreihe (beschrieben in Kapitel 2.1.3.3, Ergebnisse in Kapitel 4.3) mit ozoniertem KAA beschickt wurde. Die Hintergrundkonzentration der Antibiotika wird durch Ozonung mit einer Zehrung von $0,6 - 0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ nahezu entfernt (ROX = $58 \pm 51 \text{ ng/L}$; SMZ < BG, SMX < BG). Auch hier werden mit geändertem Zufluss deutlich höhere Abflusskonzentrationen von ROX ($> 750 \text{ ng/L}$) und SMZ ($> 4 \text{ } \mu\text{g/L}$) detektiert.

Diese Beobachtungen lassen sich mit Desorption von ROX und SMZ erklären. Demzufolge ist der Sand oder der organische Belag auf den Sandpartikeln ein Adsorbens für diese Antibiotika und Adsorption neben Bioabbau für ROX und SMZ ein relevanter Entfernungsmechanismus. Wieviel die Adsorption zur deren Gesamtentfernung beiträgt, soll eine Überschlagsrechnung zeigen. Während der Dotierung (15 Monate: 12/2006 - 02/2008, $c_{\text{dot}} = 3,5 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{g/L}$) wurden auf eine Säule (Flussrate: 18 L/Monat) ca. $63 \pm 27 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Substanz}}/\text{Monat}$, insgesamt $882 \pm 378 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Substanz}}$ gegeben. Von SMZ wurden während des Dotierungszeitraumes ca. $10,8 \pm 2,0 \text{ } \mu\text{g}/\text{Monat}$ und im Abfluss der Temperatursäulen detektiert, insgesamt ca. $163 \pm 30 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}$ (basierend auf den Abflusskonzentrationen in Tabelle 9.14). Es wurden ca. $52 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}/\text{Monat}$ in den Säulen entfernt und insgesamt in den 15 Monaten ca. $719 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}$ von $882 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}$. Im Zeitraum ohne Dotierung konnten in den ersten Monaten (03 – 07/2008) noch $13,9 \pm 1,0 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}/\text{Monat}$ und insgesamt ca. $69 \pm 5 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}}$ nachgewiesen werden (basierend auf den Abflusskonzentrationen in Tabelle 9.15). Diese grobe Bilanzierung zeigt, dass ca. 10 % ($719 \text{ } \mu\text{g}_{\text{SMZ}} = 100\%$) der in den Säulen entfernten Menge von SMZ desorbieren. Für ROX sieht die Bilanzierung wie folgt aus: Insgesamt wurden $147 \pm 57 \text{ } \mu\text{g}$ ($9,8 \pm 3,8 \text{ } \mu\text{g}/\text{Monat}$) ROX im Ablauf während des Dotierungszeitraumes detektiert und somit in den 15 Monaten insgesamt $735 \text{ } \mu\text{g/L}$ entfernt. Ohne Dotierung (03 – 11/2008, $c_{\text{ROX}} = 427 \pm 73 \text{ ng/L}$) wurden insgesamt $30 \pm 33 \text{ } \mu\text{g}$ ROX ($3,3 \pm 3,7 \text{ } \mu\text{g}/\text{Monat}$) nach Abzug der ROX-Fracht im KAA im Ablauf nachgewiesen. Demnach wurden ca. 4,1 % ($735 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}_{\text{ROX}} = 100\%$) der in den Säulen entfernten Menge von ROX desorbiert. Auf Grundlage der Bilanzierung der Desorption ist der Anteil der Adsorption an der

Gesamtentfernung von ROX und SMZ als eher gering zu bewerten. Aber bei dieser Einschätzung muss folgendes beachtet werden: Es ist nicht auszuschließen, dass beim Auswaschen die Konzentration der desorbierten Antibiotika durch biologische Aktivität bereits verringert wurde. Außerdem ist unklar, wie groß der desorbierte Anteil im Verhältnis zur insgesamt adsorbierten Menge der Analyten ist.

Inwieweit Adsorption zur Entfernung der geprüften Antibiotika beiträgt und ob bevorzugt durch Adsorption und / oder durch biologischen Abbau in den Sandsäulen entfernt wird, sollen die Ergebnisse der verschiedenen Abbauversuche in Kapitel 3.2 zeigen.

3.1.3.3 DOC

Der DOC (Tabelle 3.4) in den temperaturkontrollierten Säulen wurde am besten bei 15 °C (31 %) und bei 25 °C (26 %) entfernt, im Vergleich zu 5 °C (22 %). Die bessere Entfernung in den warmen Säulen mit signifikanter Präferenz für 15 °C (gepaarter *t*-Test, $p < 0,05$) entspricht auch den Beobachtungen, die bei den Antibiotika gemacht wurden.

Tabelle 3.4 Mittlere DOC-Konzentrationen von Zu- und Ablauf der aeroben Temperatursäulen sowie Entfernung, DOC-Werte beruhen auf High-TOC-Messung

| Sandsäulen | Zulauf | | Ablauf | | Entfernung [%] |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|----------------|
| | c_{DOC} [mg/L] | <i>SD</i> | c_{DOC} [mg/L] | <i>SD</i> | |
| 5 °C (n = 50, 12/2006 - 10/2008) | 12,0 | 1,3 | 9,4 | 1,0 | 21,9 |
| 15 °C (n = 50, 12/2006 - 10/2008) | 12,0 | 1,3 | 8,3 | 0,9 | 30,7 |
| 25 °C (n = 50, 12/2006 - 10/2008) | 12,0 | 1,3 | 8,8 | 1,0 | 26,4 |

Beim Vergleich der Entfernrates der aeroben Redoxsäule (siehe Tabelle 3.2) mit der von der Temperatur vergleichbaren 15 °C-Säule liegt die Entfernung in der gleichen Größenordnung. Die um 4 Tage kürzere Aufenthaltszeit in der Säule reicht aus, um den Gesamt-DOC um ~ 4 mg/L zu verringern. Die Aufklärung über die Kinetik der einzelnen Fraktionen geben Baumgarten et al. (2011): Sie beobachten eine Elimination der Biopolymere innerhalb von 4 Tagen unter aeroben Bedingungen ($T = 11$ °C). Weitere Aussagen zur Kinetik der anderen DOC-Fraktionen kann der im Folgenden beschriebene Abbauversuch mit dem Säulensand als Inokulum liefern (siehe Kapitel 3.2.1.3).

In Abbildung 3.8 wird die Abnahme der einzelnen DOC-Fraktionen abhängig von der Temperatur als Boxplot dargestellt. Die Fraktionen der Biopolymere werden wie in der aeroben Redoxsäule zu 90 % eliminiert. Die Entfernung ist dabei in der 15 °C- und 25 °C-Säule gleich effektiv. Auch der Gehalt der Huminstoffe wird in diesen beiden Säulen besser entfernt. Die Verringerung ist um ca. 10 % effektiver als in der 5 °C-Säule. Nur bei der niedermolekularen Fraktion gibt es eine klare Präferenz für die 15 °C-Säule. Das heißt, dass bei $T \geq 15$ °C die Entfernung der kleineren Moleküle optimal ist, bei $T < 15$ °C die Entfernung aller Fraktionen geringer ist.

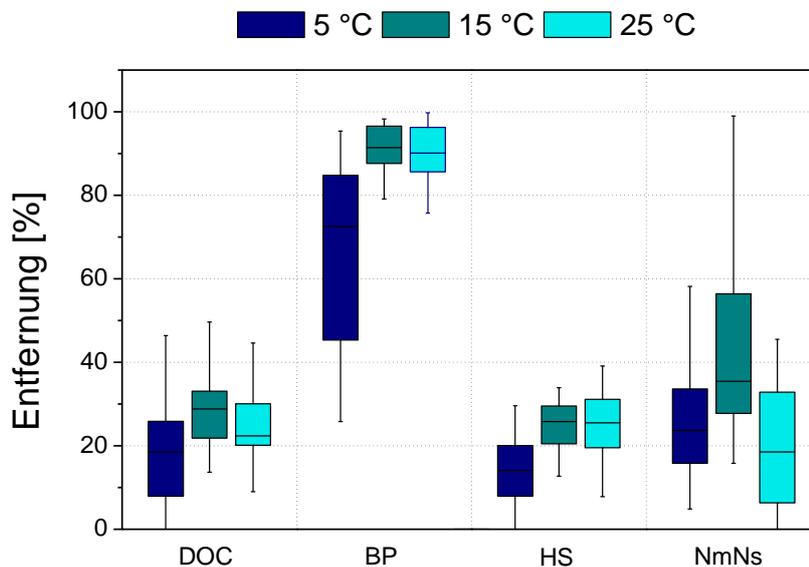


Abbildung 3.8 Entfernung der DOC-Fractionen (DOC = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in aeroben Temperatursäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Werte vom 03/2007 - 01/2008 (n = 19)

Warum die 25 °C-Säule die niedermolekulare Fraktion weniger verringert, erklärt Abbildung 3.9. Diese zeigt die OC- und UV-Spuren einer LC-OCD-Messung als Beispieldiagramm.

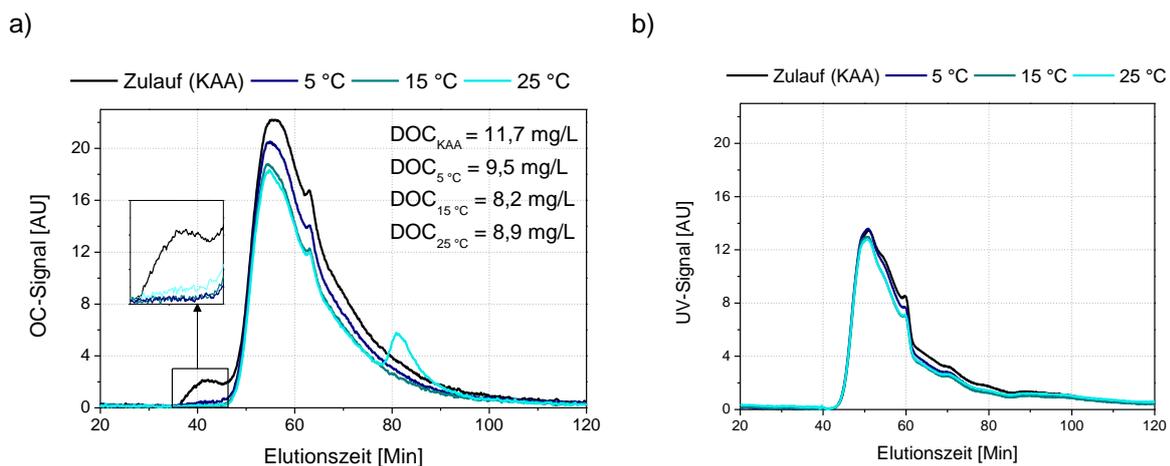


Abbildung 3.9 LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) als Beispiel für die aeroben Temperatursäulen vom 14.12.2007, a) OC - Spur, b) UV-Spur

Im OC-Chromatogramm (Abbildung 3.9a) ist deutlich zu erkennen, dass bei 25 °C im niedermolekularen Bereich (RT = 80 – 90 Min) neue Verbindungen gebildet werden. Das UV-Chromatogramm (Abbildung 3.9b) beweist, dass es sich dabei um nicht UV-aktive, folglich

um nicht aromatische Substanzen handelt. Dieser Peak im niedermolekularen Bereich ist keine vereinzelte Beobachtung, sondern wurde bei der Mehrzahl der LC-OCD-Messungen der 25 °C-Säule beobachtet. Somit ist ein Fehler in der Chromatographie oder ein Durchbruch von Salzen aus den Eluenten auszuschließen.

Literaturdaten helfen bei der Charakterisierung der Kinetik in den Säulen: Grünheid et al. (2008) untersuchten den Verbleib der verschiedenen DOC-Fraktionen in Sandsäulen, die mit Oberflächenwasser betrieben wurden und deren Probenahmen nach unterschiedlicher Aufenthaltszeit erfolgten. Deren Ergebnisse demonstrierten, dass der Einfluss der Temperatur erst im weiteren Verlauf der Infiltrationsstrecke (1 – 6 Tage) beginnt. Nach ca. 1 Tag wurde in allen Temperatursäulen ca. 1 mg/L DOC entfernt. Dies wurde auf Mineralisation leicht abbaubarer DOC-Anteile und auf Adsorption zurückgeführt. Mit zunehmender Aufenthaltszeit war der Einfluss der Temperatur deutlich erkennbar und nach 6 Tagen war der DOC bei 25 °C um 2 mg/L gesenkt. Damit war die Entfernung bei 25 °C um 3 % effektiver als bei 15 °C und um 9 % besser als bei 5 °C. Im Vergleich der Ergebnisse von Grünheid et al. (2008) aus den Säulenversuchen mit Oberflächenwasser mit den eigenen Ergebnissen aus Säulen mit KAA wurde im Ablauf um 2,6 - 3,2 mg/L mehr DOC absolut entfernt. Trotzdem liegt der DOC-Gehalt in den eigenen Versuchen immer noch um max. 3,3 mg/L höher als beim Betrieb der Säulen mit Oberflächenwasser. Dieser Vergleich des an sich gleichen Säulensetups aber mit unterschiedlichen Betriebswässern (Oberflächenwasser vs. KAA) zeigt folgendes: Unabhängig von den vorherrschenden Temperaturbedingungen wäre bei der direkten Versickerung mit KAA und vergleichsweise kurzer Aufenthaltszeit im Boden mit einer erhöhten Belastung des Grundwassers durch organische Wasserinhaltsstoffe (Humin- und niedermolekularen Stoffe) zu rechnen.

3.2 Biologische Abbauversuche

3.2.1 Aerob - mit Sand als Inokulum

Ziel des folgenden Versuchs war die Differenzierung zwischen Abbau und Adsorption als Entfernungsmechanismen. Um die Ergebnisse dieses Abbauversuches direkt auf die durchgeführten Sandsäulenversuche beziehen zu können, wurde Sand nach Beendigung der Sandsäulenversuche aus der 15 °C-Säule entnommen und als Inokulum für die aeroben Abbauversuche ($c_{\text{Antibiotika}} = 0,5, 2, 100, 5000 \mu\text{g/L}$) verwendet. Damit der organische Belag als potentiell Sorbens und als biologisch aktiver Film auf den Sandkörnern bleibt, wurde ein adaptierter Versuchsaufbau nach Baumgarten et al. (2011) gewählt (siehe Kapitel 2.1.2.1). Die Probe zur Adsorptionskontrolle wurde nach 3 Stunden genommen. Es wurde davon ausgegangen, dass diese Zeit ausreichend lang für Adsorption und zu kurz für Bioabbau ist. Die Güte des organischen Belags und die Aktivität der Biomasse des Säulensandes bei den gewählten Startkonzentrationen wurden in zwei Parallelansätzen mit Anilin als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle überprüft. Der DOC des Anilins war nach 14 Tagen aufgebraucht. Die Konzentration der Antibiotika von 5000 $\mu\text{g/L}$ wurde so hoch

gewählt, um ggf. die Mineralisation der Antibiotika über die DOC-Messung verfolgen zu können. Trotzdem ist nicht von einer Inhibition der Bakterien durch die Antibiotika auszugehen. Antibiotika werden zur Bekämpfung von einzelnen Bakterienstämmen entwickelt. Daher kann ihre antibakterielle Wirkung nicht einfach auf ein Boden-Ökosystem übertragen werden. Bei Untersuchungen von Dantas et al. (2008a) waren isolierte Bakterienstämme aus verschiedenen Böden in der Lage, Antibiotika, die im mg/L-Bereich vorlagen, als Kohlenstoffquelle zu nutzen.

Im folgenden Abschnitt wird der Begriff Adaption wiederholt verwendet. Darunter wird die Fähigkeit der Mikroorganismen verstanden, sich auf veränderte Substratbedingungen bzw. Antibiotikakonzentrationen einzustellen.

3.2.1.1 Antibiotika

In Abbildung 3.10a sind zuerst die Ergebnisse der Adsorptionskontrolle als Entfernung der Ausgangskonzentrationen in % zusammengefasst. Außerdem sind unter b) als ergänzende Angabe die sich daraus ergebenden Verteilungskoeffizienten für Sand/Wasser, K_d -Werte und auf den c_{org} des Belages normierte K_{oc} -Werte, berechnet. Die K_d - und K_{oc} -Werte sollen nur eine Abschätzung der Adsorption und Vergleich mit der Literatur ermöglichen. Die berechneten K_d - und K_{oc} -Werte für alle Konzentrationen befinden sich im Anhang in Tabelle 9.18. Die Berechnung erfolgte nach den in Kapitel 2.1.2.1 beschriebenen Gleichungen. Ein organischer Anteil konnte nur für den abgelösten Belag bestimmt werden, der c_{org} beträgt 0,18 %. Das Trockengewicht des Belages, der sich im Laufe der Betriebszeit der Sandsäulen auf dem technischen Sand ausgebildet beträgt ca. 3,5 g/kg Sand.

Die gemittelten relativen Entfernungen ($n = 2$) durch Adsorption sind in Abbildung 3.10 und nach 14 bzw. 28 Tagen sind in Abbildung 3.11a und b aufgezeigt. In Abbildung 3.11 ist zum Vergleich die Entfernung durch Adsorption als schwarzer Strich in den Säulendiagrammen dargestellt. Die Beladungen (q in $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{Sand}}$) der Antibiotika in allen Ansätzen der Adsorptionsprobe sind im Anhang in Tabelle 9.19 aufgelistet.

Wie es die $\log K_{ow}$ -Werte für die Makrolide andeuten (siehe Tabelle 1.5), reichern sich diese Antibiotika in deutlich höheren Konzentrationen in der partikulären Phase an als die Sulfonamide und TMP. Bei den Makroliden werden ROX und CLA ($q_{2\mu\text{g}/\text{L}} = 1-1,5 \mu\text{g}/\text{kg}$, $q_{100\mu\text{g}/\text{L}} = 60-70 \mu\text{g}/\text{kg}$) ungefähr gleich gut adsorbiert. Der Metabolit von ERY wird hingegen nur halb so effektiv adsorbiert ($q_{2\mu\text{g}/\text{L}} = 0,9 \mu\text{g}/\text{kg}$, $q_{100\mu\text{g}/\text{L}} = 38 \mu\text{g}/\text{kg}$). Im Vergleich mit ROX, CLA und ERY- H_2O sind die Verteilungskoeffizienten der Sulfonamide + TMP deutlich niedriger. Im KAA ohne Dotierung liegt die Konzentration von SMZ unter der Nachweisgrenze. Daher kann die Adsorption hier nicht erfasst werden. Für SMX und TMP lassen sich K_d -Werte nur für den 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ -Doppelansatz angeben, da nur in diesem Ansatz Adsorption nachweisbar ist ($q_{\text{SMX}} = 5,5 \mu\text{g}/\text{kg}$, $q_{\text{TMP}} = 8,0 \mu\text{g}/\text{kg}$). Diese liegen in der Größenordnung von SMZ ($q_{2\mu\text{g}/\text{L}} = 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$, $q_{100\mu\text{g}/\text{L}} = 9,1 \mu\text{g}/\text{kg}$). Zur Adsorption der untersuchten Antibiotika im Boden sind nur K_d -Werte von SMZ und SMX in der Literatur vorhanden (vgl. Tabelle 1.5). Für beide Sulfonamide sind die experimentell ermittelten K_d -Werte kleiner als in der Literatur, liegen aber im Fall von SMZ in einer Größenordnung.

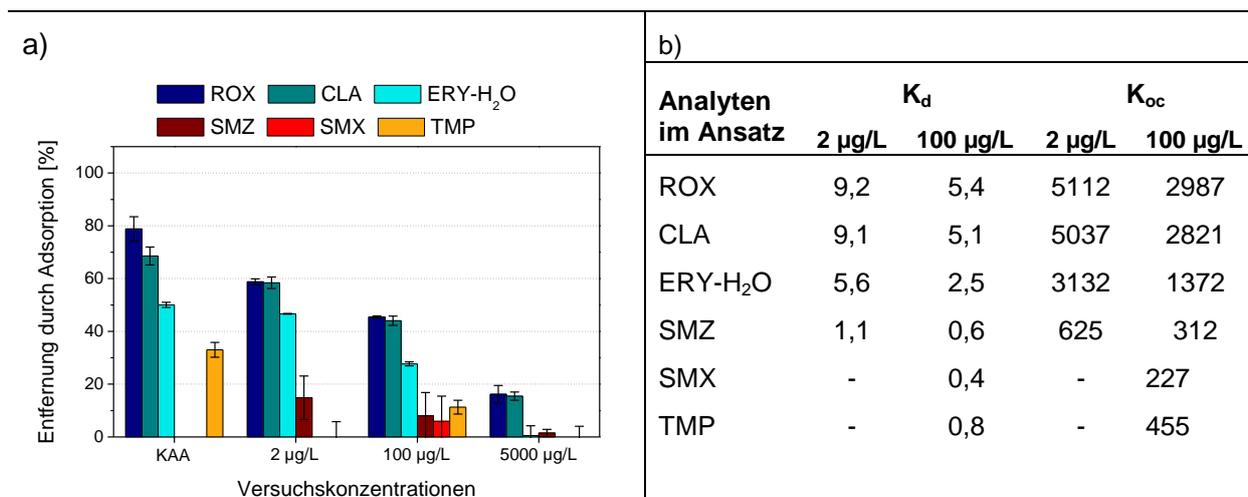


Abbildung 3.10 a) Relative Durchschnittsentfernung ($n = 2$) nach 3 Stunden (mit Fehlerbalken) vom aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C und b) K_d des Sandes im Abbaueversuch nach 3 Stunden

Bezüglich des K_{oc} bei 2 µg/L, als Konzentrationsbereich der den Realkonzentrationen in der aquatischen Umwelt nahe kommt, wären die Makrolide und SMZ nach der Mobilitätsklassifikation von Hollis (1991) als geringfügig mobil ($K_{oc\text{-slightly mobile}}$: 500 - 4000) und SMX sowie TMP als gemäßigt mobil ($K_{oc\text{-moderately mobile}}$: 75 - 499) zu bewerten.

In der folgenden Abbildung 3.11 sind die relativen Entfernungen nach a) 14 und b) 28 Tagen abgebildet. Die beste Entfernung nach 14 Tagen ist für SMX (Abbildung 3.11a) zu beobachten. Dabei ist der Abbau von SMX nicht durch die Höhe der Ausgangskonzentration beeinflusst, denn SMX ist über den gesamten Konzentrationsbereich bereits nach 14 Tagen nicht mehr zu detektieren.

Die Entfernungsraten für die Makrolide und TMP im KAA- und im 2 µg/L-Ansatz (86 – 99 %, Abbildung 3.11a) zeigen, dass die Konzentration dieser Stoffe nach 14 Tagen, vergleichbar mit SMX, gesenkt wurde. Mit ansteigenden Konzentrationen sinkt die Entfernungsleistung: im 100 µg/L-Ansatz bei den Makroliden auf 60 - 80 % und um ca. 30 % bei TMP. Bei einer Startkonzentration von 5000 µg/L werden nur noch < 30 % der Makrolide und TMP entfernt. Nach 28 Tagen (Abbildung 3.11b) sind die verbliebenen Rückstände der Makrolide im 2 µg/L- und 100 µg/L-Ansatz eliminiert. Nur im 5000 µg/L-Ansatz sind noch 10 % der Makrolide und 20 % von TMP nachweisbar.

Die Entfernung von SMZ im 2 µg/L-Ansatz nach 14 Tagen stimmt gut mit der Adsorptionskontrolle von SMZ (14,9 %) überein. In diesem Zeitraum fand demnach kein biologischer Abbau von SMZ statt.

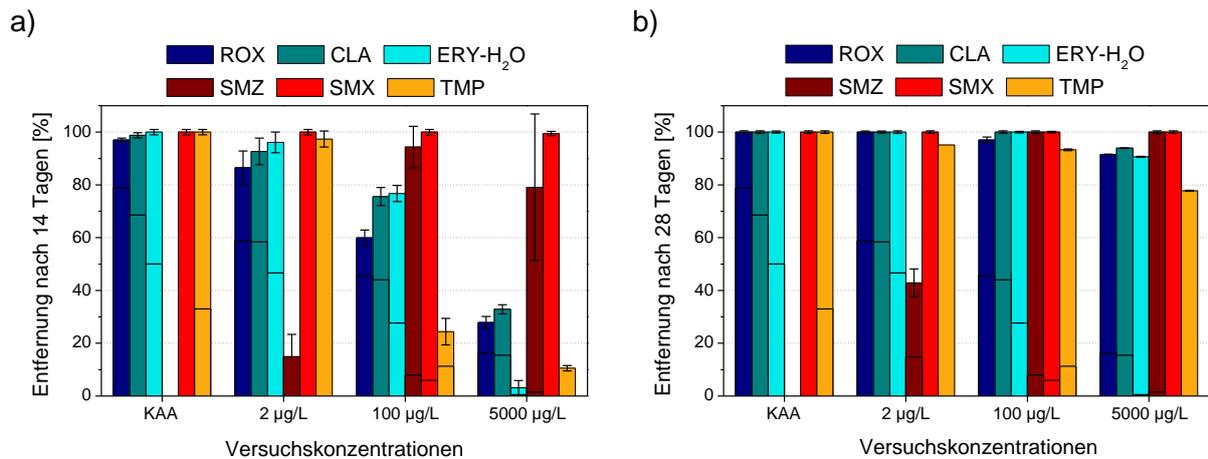


Abbildung 3.11 Relative Durchschnittsentfernung (n = 2) (a) nach 14 Tagen (b) nach 28 Tagen mit Fehlerbalken vom aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C; Schwarze Striche = Adsorptionskontrolle, TMP in 2 µg/L (n = 1)

Das Absinken der relativen Entfernung mit steigender Konzentration bei den Makroliden und TMP deutet auf Adsorption als primären Entfernungsmechanismus hin. Eine Inhibierung der Biomasse bei Zugabe von jeweils 5000 µg/L Antibiotika kann ausgeschlossen werden, denn LC-OCD-Messungen dieser Proben zeigen eine deutliche Abnahme nach 14 und 28 Tagen, die nur auf Bioabbau zurückzuführen ist (siehe Anlage Abbildung 9.6). Ab einer Konzentration von 5000 µg/L ist die Adsorptionskapazität des Sandes bzw. des Sandbelages erschöpft. Bei der Versuchsdurchführung wurde der Sand bis zur Adsorptionsprobenahme stündlich, danach aber nur noch einmal täglich bewegt. Es ist also nicht auszuschließen, dass bei den Probenahmen nach 3 Stunden die Konzentrationen der Makrolide und TMP noch nicht im Gleichgewicht zwischen Sand und KAA vorlagen. Das heißt: Durch das nachfolgende Drehen der Versuchsgefäße wurden neue Adsorptionsplätze zugänglich und die vollständige Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wird erst durch die Probenahme nach 14 Tagen erfasst. Die gesteigerte Entfernung von Tag 14 zu Tag 28 ist aber nur mit biologischem Abbau zu erklären. Denn die deutliche Verbesserung in der Entfernung im 5000 µg/L-Ansatz um ca. 50 % bei den Makroliden und um ca. 70 % bei TMP ist nicht auf Adsorption zurückzuführen. Im Fall von TMP, das deutlich schlechter adsorbiert als die Makrolide, ist die Startkonzentration im mg/L-Bereich höchstwahrscheinlich zu hoch, um TMP durch mikrobiellen Abbau innerhalb von 28 Tagen vollständig zu verstoffwechseln. Eine antibakterielle bzw. toxische Wirkung durch die hohe Initialkonzentration auf die vorhandenen Mikroorganismen kann allerdings durch die parallelen Anilinansätze ausgeschlossen werden. Der verzögerte Abbau zeigt ferner, dass die Mikroorganismen im Sand eine begrenzte Umsatzrate für bestimmte Antibiotika haben. Das bedeutet, dass bei erhöhter Stoffmenge an Antibiotika im mg/L-Bereich deren Stoffwechsel nicht in der Lage ist, diese in der gleichen Zeit abzubauen wie bei geringeren Konzentrationen.

Die Zunahme der Entfernung von SMZ ab > 100 µg/L deutet auf biologischen Abbau hin. Nach 14 Tagen ist der Abbau noch nicht beendet, sondern erst nach 28 Tagen ist SMZ nicht

mehr in den Ansätzen nachweisbar. Auffallend ist, dass nach 28 Tagen SMZ auch im 2 µg/L-Ansatz um ca. 30 % verringert wurde. Hier ist eine Interpretation schwierig: Die auf den Abbau von SMZ spezialisierten Mikroorganismen könnten empfindlicher auf Standortwechsel von Säule zu Batch reagiert haben. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass der Abbau von SMZ im niedrigen Konzentrationsbereich langsamer abläuft, da SMZ als Substrat limitierend für den Wachstum von SMZ abbauenden Spezialisten ist und eine geringe Organismendichte und -diversität dieser Spezialisten vorliegt. Es ist weiterhin nicht auszuschließen, dass für SMZ, das maximale Entfernungspotential für den Abbau im niedrigem Konzentrationsbereich noch nicht erreicht wurde, denn wie Baumgarten et al. (2011) in seinen Säulenversuchen demonstrierte, können Mikroorganismen Jahre benötigen, um dieses zu erreichen.

Die Ergebnisse des Abbaueversuchs mit Säulensand helfen dabei, den Verbleib der einzelnen Antibiotika in den Sandsäulen abzuschätzen. Voraussetzung dafür ist ein homogenes Inokulum, das annähernd repräsentativ für die Säulenfüllung ist, denn der Anteil des Belages nimmt mit Aufenthaltszeit in der Säule ab. Bei der Vorbereitung der Abbaueversuche wurde der gesamte Sand nach Entnahme aus der 15 °C-Säule gemischt, so dass alle Ansätze ein möglichst homogenes Inokulum erhielten: Nach vorheriger Argumentation lag bei der Entfernung nach 14 Tagen auch Adsorption vor. Da jedoch in der Probenahme nach 14 Tagen nicht zwischen Abbau und Adsorption unterschieden werden kann, basieren die Entfernungsraten durch Adsorption nur auf der ersten Probenahme. Das bedeutet, dass ausgehend vom 2 µg/L-Ansatz 47 – 59 % der Makrolide adsorptiv entfernt werden. Demzufolge ist Adsorption im untersuchten Batch der primäre Entfernungsmechanismus für Makrolide. Abbau durch Mikroorganismen findet allerdings auch statt. Existierende Literatur über den Abbau von Makroliden zeichnet darüber kein einheitliches Bild: ERY-H₂O ist in verschiedenen Böden nur zu einem bestimmten Maße abbaubar, und ROX wird als persistent beschrieben (Schlüsener und Bester, 2006).

Die geringe Elimination von SMX und TMP in der Adsorptionskontrolle zeigt, dass Adsorption als Entfernungsmechanismus für diese beiden Substanzen als eher unbedeutend einzuschätzen ist. Dies bestätigen auch Yu et al. (2009), die die Entfernung von SMX in Böden mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 6,3 % als nicht signifikant einschätzten. In der Literatur (siehe Tabelle 1.5) konnten zwar Verteilungsgleichgewichte von SMX für Böden recherchiert werden, die in der gleichen Größenordnung von SMZ liegen. Diese werden durch die eigenen Versuche jedoch nicht bestätigt. Mögliche Erklärungen dafür sind: ein anderer OC-Gehalt des Bodens, eine andere Bodenzusammensetzung, der Versuchsaufbau oder die eingesetzten Konzentrationen.

Die komplette Entfernung von SMX nach bereits 14 Tagen (Abbildung 3.11a) lässt darauf schließen, dass die Biomasse in den Sandsäulen auf den Abbau von SMX spezialisiert ist. Auch TMP ist bei niedrigen Konzentrationen gut abbaubar. Damit korrespondieren die Ergebnisse des Abbaueversuchs gut mit den Entfernungsraten in der aeroben Sandsäule. Diese Schlussfolgerungen werden durch ähnliche Beobachtungen in der Literatur bestätigt: Radke et al. (2009) demonstrierten den Abbau von SMX in einem Wasser-Sediment-Test bei einer Startkonzentration von 20 µg/L. Auch Baumgarten et al. (2011) wiesen in

Abbauversuchen mit SMX ($c_0 = 0,23 - 10 \mu\text{g/L}$) die Entfernung des Ausgangsmoleküls um 89 % – 99 % nach 60 Tagen unter aeroben Bedingungen nach. Ferner beobachteten Samuelson et al. (1994), dass TMP in Sedimenten instabil ist und durch Sedimentbakterien nach 60 Tagen metabolisiert wurde ($c_0 = 50 \mu\text{g/g}$). Dafür verwendeten die Autoren Sedimente, die marinen Aquakultursedimenten nachempfunden wurden.

Die Arbeiten von Accinelli et al. (2007) erklären, weshalb der Abbau von SMZ erst ab einer Konzentration $> 2 \mu\text{g/L}$ nachweisbar ist. Sie zeigten in 40-tägigen Batchversuchen mit zwei verschiedenen Böden, dass sich die Abbauleistung der Mikroorganismen steigert, je mehr SMZ (1, 10, 100 $\mu\text{g/g}$ Boden) als Substrat zur Verfügung steht.

3.2.1.2 Antibiotika – DOC

Abbauversuche mit hohen Konzentrationen im mg/L-Bereich wurden durchgeführt, um herauszufinden, ob die Antibiotika mineralisiert oder nur transformiert werden. Dies ist durch begleitende DOC-Messungen möglich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.12 als Verlaufskurven über den Versuchszeitraum dargestellt. Die Werte des gemessenen DOC beruhen auf HighTOC-Messungen und beinhalten die DOC-Konzentration aller sechs Antibiotika. Die DOC-Hintergrundkonzentration des KAA wurde jeweils abgezogen. Der kalkulierte DOC-Gehalt resultiert aus LC-MS/MS-Messungen. Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Antibiotika wurden in DOC umgerechnet und als Makrolide bzw. als Sulfonamide inkl. TMP zusammengefasst dargestellt.

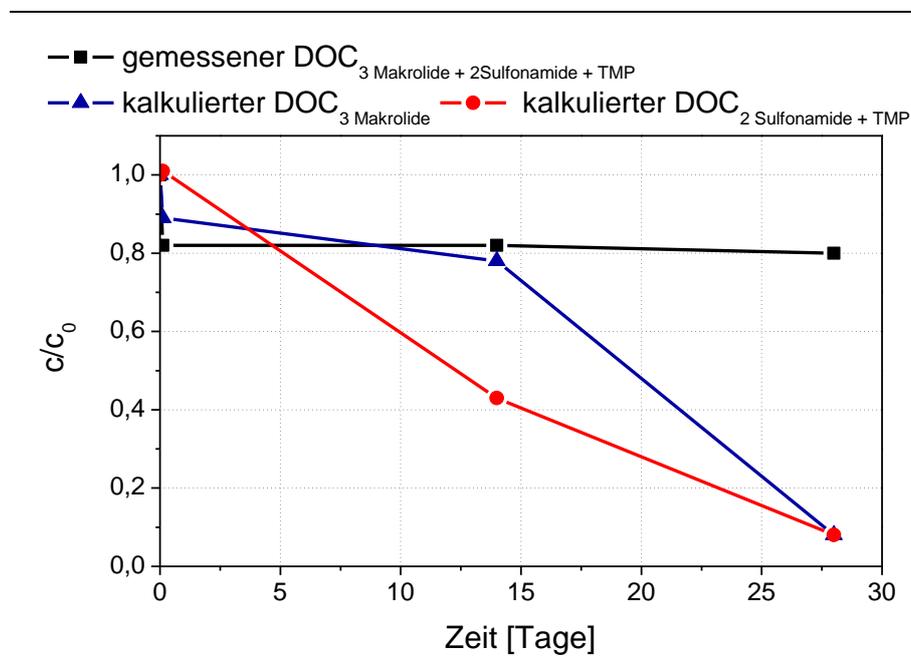


Abbildung 3.12 Tagesverlauf des gemessenen und berechnetem DOC von 3 Makroliden und 2 Sulfonamiden sowie TMP in aeroben Abbauversuchen mit Sand ($c_0 = 5000 \mu\text{g/L}$) bei 20 °C

Es wurde bereits in Abbildung 3.11b gezeigt, dass die dosierten 5 mg/L Antibiotika fast komplett abgebaut werden (~ 92 %). Vom gemessenen DOC sind nach 28 Tagen noch 80 % messbar. Der Rückgang des gemessenen DOC um 20 % ist der adsorbierte Anteil der zudosierten 5 mg/L Antibiotika. Der Anteil, der biologisch entfernt wird, lässt sich nicht über die DOC-Messung weiterverfolgen: Obwohl alle Antibiotika auf unter 10 % der Ausgangskonzentration entfernt werden, sinkt der gemessene DOC nicht weiter. Dieser Vergleich von gemessenen und kalkulierten DOC-Werten zeigt somit deutlich, dass die Antibiotika biologisch nur transformiert und nicht mineralisiert werden.

Da der Versuch aber mit einer Mischung aller sechs Antibiotika durchgeführt wurde, kann nicht identifiziert werden, welcher Stoff mineralisiert und welcher nur transformiert wurde. Für ERY, SMX und TMP wurde von Gartiser et al. (2007) nur eine geringfügige DOC-Eliminierung festgestellt.

3.2.1.3 Kläranlagenablauf – DOC

Die Ergebnisse in Tabelle 3.5 sollen den Verbleib des DOC des Kläranlagenablaufs charakterisieren und beruhen auf DOC-Messungen der Proben ohne Antibiotikazugabe. Der DOC des KAA ist nach 28 Tagen um 33 % verringert. Die 3-Stunden-Probe zeigt, dass 4 % durch Adsorption am Inokulum entfernt wird.

Tabelle 3.5 DOC-Konzentrationen von Beginn und Ende sowie Entfernung im Abbauersuch mit Säulensand als Inokulum in Kläranlagenablauf bei 20 °C im Vergleich zur aeroben Redoxsäule

| Versuch | Dauer | DOC ₀ | | DOC _{Ende} | | Entfernung [%] |
|------------------------|-----------|------------------|-----|---------------------|-----|----------------|
| | | [mg/L] | SD | [mg/L] | SD | |
| Abbau mit Sand (n = 1) | 3 Stunden | 9,2 | - | 8,8 | - | 4,3 |
| Abbau mit Sand (n = 1) | 14 Tage | 9,2 | - | 6,3 | - | 31,6 |
| Abbau mit Sand (n = 1) | 28 Tage | 9,2 | - | 6,2 | - | 32,8 |
| Aerobe Säule (n = 16) | 10 Tage | 12,1 | 1,5 | 8,0 | 0,7 | 33,4 |

Anhand der OC-Spur (Abbildung 3.13a) sowie der Konzentration der einzelnen DOC-Fractionen und deren Entfernung (Abbildung 3.13b) lässt sich die Entfernung (Abbildung 3.13c) im Detail charakterisieren. Die Biopolymere sorbieren nicht am Sand, sondern werden durch Mikroorganismen abgebaut und sind nach 28 Tagen zu 90 % eliminiert. Bei den Fraktionen der Huminstoffe und niedermolekularen Stoffe ist Adsorption um 5 % bzw. 12 % zu erkennen.

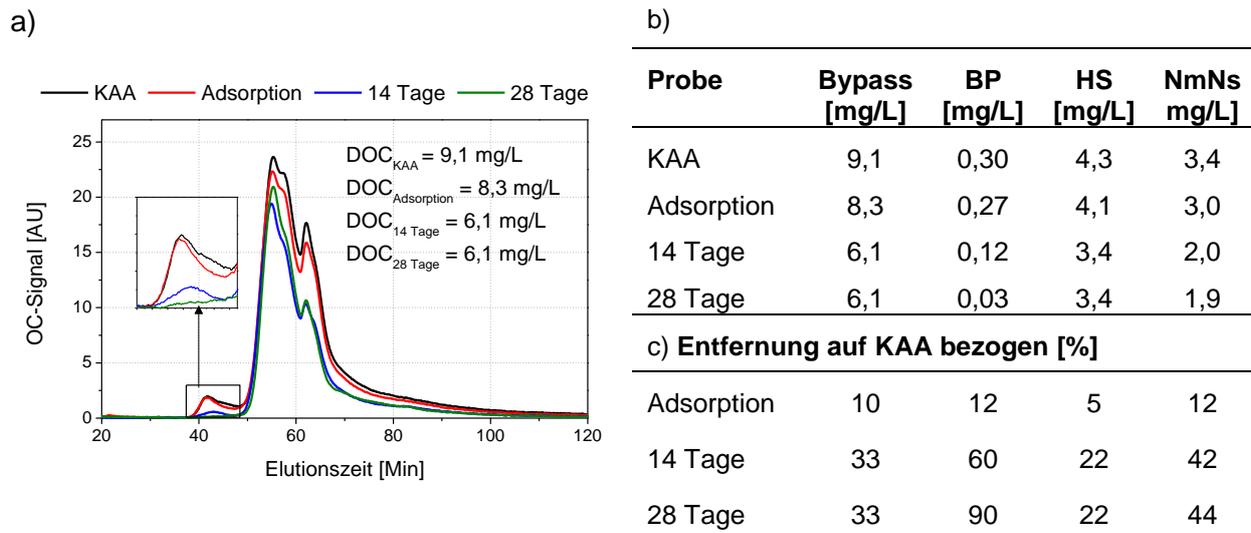


Abbildung 3.13 LC-OCD-Diagramm (50S-Säule) vom Abbauersuch mit Sand, a) OC-Spur, b) Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen nach Integration der jeweiligen Peaks [mg/L] sowie Entfernung [%]

Nach 14 Tagen sind ca. 22 % der Huminstoffe und 42 % der niedermolekularen Fraktion abgebaut. Nach 28 Tagen ist analog zum Gesamt-DOC kein weiterer Abbau der Huminstoffe und niedermolekularen Stoffe zu erkennen. Nur der Gehalt der Biopolymere sinkt nochmals um 30 %. In der OC-Spur der 28-Tage-Probe ist ein geringer Anstieg des Huminstoffpeaks (RT: 55 - 60 Min) zu verzeichnen. Da diese Messungen nur einmal durchgeführt wurden, kann nicht geklärt werden, ob es sich bei diesem geringen Anstieg um eine Messungenauigkeit oder neu gebildeten Verbindungen aus abgebauten größeren DOC-Inhaltsstoffen handelt.

Der DOC-Abbau des Kläranlagenablaufs im Abbauersuch mit Sand liegt im Bereich der Entfernung in der aeroben Sandsäule (14 Tage: 31,6 % zu 10 Tage: 33,4 %). Bezogen auf die Sandsäulen zeigt die OC-Spur (Abbildung 3.13a), dass in den Sandsäulen weniger sorbiert, sondern die DOC-Fractionen hauptsächlich durch Abbau verringert wird. Bezüglich der Kinetik der Huminstoff- und niedermolekularen Fraktion in den aeroben Säulen wird deutlich, dass nach 14 Tagen keine weitere Entfernung dieser Fraktionen stattfindet.

Andere Arbeitsgruppen kommen in Bezug auf Adsorption und biologische Abbaubarkeit auf vergleichbare Ergebnisse: Xue et al. (2009) wiesen 3 % Adsorption in Abbauersuchen mit KAA ($\text{DOC}_0 = 11,5 \text{ mg/L}$) nach und damit im Vergleich ebenso geringe Adsorptionsraten. In Abbauersuchen mit KAA, durchgeführt von Rauch und Drewes (2005), wurde $30,5 \pm 2,1 \%$ des DOC ($\text{DOC}_0 = 7 - 9,5 \text{ mg/L}$) abgebaut.

Die Abbautests mit Säulensand als Inokulum helfen bei der Charakterisierung des Verhaltens der sechs Antibiotika und des DOC in den Sandsäulen: Makrolide werden sowohl durch Adsorption als auch durch Bioabbau, SMX und TMP nur durch Bioabbau entfernt. Die schwankende und schlechtere Entfernung von SMZ beruht auf zu kurzer Aufenthaltszeit in der Säule. Jedoch wird ein geringer Anteil von SMZ auch adsorptiv entfernt. Generell gilt

aber, dass abhängig von Konzentration und Aufenthaltszeit im Falle erhöhter Substratkonzentrationen alle sechs Antibiotika durch die Biomasse auf dem Sand biologisch abbaubar sind. Dabei werden die untersuchten Antibiotika aber nur transformiert, nicht mineralisiert. Für die einzelnen DOC-Fractionen ist biologischer Abbau der primäre Entfernungsmechanismus. In Bezug auf die Kinetik der DOC-Entfernung ist festzustellen, dass zwar ein Drittel des DOC bereits nach 6 Tagen (siehe Ergebnis der Temperatursäulen, Tabelle 3.4) abgebaut wird, aber selbst nach 28 Tagen der Gehalt an DOC, wenn auch in geringerem Maße, weiter abnimmt.

Für die Anwendung im Feld führen diese Versuche zu folgenden Erkenntnissen: Auch wenn im Gegensatz zur Uferfiltration beim Versickern mit Abwasser ein DOC-höherhaltigen Wassers in den Boden gelangt, ist ein Verblocken der oberen Bodenschichten nicht zu erwarten. Denn es konnte gezeigt werden, dass alle DOC-Fractionen des untersuchten KAA hauptsächlich durch Bioabbau und nicht durch Adsorption verringert werden. Diese Aussage gilt nur für den in den eigenen Versuchen untersuchten DOC-Bereich (9,5 – 14,5 mg/L). Eine Beeinträchtigung der Filtrationsleistung bei weiterem Anstieg des DOC-Gehalts im KAA kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, denn erhöhtes Substratangebot kann zu einem Wachstum der Biomasse führen, was wiederum die Rückhaltewirkung erhöhen kann. Für die Makrolide und SMZ, die auch adsorptiv entfernt werden, wäre bei direkter Versickerung von KAA eine erhöhte Gefahr durch Überladung des Adsorbens Boden mit diesen Antibiotika zu vermuten. Jedoch zeigt die beobachtete Desorption in den eigenen Sandsäulen, dass diese adsorbierten Stoffe wieder in das infiltrierte Abwasser abgegeben werden. Eine höhere Initialkonzentration der biologisch abbaubaren SMX und TMP führt zu keiner schlechteren Entfernung im Boden.

Im Hinblick auf die in Kapitel 3.3 beschriebenen Felduntersuchungen in Shafdan können auf Grundlage dieser ersten Charakterisierung der Vorgänge in der Modell-Infiltrationszone bereits Erkenntnisse gewonnen werden. Die Untersuchungen in Shafdan haben eine Verkürzung der momentanen Aufenthaltszeit des KAA im Boden von mehreren Monaten der bestehenden SAT-Anlagen als Ziel. Doch durch eine Verkürzung der Aufenthaltszeit im Boden sind schlechtere Entfernungsraten bei den biologisch abbaubaren Spurenstoffen nicht auszuschließen. Am Beispiel von TMP demonstriert der Abbauversuch mit Sand, dass eine längere Aufenthaltszeit für die Elimination notwendig ist. Hinsichtlich des DOC kann nach dem Vergleich der Entfernung nach 14 und 28 Tagen am Beispiel der Wassermatrix KAA der KA Ruhleben folgendes formuliert werden: Eine Verkürzung der Aufenthaltszeit auf mind. 2 Wochen führt zu keiner schlechteren DOC-Entfernung.

3.2.2 Aerob - mit Belebtschlamm

Weiterhin wurden aerobe Abbauversuche mit Belebtschlamm als Inokulum, in Anlehnung an OECD 302 B (1992), durchgeführt. Ziel der Untersuchung war es zu prüfen, ob die Ergebnisse des Abbauversuchs mit Säulensand als Inokulum vergleichbar mit dem Abbau bei Belebtschlamm sind. Die Biologie des Belebtschlammes ist durch schwebende, in Suspension lebende Mikroorganismen gekennzeichnet. Es wurden getrennte Ansätze für

Makrolide und Sulfonamide plus TMP gewählt. Außerdem wurden die Tests sowohl mit Kläranlagenablauf als auch mit Nährlösung nach OECD 302 B (1992) als wässriges Medium angesetzt. Die Tests in Nährlösung sollten zeigen, ob die Antibiotika auch abgebaut werden, wenn keine weitere Kohlenstoffquelle vorhanden ist. Die Ansätze mit KAA dienen der Untersuchung, inwieweit der zusätzliche DOC den Abbau der Antibiotika steigert (Kometabolismus) oder ihn behindert. Toxische oder antibakterielle Wirkung durch die dosierten Antibiotika kann in allen Ansätzen ausgeschlossen werden, da parallele Anilinansätze selbst bei 5000 mg/L Aktivität von Mikroorganismen zeigen. Die Entfernungsraten sind in Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die Werte der Sorptionskontrolle stammen von den Probenahmen nach einem Tag und sind beispielhaft für die Konzentrationen 2 und 100 µg/L aufgeführt. Die Beladungen (q in µg/g_{Belebtschlamm}) der Antibiotika in allen Ansätzen nach einem Tag sind im Anhang in Tabelle 9.24 aufgelistet.

3.2.2.1 Makrolide

In diesem Abbaubersuch sind eindeutige Unterschiede zwischen den Antibiotikaklassen sichtbar. Bei einer Initialkonzentration von 2 µg/L und 100 µg/L werden Makrolide effektiver entfernt als Sulfonamide (Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7, Realkonzentration im Anhang Tabelle 9.22).

Tabelle 3.6 Aerober Abbau von Makroliden in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) nach 28 Tagen bei 20 °C mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40$ mg/L) als Inokulum

| Analyten | Medium | Adsorption [%] | | Entfernung nach 28 Tagen [%] | | |
|----------------------|------------|----------------|----------|------------------------------|----------|-----------|
| | | 2 µg/l | 100 µg/l | 2 µg/L | 100 µg/L | 5000 µg/L |
| ROX | Nährlösung | 45,5 | 41,9 | 60,1 | 65,5 | 10,0 |
| | KAA | 36,6 | 41,3 | 67,5 | 83,3 | 99,1 |
| CLA | Nährlösung | 38,5 | 35,6 | 52,6 | 68,2 | 16,8 |
| | KAA | 57,0 | 36,2 | 83,4 | 87,2 | 99,6 |
| ERY-H ₂ O | Nährlösung | 28,0 | 21,2 | 49,6 | 69,9 | 18,1 |
| | KAA | 13,2 | 18,3 | 39,5 | 93,4 | 99,9 |

Durch Adsorption wird ROX ($q_{2\mu\text{g/L}} > 3$ µg/g, $q_{100\mu\text{g/L}} > 100$ µg/g) unabhängig vom Medium in den Ansätzen gut entfernt. Bei CLA ist die Adsorption im Medium Nährlösung bei 2 µg/L ($q = 2,2$ µg/g) geringer als im Parallelansatz mit KAA ($q = 3,4$ µg/g). In den 100 µg/L-Ansätzen ist die Adsorption auch im KAA ($q = 99,2$ µg/g) besser als in der Nährlösung ($q = 84,3$ µg/g). Der Metabolit von ERY wird in Nährlösung und in KAA schlechter adsorbiert als die anderen Makrolide ($q_{2\mu\text{g/L}} < 0,6$ µg/g, $q_{100\mu\text{g/L}} < 70$ µg/g). Generell liegt der Anteil der durch Adsorption entfernten Makrolide um ca. 10 % niedriger als im Abbaubersuch mit Sand. Aber mit den 40 mg/L Belebtschlamm ist deutlich weniger Adsorbens vorhanden (Vergleich Abbaubersuch Sand: 200 g/L, Sandbelag: 700 mg).

Der Anteil der drei Makrolide, der durch Abbau entfernt wurde, liegt in den 2 µg/L- und 100 µg/L-Ansätzen (Entfernung_{28Tage} minus Adsorption) mit Nährlösung zwischen 20 – 35 %. Bei ROX und CLA ist die Elimination bei diesen Konzentrationen in Ansätzen mit KAA um bis zu 20 % besser. Bei einer Initialkonzentration von 5000 µg/L werden im Ansatz mit KAA alle drei Makrolide komplett entfernt, im Gegensatz zum Ansatz in Nährlösung. Dort findet nach Abzug der Adsorption kaum Entfernung statt. Dies deutet auf einen kometabolischen Abbau der drei Makrolide hin, verursacht durch organische Inhaltsstoffe im KAA.

In Abbildung 3.14 wird ein detailliertes Zeitprofil der Makrolide im 100 µg/L-Ansatz mit Kläranlagenablauf gezeigt: Innerhalb der ersten 2 Tage werden 40 % ROX, 35 % CLA und 50 % von ERY-H₂O durch Adsorption an den abfiltrierbaren Stoffen des Belebtschlammes in dem Ansatz entfernt.

Nach einer Lag-Phase von ungefähr 18 Tagen, in der die Mikroorganismen ihren Stoffwechsel auf die neuen Kulturbedingungen einstellen, beginnt eindeutig der Abbau von ROX, CLA und ERY-H₂O. Durch eine weitere Zugabe von Makroliden nach 31 Tagen wird dieser biologische Abbau bestätigt, denn die zusätzlich zudosierte Menge ist nach weiteren 7 Tagen komplett entfernt.

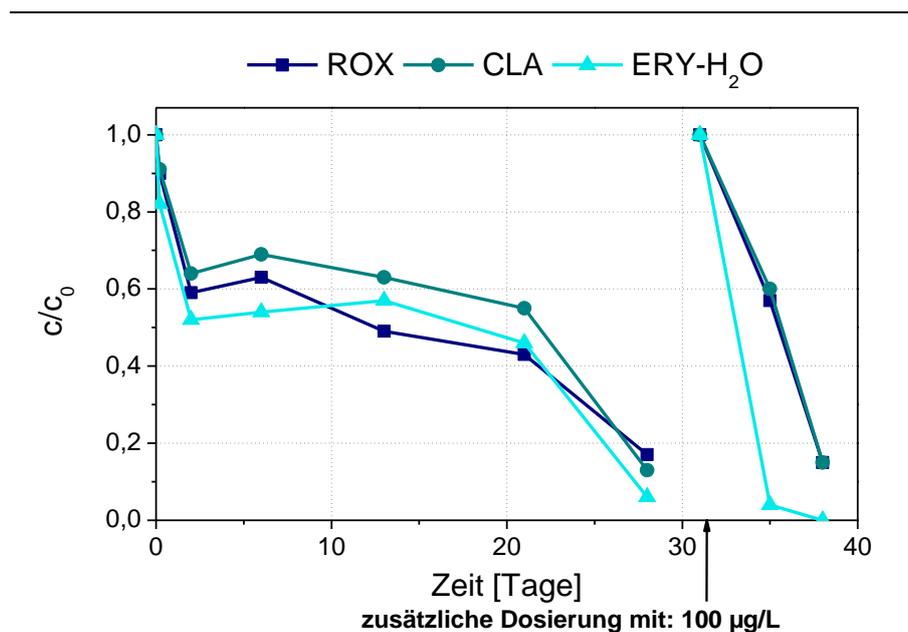


Abbildung 3.14 Ausgewähltes Zeitprofil des aeroben Abbaus von ROX, CLA, ERY-H₂O ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}$) in Kläranlagenablauf bei 20 °C (Dauer: 28 Tage, mit einer zusätzlichen Dotierung nach 31 Tagen), Belebtschlamm wurde als Inokulum verwendet

Der Abbaueversuch der Makrolide mit Belebtschlamm zeigt in der detaillierten Zeitauflösung (Abbildung 3.14) eine Adaption der Biomasse. Das bedeutet, eine Anpassung der Biomasse an verändertes Substrat-Angebot inkl. Antibiotika ist möglich. Es gibt nicht viele veröffentlichte Untersuchungen, die sich dem Abbau der Makrolide ROX, CLA und ERY-H₂O widmen: In Untersuchungen von Alexy et al. (2004) konnte keine komplette Entfernung von CLA und ERY im mg/L-Bereich in geschlossenen Flaschentests (Closed Bottle Test) beobachtet werden. Demgegenüber bestätigt der Versuch mit Belebtschlamm die

Ergebnisse aus dem Sandabbau: Die Makrolide ROX, CLA und ERY-H₂O sind abbaubar. Außerdem sind bestimmte Mikroorganismen in der Lage, sich auf den Abbau von Makroliden einzustellen.

Nach Abzug der Adsorption wurde im Versuch mit Sand bei 2 µg/L 5 – 15 % und bei 100 µg/L 25 – 40 % der Makrolide durch die auf den Sandpartikeln liegende Biomasse abgebaut (Abbildung 3.11). Im Versuch mit Belebtschlamm und dessen schwebender Biomasse ist der Anteil, der biologisch entfernt wurde, mit 15 – 40 % vergleichbar hoch. Das heißt, beide Biomassen sind trotz unterschiedlicher Lebensräume in ihrer Effektivität vergleichbar.

Wie auch die Abbautests mit Sand zeigen die in Anlehnung an die OECD 302 B Guideline durchgeführten Abbauprobversuche, dass beide Entfernungsmechanismen, also Adsorption und Abbau, relevant für die Eliminierung von Makroliden im Untergrund sind.

3.2.2.2 Sulfonamide und TMP

In Tabelle 3.7 sind die Entfernungsraten der Sulfonamide und von TMP aufgelistet. Außerdem sind in Abbildung 3.15a und b die detaillierten Zeitverläufe der Sulfonamide beispielhaft für die Ansätze in Nährlösung dargestellt. Die gemessenen Realkonzentrationen sind im Anhang Tabelle 9.23 aufgelistet.

Tabelle 3.7 Aerobes Abbau von Sulfonamiden und TMP in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) nach 28 Tagen bei 20 °C mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40 \text{ mg/L}$) als Inokulum

| Analyten | Medium | Adsorption [%] | | Entfernung nach 28 Tagen [%] | | |
|----------|------------|----------------|----------|------------------------------|----------|-----------|
| | | 2 µg/l | 100 µg/l | 2 µg/L | 100 µg/L | 5000 µg/L |
| SMZ | Nährlösung | 0,0 | 6,2 | 1,9 | 98,8 | 99,0 |
| | KAA | 0,0 | 0,0 | 2,9 | 0,0 | 99,9 |
| SMX | Nährlösung | n.a. | 7,6 | 3,6 | 39,2 | 99,0 |
| | KAA | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 75,9 |
| TMP | Nährlösung | 8,6 | 22,3 | 9,0 | 29,5 | 0,0 |
| | KAA | 8,5 | 4,6 | 14,0 | 14,5 | 0,0 |

Die Entfernung von SMZ und SMX durch Adsorption an die Schlammpartikel des Inokulums ist in den Ansätzen mit 2 µg/L (< 2 %) vernachlässigbar und in Ansätzen mit 100 µg/L nur gering (< 8 %, $q < 17 \text{ µg/g}$). Der adsorbierte Anteil liegt in beiden 2µg/L-Ansätzen bei ca. 9 % ($q < 0,5 \text{ µg/g}$). Im 100 µg/L-Ansatz ist Adsorption im Batch mit Nährlösung ($q = 52,9 \text{ µg/g}$) deutlicher zu festzustellen. Ausgehend von diesem Ansatz liegt der Anteil der Adsorption an der Gesamtentfernung von TMP ungefähr doppelt so hoch wie im Abbauprobversuch mit Sand (vgl. Abbildung 3.10). Bei beiden Sulfonamiden und TMP ist die Adsorption im Medium Nährlösung höher als im KAA. Dies ist mit Konkurrenz um die Adsorptionsplätze durch im KAA enthaltene organische Wasserinhaltsstoffe zu erklären. Ähnliche Konkurrenzsysteme

durch natürliche organische Stoffe wurden bereits durch Genz (2005) in Grundwasser an granuliertem Eisenhydroxid nachgewiesen. Diese sind vermutlich auf die höhere Anzahl möglicher Bindungen der größeren organischen Moleküle zurückzuführen.

Der Abbau der Sulfonamide wird durch die Parameter Initialkonzentration und Art des wässrigen Mediums in den Ansätzen beeinflusst: In den Ansätzen mit Nährlösung ist eine Entfernung nach Abzug der Adsorption erst in den 100 µg/L-Ansätzen festzustellen. Entweder benötigen die Mikroorganismen eine längere Adaptionszeit, um mit dem Abbau der Sulfonamide zu beginnen oder es liegt eine Schwellenwertkonzentration für den biologischen Abbau von SMZ und SMX vor, die zwischen 2 µg/L und 100 µg/L liegt. Dagegen ist in den KAA-Ansätzen ein Abbau der beiden Sulfonamide nur bei einer Konzentration von 5000 µg/L zu beobachten. Liegen die Sulfonamide in hoher Konzentration vor, treten sie als abbaubarer DOC in Konkurrenz zum DOC des KAA und werden verstoffwechselt. In der Nährlösung ist außer den Sulfonamiden kein Substrat vorhanden, so dass Mikroorganismen SMZ und SMX bereits ab 100 µg/L als DOC-Quelle nutzen. Dantas et al. (2008a) bewiesen mit isolierten Bakterienstämmen, dass diese in der Lage sind, 17 von ausgewählten 18 Antibiotika (u.a. TMP) als Substrat zu nutzen.

Das Diaminopyridin TMP wird in keinem der Ansätze, unabhängig von dosierter Konzentration und Medium, nach 28 Tagen abgebaut. Die erfasste Entfernung in den 2 µg/L- und 100 µg/L-Ansätzen liegt um 7 % – 10 % über der jeweiligen dokumentierten Adsorptionsrate (siehe Tabelle 3.7).

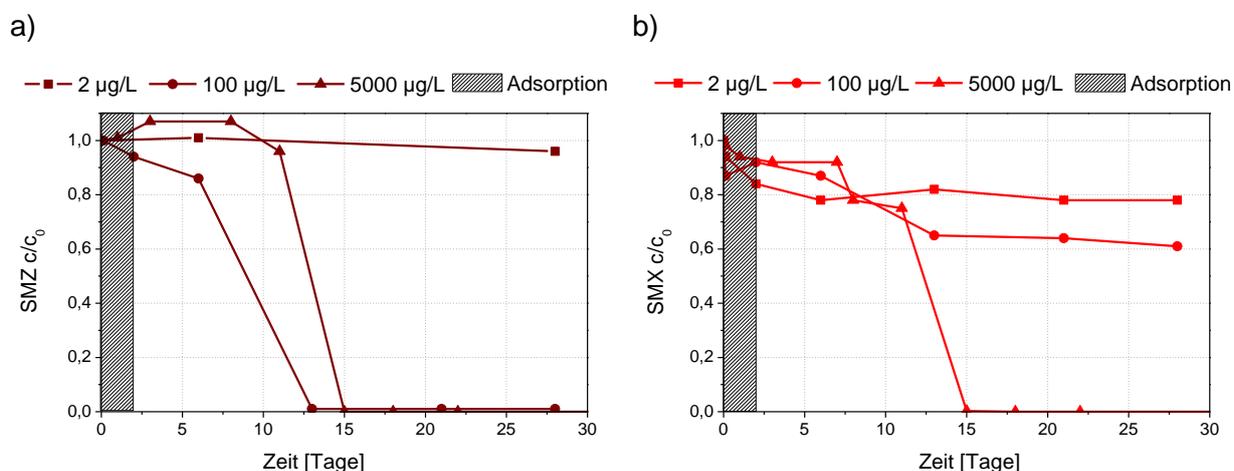


Abbildung 3.15 Ausgewählte Zeitprofile des aeroben Abbaus von a) SMZ ($c_0 = 2, 100, 5000 \mu\text{g/L}$) und b) SMX ($c_0 = 2, 100, 5000 \mu\text{g/L}$) in Nährlösung (Dauer: 28 Tage) bei 20 °C, Belebtschlamm als Inokulum

Die Resultate des Abbaubversuches mit Belebtschlamm bestätigen die Ergebnisse aus dem Test mit Sand als Inokulum: SMZ und SMX sind biologisch abbaubar. Die Persistenz von TMP bei gleichzeitigem Abbau von SMZ und SMX in verschiedenen Abwässern wurde auch von Perez et al. (2005) berichtet. Die Konzentrationsabhängigkeit, wie in diesen Versuch mit Belebtschlamm dokumentiert, konnte jedoch nicht im Abbaubversuch mit Sand beobachtet werden. Die Fähigkeit der Mikroorganismen, die Antibiotika als Substrate zu benutzen, ist

abhängig von der Anwesenheit von leicht abbaubarem DOC. Auch Drillia et al. (2005) beobachteten eine Konkurrenz von leichter abbaubaren DOC- und Stickstoffquellen: Im Beisein von Acetat und Ammonium wurde SMX als alternative Kohlenstoff- und Stickstoffquelle in Abbauversuchen (1 L-Ansätze mit Belebtschlamm) nicht entfernt. Bei Mangel an diesen Stoffen wurde SMX als Substrat verwertet.

Die Einflussgrößen Aufenthaltszeit und Konkurrenz mit leicht verfügbaren Kohlenstoffquellen sind auch Erklärungsansätze für die schlechte und unterschiedliche Elimination von Sulfonamiden im Allgemeinen und SMX im Besonderen in der zweiten Reinigungsstufe in Kläranlagen. Über die unvollständige Entfernung von SMX wurde in verschiedenen Veröffentlichungen berichtet (siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8 SMX Konzentration in Zu- und Ablauf von Kläranlagen mit Angabe der hydraulischen Retentionszeit [h]

| C_{Zulauf} (MW) in [µg/L] | C_{Ablauf} (MW) in [µg/L] | Entfernung [%] | Hydraulische Retentionszeit [h] | Literatur |
|--|--|-----------------------|--|------------------------------|
| 0,34 | 0,21 | 39,5 | 24 | Alexy et al. (2006) |
| 0,72 | 0,45 | 38,2 | 49 | Batt et al. (2007) |
| 0,58 | 0,25 | 56,9 | 24 | Carballa et al. (2004) |
| 0,31 | 0,27 | 12,9 | 24 | Karthikeyan und Meyer (2006) |
| 0,34 | 0,23 | 30,8 | 9 | Lindberg et al. (2005) |
| 0,82 | 0,62 | 24,4 | 24 | Ternes et al. (2007) |

Die Angaben der hydraulischen Verweilzeit von max. 2 Tagen zeigen, dass die Aufenthaltszeit zu kurz ist für eine erfolgreiche Abbaukinetik. In eigenen Versuchen wurde beobachtet, dass die Mikroorganismen mindestens 2 Wochen benötigen um SMX zu eliminieren.

3.2.2.3 Sulfonamide - DOC

Der Abbau der Sulfonamide wurde auch in Einzelstoff-Ansätzen in Nährlösung im mg/L-Bereich per DOC-Messungen verfolgt (Abbildung 3.16). Ziel war es, den Abbau der beiden Antibiotika genauer zu charakterisieren. Die LC-MS/MS-Ergebnisse zeigten bereits, dass SMZ und SMX nach 15 Tagen insbesondere bei hohen Konzentrationen zu 99 % entfernt werden können (siehe Tabelle 3.7 und Abbildung 3.15). TMP zeigte in diesem Konzentrationsbereich keinen Abbau, daher wurde dessen Abbau nicht im Einzelstoff-Ansatz beobachtet.

Der mit HighTOC gemessene DOC von SMZ und SMX (Abbildung 3.16a) sinkt jeweils 60 % bzw. 50 %. Das bedeutet, dass mehr als 40 % der Ausgangsmoleküle transformiert, aber nicht mineralisiert werden.

Da die Abbauprobe in Einzelstoffsystemen mit Nährlösung durchgeführt wurden, ergab sich die Möglichkeit, die Proben nach biologischen Transformationsprodukten zu untersuchen. Die Proben wurden ohne vorherige Aufkonzentrierung direkt mit LC-ESI-MS analysiert. Dabei wurden MS-Scans im negativen (MRM-) und positiven Modus (MRM+) durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.2). Der zeitliche Verlauf von zwei detektierten Transformationsprodukten von SMX ist in Abbildung 3.16b sichtbar.

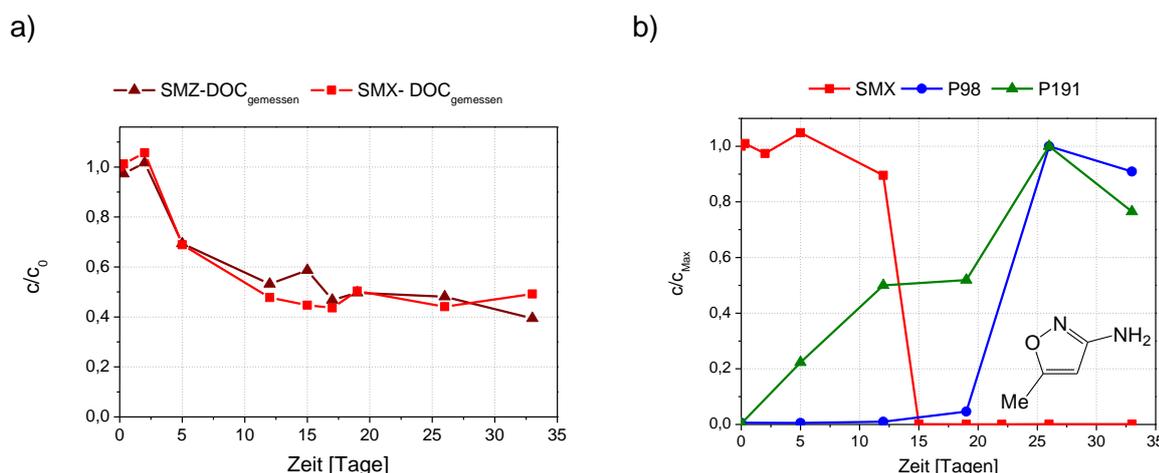


Abbildung 3.16 a) Zeitverlauf des gemessenen DOC von SMZ, SMX in Nährlösung; b) Zeitverlauf von SMX und detektierten Abbauprodukten von SMX ($c_0 = 12 \text{ mg/L}$) im Abbauprobuch mit Belebtschlamm bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

In den MS+ Scans konnten zwei Transformationsprodukte detektiert werden. Beide Produkte werden innerhalb des Versuchszeitraumes nicht weiter entfernt, sondern deren Konzentrationen steigen mit sinkender Konzentration von SMX an. Eine höher auflösende Bestimmung der Molekulargewichte mittels TOF-MS/MS und somit mögliche Strukturaufklärung fand nicht statt. Aber das Produkt P98 stimmt in Retentionszeit und Molekulargewicht mit dem Ozonungsprodukt P98 überein, das als 3-Amino-5-Methylisoxazol identifiziert wurde (ausführliche Erläuterung der Identifizierung in Kapitel 4.1.2 und Abbildung 4.4). Der Nachweis dieses Moleküls deutet auf eine Inaktivierung der antibiotischen Wirkung hin, denn es kommt zum selektiven Bruch der Sulfonamidbindung. Zum detektierten Transformationsprodukt P191 von SMX liegen keine weiteren Ergebnisse aus Produktionenspektren (MS/MS) vor, die zur weiteren Aufklärung der Struktur nötig wären.

3.2.2.4 Kläranlagenablauf – DOC

In Tabelle 3.9 sind die gemessenen DOC-Konzentrationen und Entfernungsraten des Kläranlagenablaufs aus drei Ansätzen zusammengefasst, sowie in Abbildung 3.17 der Verbleib der einzelnen DOC-Fractionen beispielhaft für einen Ansatz über den Versuchszeitraum dargestellt.

Die DOC-Werte in Tabelle 3.9 zeigen, dass ca. 3 % des DOC durch Adsorption entfernt werden und weitere ~ 6 % nach 6 Tagen bis ca. 19 % des DOC nach 28 Tagen abgebaut sind. Der Abbau findet demnach während des gesamten Versuchszeitraums statt und verlangsamt sich auch nicht. Absolut werden ca. 2 mg/L DOC entfernt, das ist 1 mg/L weniger als im gleichen Zeitraum im Abbau mit Sand.

Tabelle 3.9 DOC-Konzentrationen von Beginn und Ende sowie Entfernung im Abbaueversuch mit Belebtschlamm als Inokulum in Kläranlagenablauf bei 20 °C

| | Dauer | DOC ₀ | | DOC _{Ende} | | Entfernung [%] |
|-------------------------------------|----------|------------------|-----|---------------------|-----|----------------|
| | | [mg/L] | SD | [mg/L] | SD | |
| Abbaueversuch Belebtschlamm (n = 3) | 0,3 Tage | 11,9 | 1,2 | 11,5 | 1,0 | 2,9 |
| Abbaueversuch Belebtschlamm (n = 3) | 6 Tage | 11,9 | 1,2 | 10,8 | 0,9 | 8,6 |
| Abbaueversuch Belebtschlamm (n = 3) | 12 Tage | 11,9 | 1,2 | 10,3 | 0,4 | 13,1 |
| Abbaueversuch Belebtschlamm (n = 3) | 28 Tage | 11,9 | 1,2 | 9,7 | 0,7 | 18,5 |

Die LC-OCD-Messung (Abbildung 3.17) ergibt, dass die Biopolymere bis zu 80 % entfernt werden. Davon werden ungefähr 8 % adsorbiert. Die Huminstoffe werden nur um 6 % verringert. Bei den niedermolekularen Fraktionen ist eine Neubildung von Substanzen (RT = 75 – 90 Min) nach jeweils 6 und 21 Tagen zu beobachten.

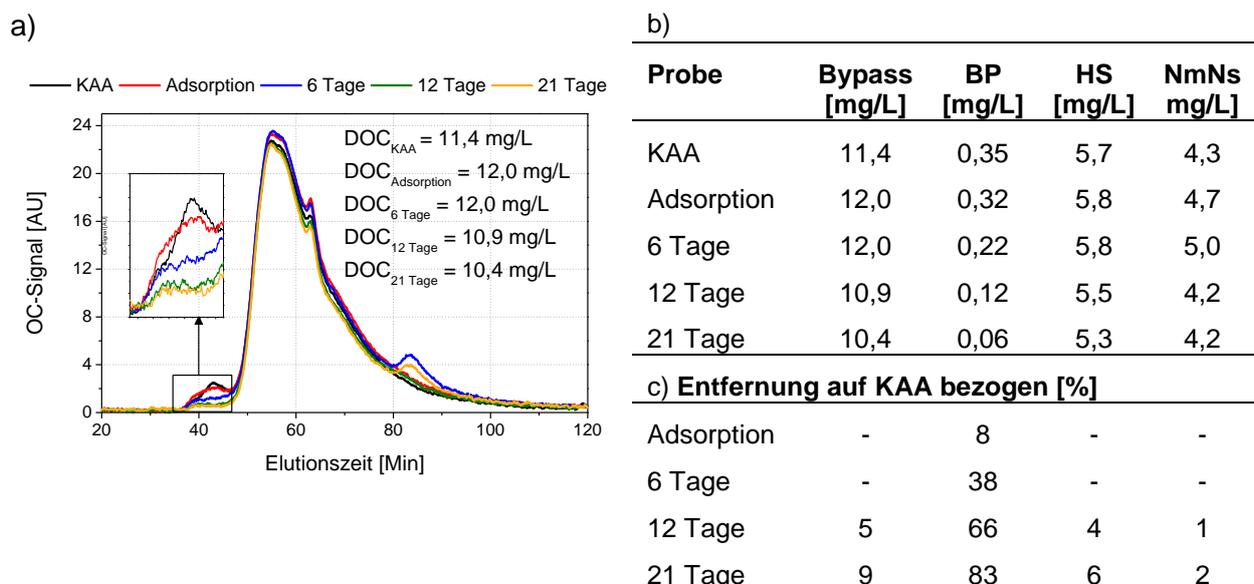


Abbildung 3.17 LC-OCD-Chromatogramme (50S-Säule) vom Abbaueversuch mit Belebtschlamm, a) OC-Spur, b) Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen nach Integration der jeweiligen Peaks [mg/L] sowie Entfernung [%]

Die in Suspension lebenden Mikroorganismen des Belebtschlammes sind weniger effektiv in der Entfernung des Kläranlagenablauf-DOC als die Sand-Biomasse (33 %). Dies entspricht der Beobachtung bei der Entfernung der Antibiotika. Wie auch in der 25 °C-Säule bilden sich im niedermolekularen Bereich neue Verbindungen, was im Abbauersuch mit Sand nicht zu beobachten war.

Obwohl bei diesem Versuch Belebtschlamm als Inokulum gewählt wurde und nicht Sand, sind die Ergebnisse dieses Abbauersuches aussagekräftig für die weitere Charakterisierung der Vorgänge während der Bodeninfiltration: Andere Biozönosen von Mikroorganismen sind auch in der Lage, Antibiotika und DOC abzubauen. Der höhere Gehalt an DOC im KAA als im Oberflächenwasser steht mit den Sulfonamiden in Konkurrenz als Substrat für Mikroorganismen. Jedoch liegen Sulfonamide auch in höheren Konzentrationen im KAA als in Oberflächenwasser vor (Abbildung 1.1), so dass eine Adaption an die Substrate Sulfonamide im Untergrund schneller erfolgen kann. Außerdem wurde gezeigt, dass durch Abbau die Sulfonamide SMX und SMZ transformiert werden und dass im Fall von SMX dabei Produkte entstehen, die nicht mehr antibiotisch aktiv (3-A-5-MI) und schlechter abbaubar sind (siehe Abbildung 3.16). Wie auch schon bei den Mikroorganismen aus den Säulen wird während des gesamten Versuchszeitraums DOC vermindert. Eine Abnahme der DOC-Entfernungsleistung durch Verkürzung der Aufenthaltszeit ist somit nicht auszuschließen. Natürlich sind die Ergebnisse der Abbauersuche nicht einfach auf die Ergebnisse der Säulen übertragbar. Während mit zunehmender Aufenthaltszeit in den Säulen mehr Sauerstoff gezehrt wird, steht dieser in den Abbauersuchen ausreichend zur Verfügung.

3.2.3 Anaerob

Bei den Säulenversuchen konnte beobachtet werden, dass unter anaeroben Bedingungen die untersuchten Antibiotika weniger effektiv entfernt werden, als unter aeroben oder anoxischen Bedingungen. Um diese Aussage weiter zu überprüfen, wurden anaerobe Abbautests, geändert nach Shelton and Tiedje (1984), mit anaerobem Belebtschlamm als Inokulum durchgeführt. In dem benutzten Belebtschlamm sind nur fakultative Anaerobier vorhanden, da das Redoxmilieu durch Austreiben des Sauerstoffs mit Stickstoffgas von aerob zu anaerob geändert wurde. Die Ansätze ($V = 1$ L) erfolgten in zwei Konzentrationen: 100 $\mu\text{g/L}$ und 1000 $\mu\text{g/L}$. Die Konzentrationen wurden so hoch gewählt, um die Proben direkt mit LC-MS/MS analysieren zu können. Es konnten immer nur wenige Milliliter Probe genommen werden, was zu wenig für eine Aufkonzentrierung war. Der zeitliche Verlauf der Sulfonamide plus TMP sowie deren Entfernung in beiden Ansätzen sind in Abbildung 3.18 abgebildet. Der anaerobe Zustand der Ansätze wurde über den Indikator Resazurin und die Gasproduktion kontrolliert (Kontrollwerte siehe Anhang in Tabelle 9.27)

Im 100 $\mu\text{g/L}$ -Ansatz sind SMX und TMP vollständig nach einer ca. 7-tägigen Lag-Phase innerhalb von 35 bzw. 28 Tagen abgebaut. Beide Antibiotika sind somit unter reduzierenden Bedingungen abbaubar. Im Gegensatz dazu wird SMZ in demselben Ansatz nicht durch anaerobe Bakterien metabolisiert. Im 1000 $\mu\text{g/L}$ -Ansatz ist jedoch ein beginnender anaerober Abbau von SMZ nach einer Lag-Phase von 30 Tagen zu beobachten (Abbildung

3.18b). Was bereits in den eigenen Abbaubersuchen und durch Baumgarten et al. (2011) beobachtet wurde, gilt demnach auch unter anaeroben Bedingungen: Je mehr Substrat vorhanden ist, desto effektiver wird es abgebaut.

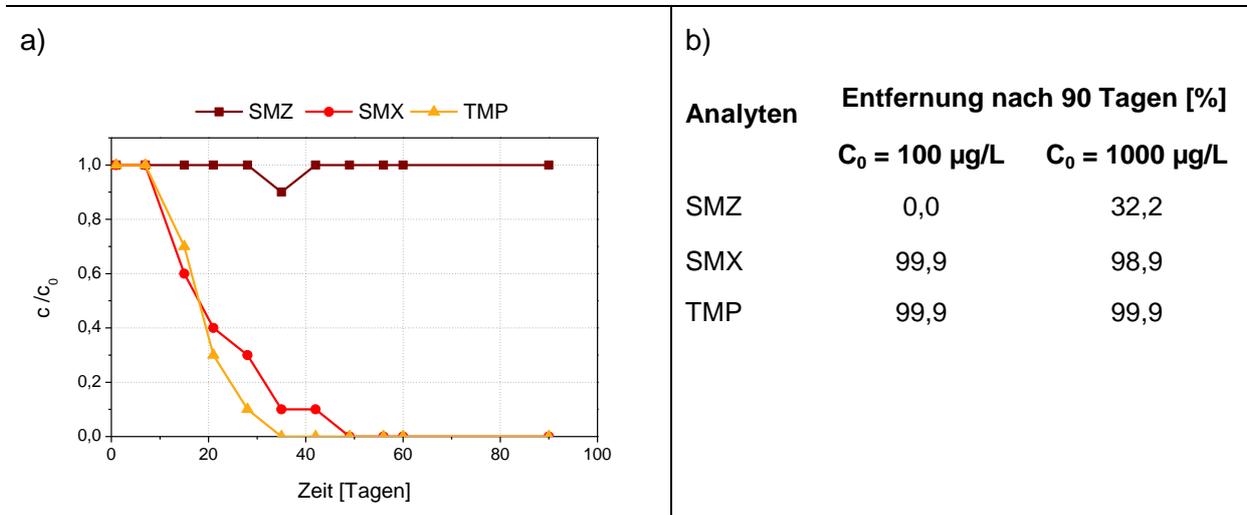


Abbildung 3.18 a) Zeitlicher Verlauf des anaeroben Abbaus von SMZ, SMX und TMP ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}$)
 b) Entfernungsraten nach 90 Tagen von SMZ, SMX und TMP ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}$, $1000 \mu\text{g/L}$) in Nährlösung bei 35°C , anaerober Belebtschlamm wurde als Inokulum verwendet ($c_{\text{TS}} = 3,67 \text{ mg/L}$)

Für SMX und TMP wurde dieses Entferungsverhalten unter anaeroben Bedingungen auch von Mohring et al. (2009) beobachtet: In anaeroben Fermentationsstudien wurden SMX und TMP innerhalb von 7 Tagen abgebaut. In der gleichen Studie zeigte sich während der 34tägigen Versuchsdauer SMZ jedoch dem anaeroben Abbau gegenüber resistent. Ob dieses unterschiedliche Abbauverhalten der beiden Sulfonamide strukturabhängig ist, kann nicht abschließend geklärt werden. SMZ besitzt zwar im Gegensatz zu SMX keinen Isoxazolring, sondern einen Pyrimidin-Ring (sechsgliedriger heterocyclischer Aromat mit zwei Stickstoffatomen) mit zwei Methylgruppen als Substituenten. Bei Mohring et al. (2009) waren aber auch andere Sulfonamide unter anaeroben Bedingungen eliminierbar, u. a. Sulfadiazin (Pyrimidinring ohne Substituenten) und Sulfamerazin (Pyrimidinring mit einem Substituenten). Ein weiterer potentieller Angriffspunkt für einen Abbau ist die gemeinsame Sulfonamidbindung. Als Grund für einen langsameren Abbau von SMZ ist auch eine sterische Hinderung wahrscheinlich.

Der anaerobe Abbaubersuch zeigt, dass die drei Antibiotika SMX, TMP und auch SMZ im untersuchten Konzentrationsbereich unter reduzierenden Bedingungen abbaubar sind. Die vorhandenen Mikroorganismen in dem Versuch waren keine strikten Anaerobier, sondern fakultative Mikroorganismen. Dies zeigt, dass die Entfernung in der anoxisch/anaeroben Sandsäule durch fakultative Anaerobier möglich ist.

3.3 Vergleich Laborversuche mit Feldversuchen in Shafdan (Israel)

Neben den Laborversuchen wurden Proben einer Pilotanlage zur künstlichen Grundwasseranreicherung in Shafdan (Israel) untersucht. Shafdan ist die Bezeichnung eines Abwasserreinigungsgebietes, bestehend aus mehreren Kläranlagen und verantwortlich für die Abwasserentsorgung der gesamten Dan-Region (Gemeindeverbund inkl. Metropole Tel Aviv). Darunter befindet sich auch die Dan Kläranlage, die größte des Landes Israel, in der täglich zwischen 300000 und 360000 Kubikmeter Abwasser zur Wiederverwendung in der Landwirtschaft behandelt werden (Ickson-Tal et al., 2003; Kloppmann et al., 2009). Der Kläranlagenablauf wird in Shafdan auf mehreren Feldern in den Boden infiltriert und über ca. 100 Förderbrunnen wird das Grundwasser wiedergewonnen (RECLAIM WATER, 2007). Der küstennahe Untergrund der Infiltrationsanlage besteht aus einem Sandstein-Grundwasserleiter mit wechselnden Schichten aus Sand, kalkhaltigem Sandstein, Lehm und Ton unterhalb einer gering durchlässigen Grundwasserschicht (RECLAIM WATER, 2005). Das über SAT aufbereitete Wasser wird zur unbeschränkten Bewässerung von landwirtschaftlichen Flächen in die Negev-Region gepumpt. Wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben, will der Betreiber von Shafdan, das nationale Wasserversorgungsunternehmen Mekorot, die Effektivität der bestehenden direkten Versickerungsanlagen (SAT) zur Wiederverwendung des gereinigten Abwassers steigern, um mehr Wasser als bisher zu versickern (Aharoni und Cikurel, 2006).

Die aktuelle Infiltrationsrate in Shafdan beträgt im Durchschnitt 1 m/d. Da die Infiltrationsbecken alternierend beschickt werden (24 h Versickerung, 48 h Trockenphase) ergibt sich eine effektive Infiltrationsrate von 0,33 m/d (RECLAIM WATER, 2007). In einigen Becken wurde in den vergangenen Jahren auf die Trockenphase verzichtet, um mehr Kommunalwasser auf der Fläche zu versickern. Infolge ging die Infiltrationsgeschwindigkeit der SAT-Anlage in Shafdan drastisch zurück. Dies ist sehr wahrscheinlich auf veränderte Redoxbedingungen im Untergrund zurückzuführen, da der sonst in der Trockenphase eingebrachte Sauerstoff nicht mehr zur Verfügung steht und es so zu Rücklöseprozessen von Eisen und Mangan kommt (Kloppmann et al., 2009; Oren et al., 2006; RECLAIM WATER, 2007). Eisen und Mangan fallen schließlich im Bewässerungssystem als Hydroxide aus, verstopfen die Leitungen und machen eine effektive Nutzung unmöglich. Neben dieser Entwicklung stieg in den vergangenen Jahren die Menge an zu infiltrierendem Kläranlagenablauf bei gleichzeitigem Mangel an neuen Infiltrationsstandorten. Daher wurde als Alternative zum existierendem Behandlungsweg (Zweite Reinigungsstufe in der KA + SAT für 6 – 12 Monate) nach neuen Abwasseraufbereitungsmöglichkeiten gesucht. Im Rahmen des Projektes RECLAIM WATER wurde dafür eine Pilotanlage aufgebaut: KA+UF+SAT mit geringer Aufenthaltszeit. Diese besteht aus einer weitergehenden KAA-Behandlung mit einer Ultrafiltrationseinheit (UF, $4 - 5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), gefolgt von einem Schacht-Schluckbrunnen mit kurzer Bodenpassage von bis zu 2 Monaten Aufenthaltszeit (Abbildung 3.19). Der neue Infiltrationsstandort wurde bisher nicht zur Infiltration genutzt und liegt neben

der konventionellen SAT-Anlage. Das Ziel der Pilotanlage war es, bei höherer Infiltrationsgeschwindigkeit (10-12 m/d) und kürzerer Aufenthaltszeit im Boden, Wasser mit vergleichbarer Qualität zur konventionellen SAT zu gewinnen. Auch dieses Wasser soll für uneingeschränkte Anwendbarkeit in der Landwirtschaft genutzt werden. Mit Hilfe dieser alternativen Wasserbehandlungskombination könnte mehr Wasser bei gleicher Flächennutzung in Shafdan recycelt werden. Zum Vergleich der Auswirkungen des neuen Abwasserbehandlungsweges mit dem bestehenden gibt es einen Beprobungspunkt auf der konventionellen SAT-Anlage, wo das Wasser nach einer Aufenthaltszeit von ca. 1 Jahr entnommen wird.

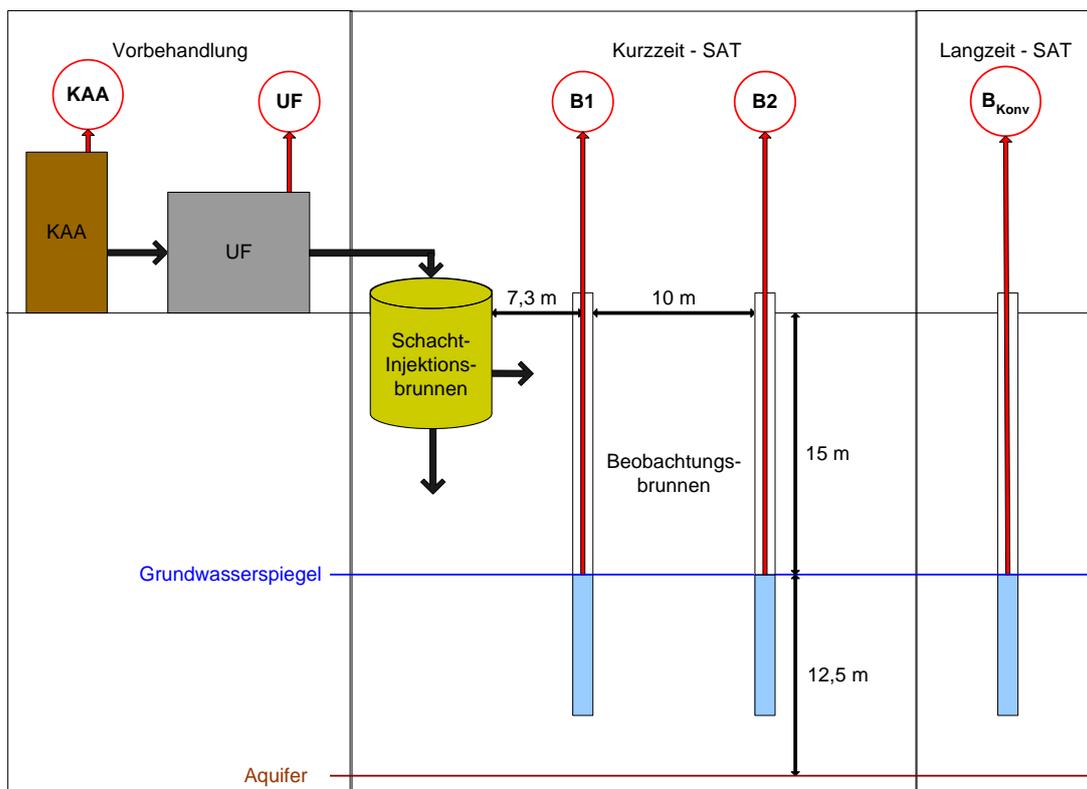


Abbildung 3.19 Übersicht über die Grundwasseranreicherungs-Pilotanlage Shafdan mit 5 Beprobungspunkten

Es gab 4 Messkampagnen (07/2007, 10/2007, 12/2007, 05/2008) und die Probenahme erfolgte an fünf Beprobungspunkten (Abbildung 3.19): KAA nach Vorfiltration (KAA), nach Ultrafiltration (UF), der Beobachtungsbrunnen B1 nach 10 Tagen Aufenthaltszeit (7,3 m von Injektionsbrunnen), der Beobachtungsbrunnen B2 nach 30 Tagen Aufenthaltszeit (10 m entfernt von B1). Der Beprobungspunkt der konventionell betriebenen Bodenpassage wird als B_{Konv} bezeichnet.

Während der ersten Kampagne wurde das UF-Permeat unverdünnt in den Boden injiziert. In den folgenden Kampagnen wurde der UF-Zulauf mit wiedergewonnenem Grundwasser aus B_{Konv} im Verhältnis 60 : 40 verdünnt. Auf diese Weise sollten partikuläre und kolloidale Stoffe die zu Clogging in der UF-Einheit führen, abgereichert werden. Der erste Brunnen (B1) ist

verhältnismäßig aerob (gelöster $O_2 = 1.2 \text{ mg/L}$, $NO_3 = 1,5 \pm 1,1 \text{ mg/L}$) wohingegen anoxische bis anaerobe Bedingungen (gelöster $O_2 = 0,6 \text{ mg/L}$; $NO_3 = 0,53 \pm 0 \text{ mg/L}$) im zweiten Brunnen B2 vorliegen und aerobe nach langer Bodenpassage in B_{Konv} ($NO_3 = 6,7 \pm 0,1 \text{ mg/L}$) vorherrschen. Dies liegt einerseits in der periodischen Infiltration der konventionellen SAT-Anlage begründet. Die Reclaim-Pilotanlage wurde dagegen durchgängig mit UF-Ablauf beschickt, so dass sich reduzierende Bedingungen im Untergrund einstellten. Andererseits zeigten Untersuchungen des SAT-Untergrunds, dass die Nitrifikation (Umsatz von NH_3 zu NO_2^- und NO_3^-) beständig abläuft aber der Prozess der Denitrifikation (Umsatz von NO_3^- zu N_2) unregelmäßig stattfindet.

Die Wasserproben für die Spurenstoffanalysen wurden nicht direkt nach Deutschland geliefert, sondern vor Ort im Labor von Mekorot in Shafdan auf Kartuschen angereichert (siehe Kapitel 2.2.1 und Anhang 9.2). Im Dezember 2006 erfolgte dazu eine persönliche Einweisung des Laborpersonals vor Ort. Die getrockneten Kartuschen wurden gekühlt nach Deutschland geschickt und die Eluierung der Proben erfolgte dann im Labor der TU Berlin.

3.3.1 Antibiotika

Die Ergebnisse der vier Messkampagnen sind als Balkendiagramm in Abbildung 3.20 dargestellt sowie als Mittelwerte mit Standardabweichung ($n = 4$) in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Das Makrolid CLA wurde nur in der letzten Shafdan-Kampagne gefunden.

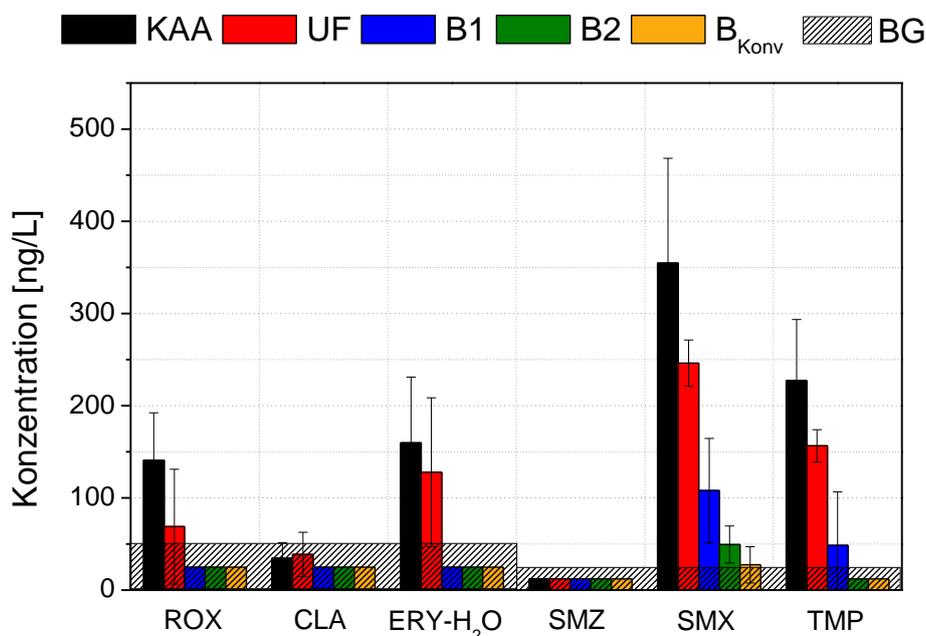


Abbildung 3.20 Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage in Shafdan (Israel), durchgeführt im Zeitraum Juni 2007 bis Mai 2008, $BG_{Makrolide} = 50 \text{ ng/L}$, $BG_{Sulfonamide+TMP} = 25 \text{ ng/L}$

Die Konzentrationen der Antibiotika im Ablauf der Kläranlage Shafdan liegen ca. ein Drittel niedriger als im KAA Ruhleben (Tabelle 2.1) und damit auch niedriger als der Durchschnitt der weltweit gefundenen Konzentrationen (Abbildung 1.1). Berichtete Nachweise von SMX in israelischen KAA liegen zwischen 90 und 150 ng/L (Avisar et al., 2009).

Alle Antibiotika werden durch die Ultrafiltrationseinheit nur geringfügig zurückgehalten. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch Yoon et al. (2007), bei denen die Retention von SMX und TMP durch Ultrafiltration (Wasserdurchflussgeschwindigkeit: 1,3 m/d) in vier verschiedenen Oberflächenwassern im Labor im Mittel unter 25 % lag. Die drei Makrolide sind bereits im ersten Beobachtungsbrunnen, also nach 10 Tagen Aufenthaltszeit im Boden, nicht mehr nachweisbar. SMX und TMP, die in deutlich höheren Konzentrationen als die Makrolide im KAA Shafdan vorkommen, werden nicht innerhalb dieser 10 Tage eliminiert. Nach 30 Tagen ist TMP komplett entfernt, aber 20 % des SMX ist immer noch nachweisbar. Selbst nach mehreren Monaten ist SMX noch in geringen Spuren nachweisbar, wenn auch nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG = 25 ng/L). Das Tierarzneimittel SMZ liegt an allen Messpunkten immer unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dies ist nicht unerwartet, denn der Abwasserzufluss von Shafdan besteht zu 90 % aus häuslichen und nur zu 10 % aus industriellen Quellen.

Im Vergleich der Resultate der Shafdan-Pilotanlage mit den eigenen Ergebnissen aus den Säulen- und Laborversuchen gibt es Übereinstimmungen. Ausgehend von den Randbedingungen sind die jeweiligen Ergebnisse aufgrund der gleichen Aufenthaltszeit (HRT: 10 Tage) und relativ aeroben Bedingungen vergleichbar mit denen der aeroben Sandsäule (HRT: 10 Tage). Die Effektivität ist jedoch nicht direkt vergleichbar, war doch der Zulauf der Sandsäulen im Labor dotiert und somit im höheren Konzentrationsbereich: Die Makrolide werden bis zum ersten Brunnen effektiv entfernt, wie es auch in der aeroben Sandsäule beobachtet wurde. Dagegen ist die Entfernung von SMX in den eigenen Sandsäulen um ca. 30 % besser. Aber aufgrund der geringen Konzentration bei der Infiltration in Shafdan liegen die Konzentrationen in den Brunnen der Pilotanlage deutlich unter den Säulenabflusskonzentrationen (vgl. Kapitel 3.1). Außerdem ist zu beachten, dass der Standort der Pilotanlage bisher nicht zur Infiltration genutzt wurde. Die Pilotanlage wurde im März 2007 in Betrieb genommen, also 4 Monate vor der ersten Messkampagne (RECLAIM WATER, 2007). Damit ist der Adaptionszeitraum an das infiltrierte aufbereitete Abwasser um die Hälfte kürzer als bei den eigenen Sandsäulenversuchen im Labor (8 Monate). Es ist daher möglich, dass das vollständige Entfernungspotential noch nicht erreicht wurde (Baumgarten et al., 2011). Mit weitergehendem Transport erfolgt sowohl unter nitratreduzierenden Bedingungen (B2) als auch bei längerem Aufenthalt bei gleichzeitig aeroben Verhältnissen (B_{Konv}) eine weitere aber langsamere Konzentrationsverminderung von SMX.

Unter anoxisch bis anaeroben Bedingungen (Infiltrationsstrecke B1 bis B2) wird SMX im Feld langsamer abgebaut. Gleiches wiesen Baumgarten et al. (2011) im Labor in anoxischen Abbauprobungen mit Sand aus einem künstlichem Grundwasseranreicherungs-system als Inokulum nach. Dabei wurde bei einer Startkonzentration von 0,23 – 10 µg/L nur 66 – 34 % von SMX nach 75 Tagen abgebaut. Auch in eigenen Versuchen ist die Entfernung von SMX

in der anoxischen Säule um 20 % schlechter. Schneller verlief der anaerobe Abbau in eigenen Versuchen mit anaerobem Belebtschlamm (< 50 Tagen), jedoch wurde dabei mit deutlich höheren Konzentrationen (vgl. Kapitel 3.2.3) gearbeitet.

Tabelle 3.10 Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage mit SAT in Shafdan (Israel), durchgeführt im Zeitraum Juni 2007 bis Mai 2008

| | KAA | UF | Entfernung | | Entfernung | | B _{Konv} |
|--------------------------------|-----------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|
| | | | B1 | UF- B1 [%] | B2 | UF- B2 [%] | |
| HRT [Tage] | | | 10 | | 30 | | ~ 360 |
| Temperatur [°C] | | | 24,3 ± 2,8 | | 23,1 | | |
| DOC [mg/L] | 8,3 ± 2,2 | 6,3 ± 3,2 | 2,3 ± 1,0 | 64 | 2,2 ± 0,4 | 65 | 0,7 ± 0,2 |
| ROX [ng/L] | 141 ± 52 | 69 ± 62 | < BG | > 99 | < BG | > 99 | < BG |
| CLA [ng/L] | 35 ± 17 | 39 ± 24 | < BG | > 99 | < BG | > 99 | < BG |
| ERY-H ₂ O [ng/L] | 160 ± 72 | 128 ± 81 | < BG | > 99 | < BG | > 99 | < BG |
| SMZ [ng/L] | < BG | < BG | < BG | > 99 | < BG | > 99 | < BG |
| SMX [ng/L] | 355 ± 114 | 246 ± 25 | 108 ± 56 | 56 | 50 ± 20 | 80 | 28 ± 20 |
| TMP [ng/L] | 227 ± 66 | 156 ± 18 | 48 ± 58 | 61 | < BG | > 99 | < BG |

Die Detektion von SMX nach 6 – 12 Monaten konventioneller SAT (B_{Konv}) kann verschieden interpretiert werden: Die niedrigen Ablaufkonzentrationen liegen unter denen in eigenen Laborversuchen gemessenen und unter denen an Uferfiltrationsstandorten in Berlin beobachteten Konzentrationen. Dies ist auf das Vorhandensein einer Biomasse zurückzuführen, die in dem bereits jahrzehntelang für direkte Versickerung von KAA genutzten Infiltrationsuntergrund an den Abbau von SMX aufgrund der langen Betriebszeit adaptiert ist. Aufgrund der langen Laufzeit wäre aber eine vollständige Elimination zu erwarten gewesen. Die Detektion von SMX im Brunnen B_{Konv} kann ein Hinweis darauf sein, dass der Abbau durch Mikroorganismen gestoppt hat. Eine mögliche Begründung wäre, dass die vorherrschenden Bedingungen beschränkend wirken, jedoch geben die Nitratwerte keinen Hinweis darauf. Die nachfolgende Auswertung der DOC-Analysen (siehe Kap. 3.3.2) kann bei der Aufklärung helfen. Die Detektion von SMX in Israel nach langem Aufenthalt im Boden infolge direkter Versickerung ist jedoch nicht die erste, sondern wird auch von anderen Autoren erwähnt: Avisar et al. (2009) wiesen SMX in Grundwasserbrunnen nach Transportzeiten von 16 Jahren mit Maximalkonzentrationen von 20 ng/L nach.

Bezüglich der Entfernung von TMP sind auch die Sandsäulen effektiver. Die Abbauversuche mit Sand zeigten jedoch, dass die Umsatzrate der vorliegenden Mikroorganismen mit Anstieg der Konzentrationen verzögert wurde. Beim Abbauversuch mit Belebtschlamm wurde TMP nur durch Adsorption entfernt. Das Vorhandensein von weniger und langsamer abbauenden bzw. nicht vollständig adaptierten Mikroorganismen würde die schlechtere Entfernung innerhalb der Bodenpassage bis zum ersten Brunnen (B1; HRT: 10 Tage) erklären.

Die Temperaturwerte in Tabelle 3.10 geben die Wassertemperaturen in den Brunnen an. Demnach herrschen im Untergrund warme Temperaturen vor, und es sind somit optimale Bedingungen unter denen in den Sandsäulen bereits eine effektivere Entfernung beobachtet werden konnte. Für aride Länder wie Israel können die warmen Temperaturen ein geographischer Vorteil sein, der sich positiv auf die Entfernungsleistung der Bodenpassage bzw. die Effektivität der darin lebenden Mikroorganismen auswirkt, solange genügend Sauerstoff zur Verfügung steht.

3.3.2 DOC

Der DOC-Gehalt der einzelnen Beprobungspunkte aus HighTOC-Messungen wurde bereits in Tabelle 3.10 aufgeführt. Die einzelnen DOC-Fractionen wurden mittels LC-OCD charakterisiert (Abbildung 3.21). In Abbildung 3.22 sind zwei Chromatogramme abgebildet: a) ohne Verdünnung des UF Permeats vor Injektion; b) mit 60 : 40 Verdünnung des UF Permeats vor Infiltration.

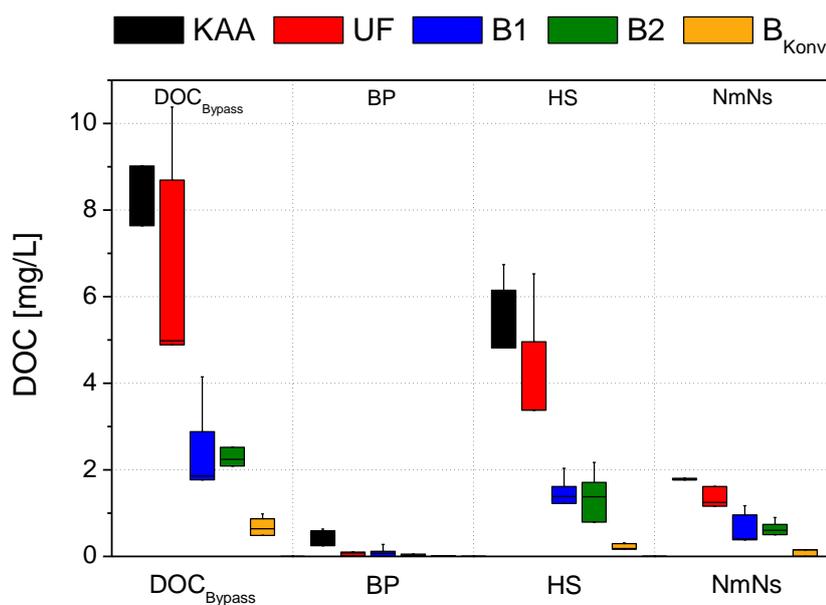


Abbildung 3.21 Konzentration vom Gesamt-DOC und der DOC-Fractionen (DOC_{Bypass} = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in Shafdan, n = 4, BG = 0,1 µg/L (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median)

Der DOC des KAA Shafdan beträgt mit $8,3 \pm 2,2$ mg/L (HighTOC-Werte) nur Zwei-Drittel des DOC des Ablaufs von Ruhleben (12,1 mg/L, vgl. Tabelle 2.1), der in den Laborversuchen verwendet wurde. Die Entfernung in der Ultrafiltration schwankt stärker, weil in drei Kampagnen das UF-Permeat mit dem Ablauf der konventionellen SAT (B_{Konv}) 60:40 verdünnt wurde. Nach der UF-Behandlung werden ungefähr 4 mg/L bis zum Brunnen B1 entfernt. Während des Transports in der anoxischen Zone (B2) ist die Minderung nur minimal. Nach monatelangem Aufenthalt im Untergrund (B_{Konv}) ist der DOC fast bis zur Bestimmungsgrenze reduziert.

Der KAA der KA Shafdan zeichnet sich durch einen hohem BP-Anteil aus, der fast doppelt so groß ist wie in Ruhleben (vgl. Abbildung 3.22 mit Abbildung 3.3b). Die Biopolymere werden als einzige Fraktion durch Ultrafiltration aufgrund des Größenausschlusses entfernt. Nach 10 Tagen im Boden sind die Biopolymere komplett eliminiert.

Während der ersten Kampagne blieb die HS-Fraktion durch die UF unberührt (Abbildung 3.22a). Erst durch die Verdünnung mit SAT-Ablauf wird der Gehalt an Huminstoffen um ca. 50 % deutlich gesenkt (Abbildung 3.22b). Durch diese Verdünnung sind im weiteren Verlauf des Abwasserbehandlungsweges die Konzentrationen an Huminsäuren in den Brunnen niedriger.

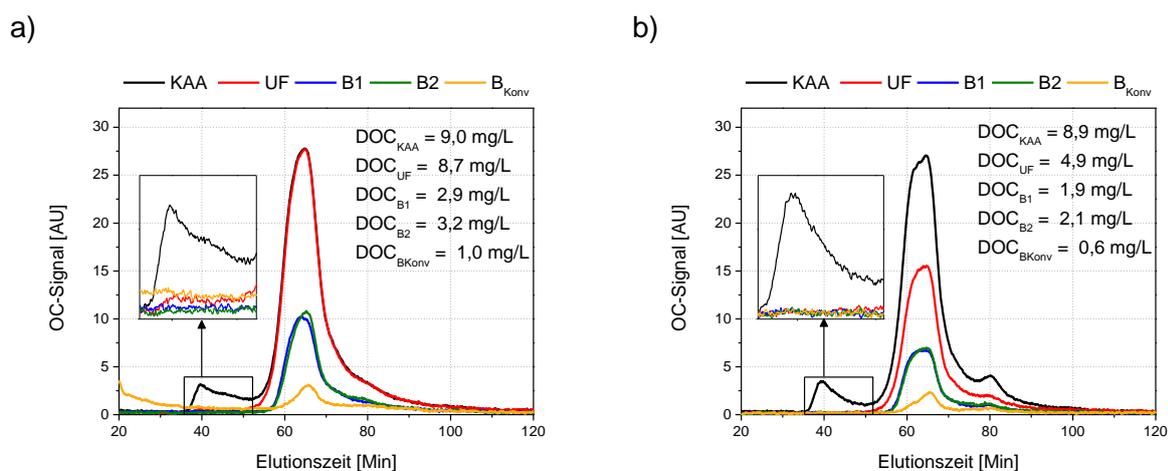


Abbildung 3.22 LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Shafdan: a) 1. Kampagne (07/2007) und b) 3. Kampagne (12/2007) mit Verdünnung des UF-Zulaufs (KAA) 60:40 mit Grundwasser (B_{Konv}) vor Ultrafiltration (UF)

Im Vergleich von B1 ($DOC_{UF} - DOC_{B1} = 4,0$ mg/L) mit der aeroben Laborsandsäule (- 4,1 mg/L, vgl. Tabelle 3.2) ist der Untergrund in Shafdan ebenso gut in der Lage, den DOC zu minimieren. In Berlin ist der Hintergrund-DOC mit 4,5 bis 5,0 mg/L höher, hauptsächlich bestehend aus einem höheren Gehalt der refraktären HS-Fraktion.

Die Ultrafiltrationseinheit ist ein effektives Werkzeug, um die BP-Fraktion zu eliminieren, dies wurde schon in anderen Studien demonstriert (Haberkamp et al., 2008; Zheng et al., 2009). Durch den Einsatz der UF, insbesondere nach Abreicherung des KAA wird die BP-Fraktion fast bis zur Nachweisgrenze verringert. Auf diese Weise wird der Eintrag dieser Fraktion in

den Boden wie gewünscht minimiert, eine Verblockung der oberen Bodenschichten durch diese abwasserbürtige Fraktion verhindert und das Grundwasser weniger belastet. Die Rückführung des gewonnenen Wassers aus B_{konv} zur Verdünnung des KAA vor UF Infiltration senkt auch den Gesamt-DOC, denn nach 30 Tagen Aufenthaltszeit wird eine DOC-Konzentration erreicht, die ca. 1,5 mg/L höher als der Gehalt in der konventionellen SAT ist. Bezüglich der Antibiotika kompensiert die Ultrafiltrationseinheit im Vergleich zur konventionellen SAT-Anlage natürlich nur bedingt die Entfernungsleistung der kürzeren Pilot-Anlage. Die Konzentration der Antibiotika wird im Durchschnitt aber um maximal 80 - 100 ng/L gesenkt (vgl. Tabelle 3.10).

Die verkürzte SAT demonstriert, dass eine Aufenthaltszeit von 10 Tagen unter aeroben Bedingungen und weitere 20 Tage unter reduzierenden Bedingungen ausreichen, damit fünf der sechs Antibiotika nicht mehr quantifiziert werden können. Bezogen auf den DOC wird gezeigt, dass 10 Tage genügen um den DOC auf eine Konzentration zu verringern, die eine Differenz von ca. 1,5 mg/L im Vergleich zur Behandlung nach monatelanger Infiltration aufweist. Jedoch ist bei weiterem Aufenthalt des Wassers zwischen den Brunnen B1 und B2 aufgrund der zunehmend reduzierenden Bedingungen keine nennenswerte Entfernung der DOC-Fractionen ($\Delta MW_{B1-B2} = 0,1 \text{ mg/L}$) zu verzeichnen.

3.4 Zusammenfassung zur Entfernung von Antibiotika in der Bodenpassage

Bei der in den Sandsäulen simulierten künstlichen Grundwasseranreicherung mit Kläranlagenablauf wurden Entfernungsraten erreicht, die mit Felddaten von Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung vergleichbar sind. Durchgeführte Abbauprobungen mit der Biomasse aus der aeroben Säule bzw. mit Belebtschlamm helfen, die Entfernungsmechanismen für die jeweiligen Messparameter, Antibiotika und DOC, zu erklären und zu differenzieren: Die Entfernung der Makrolide sowie von SMX und TMP geschieht bevorzugt unter aeroben Bedingungen. Unter anoxischen/anaeroben Bedingungen werden die Antibiotika mit Ausnahme von SMZ schlechter entfernt. Der Metabolit ERY-H₂O und TMP sind deutlich redoxsensitiver als die anderen Antibiotika. Die Abbauprobungen im Labormaßstab offenbaren, dass alle Antibiotika sowohl abgebaut werden als auch sorbieren.

In Tabelle 3.11 sind die beobachteten Entfernungsmechanismen in ihrer Effektivität, bezogen auf Bioabbau im aeroben und anoxisch/anaeroben Milieu sowie Adsorption, bewertet. Adsorption ist ein Entfernungsmechanismus der Makrolide. Im Abbauprobung mit Sand als Inokulum adsorbierten mehr als 50 % von ROX, CLA und 45 % von ERY-H₂O auf dem Sand inklusive Belag. Für die Sandsäulen bedeutet dies, dass die Adsorption auf den Sand hauptsächlich nach Etablierung eines organischen Belags auf dem Füllmaterial und Aufwuchs einer Biomasse infolge des Betriebs mit Kläranlagenablauf erfolgen konnte. Die verbliebenen Rückstände von ROX, CLA und ERY-H₂O werden unter aeroben Bedingungen durch adaptierte Mikroorganismen abgebaut. Versuche mit Belebtschlamm als Inokulum

bestätigen die Ergebnisse und zeigen, dass Mikroorganismen in der Lage sind, Makrolide zu verstoffwechseln, innerhalb einer Versuchszeit von 20 Tagen.

Tabelle 3.11 Bewertete Zusammenfassung der Entfernungsmechanismen der untersuchten Antibiotika jeweils bei 2 µg/L (o = 0 - 25 %, + = 26 - 50 %, ++ = 51 - 75 %, +++ = 76 - 100 %); ⁽¹⁾ nur auf den Sandsäulenversuch bezogen

| Entfernung in Sandsäule und Abbauprobieren nach 14 Tagen jeweils bei 2 µg/L | | | |
|--|--------------------------------|---|--|
| | durch aeroben Abbau | durch anoxisch/anaeroben Abbau | durch Adsorption an Sandbelag |
| ROX | + | + ⁽¹⁾ | ++ |
| CLA | + | + ⁽¹⁾ | ++ |
| ERY-H ₂ O | ++ | ++ ⁽¹⁾ | + |
| SMZ | + | ++ | o |
| SMX | +++ | ++ | o |
| TMP | +++ | +++ | o |

SMX und TMP sind biologisch abbaubar, sowohl unter aeroben und anaeroben Bedingungen als auch bei niedrigen Temperaturen. Beim Abbau ist die Kinetik wichtig: Die Umstellung der Temperatursäulen von dotiert auf undotiert zeigte, dass Mikroorganismen eine Adaptionszeit benötigen, um sich an geänderte Bedingungen wie niedrigere Substratkonzentration anzupassen. Je nach Redoxbedingungen wird für den Abbau mehr Zeit benötigt, so setzen anaerobe Mikroorganismen die beiden Substanzen SMX und TMP um Wochen langsamer um als aerobe. Die aeroben Versuche mit Sand beweisen, dass die Entfernung von SMX und auch von TMP in den Säulen hauptsächlich durch biologischen Abbau geschieht. Dafür müssen sich erst Mikroorganismen ansiedeln und adaptieren. Die Entfernung durch Adsorption ist bei TMP nicht der primäre Mechanismus und für SMX vernachlässigbar.

Das Sulfonamid SMZ ist im Kläranlagenablauf sowohl unter aeroben (100 µg/L) als auch unter anaeroben Verhältnissen (≥ 1000 µg/L) abbaubar. Desorptionsprozesse, die in den Sandsäulen während der Umstellung auf nicht mit Antibiotika dotiertem Wasser beobachtet werden konnten, zeigten dass SMZ auch adsorbiert wird. Die Abbauprobieren mit Sand als Inokulum bestätigten die Adsorption. Die Adsorptionsrate ist jedoch deutlich niedriger als bei den Makroliden (siehe Beladungen im Anhang Tabelle 9.19). Ein biologischer Abbau konnte in diesen Abbauprobieren erst nach 14 Tagen beobachtet werden.

Weitere Analysen des Abbaus der Antibiotika mit Hilfe von DOC-Messungen bestätigten, dass während des Abbaus die Antibiotika transformiert und nicht mineralisiert werden. Dabei konnte die Entstehung von zwei Transformationsprodukten von SMX nachgewiesen werden, die im weiteren Verlauf des Abbauprobiers nicht weiter transformiert werden. Ein Transformationsprodukt wurde als 3-Amino-5-Methylisoxazol identifiziert, das durch eine Spaltung des Ausgangsmoleküls entstanden ist. Dies spricht für die Deaktivierung der antibiotischen Wirkung des SMX durch Bioabbau.

Die Tabelle 3.12 stellt noch mal die analysierten Entfernungsraten für Antibiotika und DOC aus Säulen, Pilotanlage Shafdan und aerobem Abbau mit Sand zum abschließenden Vergleich gegenüber: Die Ergebnisse der Pilotanlage in Shafdan sind vergleichbar mit den Säulen- und Abbauprüfungen aus dem Labor. In den Abbauprüfungen mit Säulensand werden mit Ausnahme von SMZ vergleichbare Entfernungsraten zwischen der Infiltration im Labormaßstab und im Feld erreicht. Die Makrolide mit einem $\log K_{ow}$ um 3 werden sowohl durch Adsorption als auch durch Abbau entfernt ohne dass in eigenen Versuchen ein Schwellenwert aufgefallen ist. Die Sulfonamide SMX und SMZ werden primär durch Abbau verringert, und der Abbau ist dabei mutmaßlich von der Zusammensetzung der Mikroorganismen und von der Qualität des Zulaufwassers abhängig.

Tabelle 3.12 Vergleich der Durchschnittsentfernungen in aerober Sandsäule, in der Pilotanlage in Shafdan sowie vom Abbauprüfung mit Sand [%]

| | Entfernung aerobe Sandsäule [%] (HRT = 10 d, n = 20) | Entfernung UF – B1 (Shafdan) [%] (HRT = 10 d, n = 4) | Entfernung aerober Abbau mit Sand [%] (2 µg/L, nach 14 d, n = 2) |
|----------------------|---|---|---|
| ROX | 93 | > 99 | 87 |
| CLA | 93 | > 99 | 93 |
| ERY-H ₂ O | 90 | > 99 | 96 |
| SMZ | 65 | n. d. | 15 |
| SMX | 85 | 56 | > 99 |
| TMP | 93 | 61 | 97 |
| DOC | 34 | 64 | 32 |

Welche Erkenntnisse lassen sich aus den Resultaten der Sandsäulen- und Abbauprüfungen für die Anwendung der direkten Versickerung ableiten: Trotz erhöhter Zulaufkonzentrationen ist im Vergleich zur Uferfiltration eine vollständige Elimination der Antibiotika möglich. Die Verdünnung des KAA vor der UF führte zu geringeren DOC-Konzentrationen im Zulauf zur Infiltrationszone. Nach 10 – 30 Tagen Aufenthalt sind durch 60:40 - Verdünnung des KAA Ablaufkonzentrationen erreicht wurden, die ca. 1,5 mg/L über der DOC-Konzentration des Ablaufs nach monatelanger Infiltration liegen. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass es auch andere Methoden als Verdünnung gibt, um den Biopolymergehalt zu senken und so das Festsetzen von partikulären und kolloidalen Stoffen zu verringern. Die Installation einer weiteren Behandlungseinheit des KAA vor der UF beruhend auf Flockung oder Adsorption wäre beispielsweise möglich. Flockung wäre hierbei normalerweise zu empfehlen, da makromolekulare Substanzen im Gegensatz zur Adsorption mit Pulveraktivkohle selektiv entfernt würden (Haberkamp et al., 2007). Vor dem Hintergrund der Anwendung des gewonnenen Wassers zur Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen ist Flockung jedoch nur eingeschränkt zu empfehlen, da so dem Abwasser auch Phosphat entzogen wird. Phosphor ist ein essentieller Nährstoff für Pflanzen und in der Landwirtschaft werden Phosphate im hohen Maße als Dünger eingesetzt. Aber auch durch Optimierung der

hydrodynamischen Betriebsbedingungen wie Permeatvolumenstrom kann das Ausmaß des Foulings ohne zusätzlichen Behandlungsschritt vor der UF minimiert werden.

Auch die Temperatur beeinflusst die Entfernungsleistung in der Infiltrationszone bei der simulierten direkten Versickerung mit KAA: In den eigenen Versuchen wurde die beste Elimination bei 15 °C beobachtet. Grünheid et al. (2008) und Massmann et al. (2006) wiesen für den Standort Berlin nach, dass die Temperaturen in der Bodenpassage sowohl bei Uferfiltration (5 – 15 °C) als auch bei künstlicher Grundwasseranreicherung (5 – 25 °C) im Jahresverlauf schwanken. Diese Schwankung hat auch einen Einfluss auf die Entfernung von Spurenstoffen wie Antibiotika und von DOC. Vor dem Hintergrund der Anwendung der SAT in einem ariden Land wie Israel mit geringerer Jahrestemperaturamplitude als wechselfeuchte Länder in der gemäßigten Klimazone (Jahrestemperatur im Bereich 18 – 33 °C nach Baedeker (2010)) hat der Einfluss der Temperatur sogar positive Auswirkungen. Die Mikroorganismen sind geringeren Temperaturschwankungen ausgesetzt und innerhalb eines Jahres ist der optimale Abbaubereich länger stabil. Die Reinigungsleistung im Bodenfilter und die biologische Arbeit der Mikroorganismen wird durch Temperaturgefälle, wie es sie im europäischen Winter gibt, nicht mehr eingeschränkt. Der in den Sandsäulen beobachtete Vorzugsbereich liegt jedoch knapp bei 15 °C, denn bei dieser Temperatur würde mehr Sauerstoff gelöst vorliegen als bei 25 °C.

In Shafdan wird darüber nachgedacht, die bestehende SAT-Anlage durch die Kombination von weitergehender Abwasseraufbereitung mit Verkürzung der Aufenthaltszeit im Boden von mehreren Monaten auf 10 – 30 Tage zu reduzieren. Was bedeuten die Schlussfolgerungen aus den eigenen Laborversuchen für den Betrieb der Pilotanlage? Von den sechs untersuchten Antibiotika war nur SMX, das mehrfach auch anderenorts in Uferfiltrat und Oberflächenwasser detektiert wurde, nach 30 Tagen noch nachweisbar. Der Gehalt des DOC nach 30 Tagen übersteigt den nach der konventionellen SAT um 2,4 mg/L ohne Verdünnung und um ca. $1,6 \pm 0,4$ mg/L mit Verdünnung des UF-Zulaufs mit Grundwasser. Diese erhöhten DOC-Rückstände bestehen weitgehend aus Huminstoffen. Die Biopolymere und niedermolekularen Moleküle sind weitgehend eliminiert. Im Hinblick auf Effektivität wäre eine Aufenthaltszeit von 10 Tagen ausreichend. Dies bestätigten auch die Abbauprobe mit Sand, die zeigten, dass nach zwei Wochen zwar noch Abbau stattfindet, dieser jedoch deutlich geringer ($\Delta\text{Abbau}_{28\text{d}-14\text{d}} = 0,1$ mg/L) ist. Die längere Aufenthaltszeit zwischen den Brunnen B1 und B2 konnte für die Entfernung des DOC nicht bewertet werden, da aufgrund der reduzierenden Bedingungen, der DOC kaum ($\Delta\text{MW}_{\text{B1-B2}} = 0,1$ mg/L) gemindert wurde. Durch Installation eines weiteren Abwasseraufbereitungsschrittes vor der direkten Versickerung könnten die Konzentrationen von Antibiotika und DOC vor Infiltration weiter gesenkt werden. Die Ozonung des Kläranlagenablaufs vor der direkten Versickerung wäre eine solche Alternative.

Die Entfernungsleistung der Ozonung für Antibiotika und DOC als weitere Abwasserbehandlungsmethode und als Vorbehandlungsschritt der SAT wird im nächsten Kapitel beleuchtet. Außerdem werden bei der Ozonung ablaufende Prozesse charakterisiert und mögliche negative Effekte wie die Bildung von Transformationsprodukten und deren Verbleib untersucht.

4 Kombination Ozonung + Bodenpassage

Nach der Behandlung von Kläranlagenablauf mit direkter Bodeninfiltration thematisiert dieses Kapitel die Kombination von Ozonung und nachfolgender Behandlung in der Bodenpassage. Dabei soll es nicht nur um die Bewertung der Ozonung gehen, sondern auch um den Verbleib von evtl. auftretenden Ozonungstransformationsprodukten. In Vorversuchen wird am Beispiel des Sulfonamids SMX das Auftreten von Ozonungsprodukten verfolgt und diese identifiziert. In Abbauversuchen mit ozoniertem KAA und Laborversuchen mit Sandsäulen wird anschließend der Verbleib der gefundenen Ozonungsprodukte beim Behandlungsweg Bodenpassage nach Vorozonung untersucht. Am Beispiel einer Demonstrationsanlage für Grundwasseranreicherung auf der Kläranlage Gaobeidian (Peking/China) wird untersucht, ob die Ergebnisse der Laboruntersuchungen in einer Feldstudie bestätigt werden können.

4.1 Identifizierung von SMX-Ozonungsprodukten

Zu Beginn der Ozonungsversuche wurde SMX in sehr hohen Konzentrationen ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser für nachfolgende ionenchromatographische Untersuchungen direkt ozoniert. Dabei erfolgten in kurzen Zeitabständen Probenahmen, mit deren Hilfe die Mineralisation durch Ionenchromatographie- und DOC-Messungen verfolgt wurde. Zur Identifizierung von Ozonungsprodukten wurde SMX ($c_0 = 25,3 \text{ mg/L}$) in gepuffertem Reinstwasser (pH 7,8) und in KAA ozoniert und die Proben per LC-MS, LC-MS/MS- und DOC-Analysen gemessen (siehe Kapitel 2.1.3). Zur Untersuchung der Transformationsmechanismen wurden anschließend neben Sulfamethoxazol noch vier weitere Substanzen ozoniert: Das strukturell ähnliche Sulfapyridin, 3-Amino-5-methylisoxazol als mögliches Transformationsprodukt des SMX-Isoxazolteils, Sulfanilsäure und Sulfanilamid als mögliche Transformationsprodukte des SMX-Sulfanilteils (Strukturen in Tabelle 2.2). Im November 2008 bestand die Möglichkeit, Q-TOF-Analysen von ozonierten SMX-Proben in der Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau durchzuführen, mit deren Hilfe die Struktur der nicht identifizierten Ozonungsprodukte aufgeklärt werden sollte.

4.1.1 Ionenchromatographie- und DOC-Analysen

Die Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse der ionenchromatographischen Messungen in Reinstwasser. Es konnte die Freisetzung von Sulfat, Nitrat, Nitrit sowie von niedermolekularen Säuren (Acetat, Formiat, Oxalat) während der Ozonung von SMX ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) verfolgt werden.

Bei einer Ozonzehrung von $6,8 \text{ molO}_3/\text{molSMX}_0$ (Ozondosis: 146 mg/L) wird 60 % des SMX-Schwefels als Sulfat-S gemessen (Abbildung 4.1a). Die gemessenen Konzentrationen von

Nitrat und Nitrit ergeben ca. 15% des SMX-Stickstoffs. Formiat, Acetat und Oxalat werden als die Oxidationsprodukte des organischen Kohlenstoffs von SMX detektiert (Abbildung 4.1b), entsprechen aber nur ca. 10% des SMX-Kohlenstoffs.

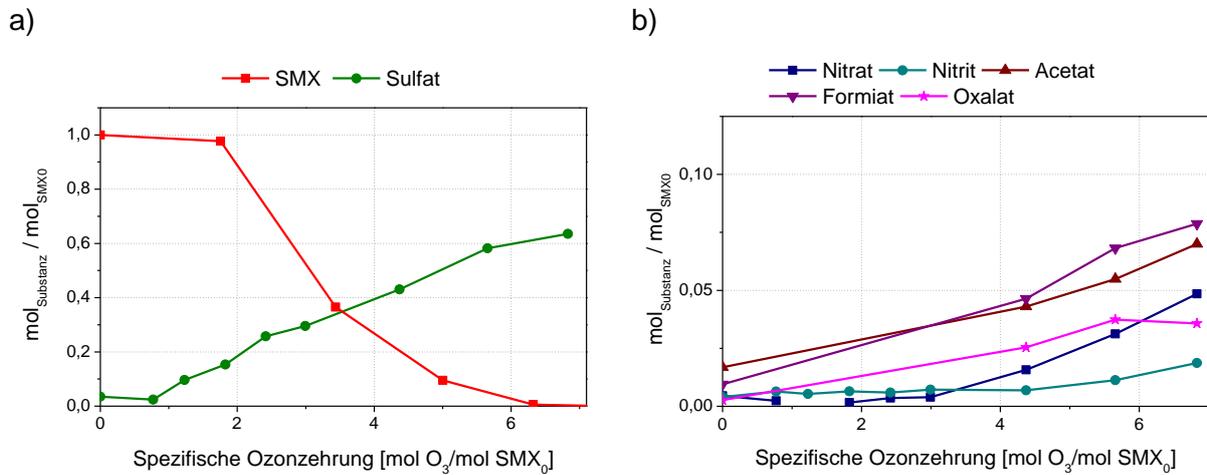


Abbildung 4.1 Ionenbildung während der direkten Reaktion von SMX ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5); a) SMX und Sulfat; b) Nitrat, Nitrit und org. Säuren.

Die Freisetzung von Schwefel als Sulfat ist ein erster Hinweis auf die Ozonungsmechanismen. Bei ca. 60 % der SMX-Moleküle wird die Sulfonamidbindung von SMX durch das Ozon angegriffen und das SMX wird an der Sulfonamidbindung gespalten, wodurch Sulfat freigesetzt wird. Die unvollständige Massenbilanz des SMX-Stickstoffs als Nitrat und Nitrit zeigt, dass ein Großteil (ca. 90 %) des Stickstoffs in den Ozonungsprodukten verbleibt.

In Abbildung 4.2 ist der DOC-Verlauf des SMX und der organischen Ionen ($\text{DOC}_{\text{Summe}}$ aus Acetat-C, Formiat-C, Oxalat-C) im Vergleich zur SMX-Konzentration während der Ozonung aufgezeichnet, um Aussagen über den Mineralisierungsgrad des Kohlenstoffs zu erhalten. Die Werte der niedermolekularen organischen Säuren stammen aus einem parallel durchgeführten Ozonungsversuch mit gleicher SMX₀-Konzentration, aber weniger Probenahmen.

Während SMX vollständig bei einer Zehrung von ca. 6 mol O₃/mol SMX₀ eliminiert wird, sinkt der SMX-Kohlenstoffs (DOC) nur um 20 %. Es werden aber nur 20 - 30 % des SMX-Kohlenstoffs als niedermolekulare organische Säuren detektiert.

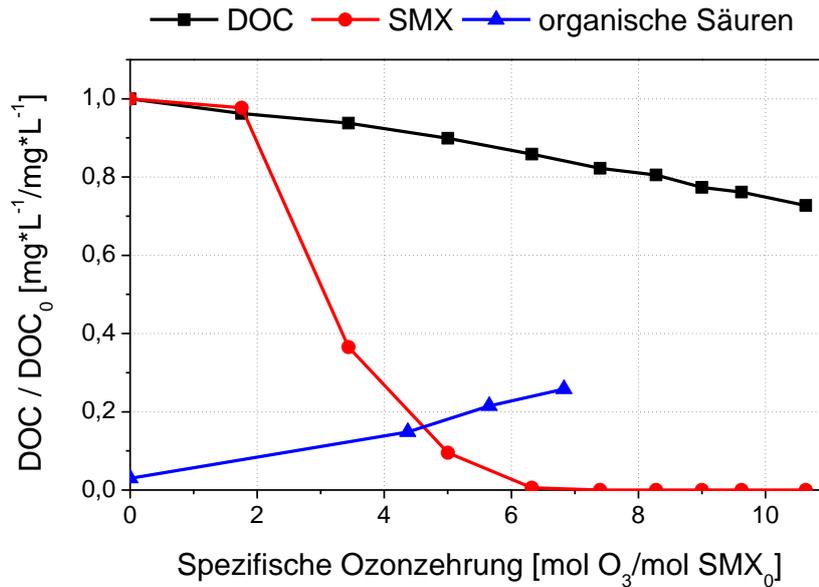


Abbildung 4.2 DOC, SMX und organische Säurekonzentrationen als DOC während der direkten Reaktion von SMX ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5)

Die DOC-Messung ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der größte Teil des SMX offenbar nicht mineralisiert wird. Die verbleibenden 40 - 50 % des SMX-Kohlenstoffs liegen als Ozonungsprodukte vor, die während der Ozonung gebildet werden. Über deren Molekülgröße und Struktur können LC-MS-Messungen Aufklärung geben.

4.1.2 HPLC-ESI-MS/MS

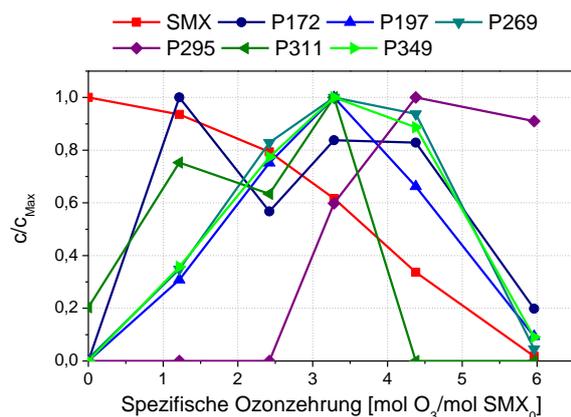
In Abbildung 4.3a und b sind die Resultate der LC-MS-Analysen im negativen $[M-H]^-$ und positiven Modus $[M+H]^+$ als Verlauf über die Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3 \text{ mg/L}$) in gepuffertem Reinstwasser (pH 7,8) zusammengefasst. Es werden instabile Produkte detektiert (Abbildung 4.3a), deren Konzentrationen bei weiterer Ozonung deutlich gemindert wird, und stabile Produkte (Abbildung 4.3b), deren Konzentration bei weiterer Ozonung ansteigt. Alle detektierten Produkte wurden sowohl in ozoniertem Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8) als auch in ozoniertem Kläranlagenablauf (pH 7,8) nachgewiesen. Beispielchromatogramme befinden sich im Anhang (Abbildung 9.9 und Abbildung 9.10).

In Abbildung 4.3a ist die Entstehung von sechs instabilen Ozonungsprodukten zu beobachten, die ein unterschiedliches Maximum bei einer Zehrung zwischen 3 und 4,5 mol O₃/mol SMX₀ haben und bei weiterer Ozonung (6,0 mol O₃/mol SMX₀) fast vollständig entfernt werden. In Abbildung 4.3b sind vier Produkte nachgewiesen, die deutlich langsamer gebildet werden als die instabilen Produkte und die auch nach 10 Minuten Ozonzufuhr (= 6,0 mol O₃/mol SMX₀, Ozondosis: 58 mg/L) nicht weiter transformiert werden. Das Ozonungsprodukt P295 wird auch als instabil eingestuft, obwohl der Verlauf in Abbildung 4.3a eine Konzentrationsabnahme nicht eindeutig belegt. P295 wird aber auch bei Ozonung von SPY detektiert, in deren Verlauf eine Konzentrationsabnahme bereits bei einer

Zehrung von 3,3 mol O_3 /mol SMX_0 zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.4a). Auch die Bildung von Sulfat ist im negativen MS-Modus zu verfolgen als $HSO_4^- = m/z$ 97 (Abbildung 9.7 im Anhang).

Insgesamt kann der Verlauf von zehn Ozonungsprodukten mittels MS und MS/MS-Untersuchungen beobachtet werden, die in Tabelle 4.1 mit jeweiliger Retentionszeit, Vorläufer-Ion und Produkt-Ionen aufgeführt sind.

a) instabil



b) stabil

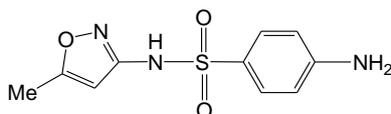
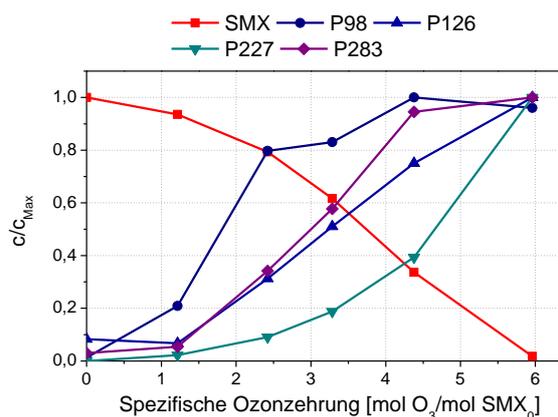


Abbildung 4.3 Detektierte instabile (a) und stabile(b) Produkte nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3$ mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen, SMX-Molekül

Durch den Vergleich mit Standards wurden P98 als 3-Amino-5-Methylisoxazole und P172 als Sulfanilamid anhand der Retentionszeit und der Produkt-Ionen identifiziert. Da diese Stoffe als Standards zur Verfügung stehen, ist eine Quantifizierung möglich: Bei der Ozonung von 0,099 mmol/L SMX (= 25,3 mg/L) werden $\sim 0,019$ mmol/L 3-A-5-MI (= 1,9 mg/L), aber nur $\sim 0,00012$ mmol/L Sulfanilamid (= 20 μ g/L) gebildet. Damit entspricht die Bildung von 3-A-5-MI ca. 8 % des SMX-Kohlenstoffs. In der Kohlenstoffbilanz ist weiterhin der Verbleib von nunmehr 30 - 40 % des SMX-Kohlenstoffs ungeklärt (vergleiche Abbildung 4.2).

Tabelle 4.1 Überblick über die zehn Ozonungsprodukte von SMX mit chromatographischen und massenspektrometrischen Parametern

| | O ₃ -Produkt | HPLC-Retentionszeit [Min] | Vorläufer-Ion | Produkt-Ionen |
|----------|-------------------------|---------------------------|------------------------|---------------|
| instabil | P172 | 9,9 | 173 [M+H] ⁺ | 156 |
| | P197 | 9,1 | 196 [M-H] ⁻ | - |
| | P269 | 22,7 | 270 [M+H] ⁺ | 109, 99 |
| | P295 | 16,6 | 296 [M+H] ⁺ | - |
| | P311 | 25,8 | 312 [M+H] ⁺ | 280, 152, 99 |
| | P349 | 16,0 | 348 [M-H] ⁻ | - |
| stabil | P98 | 11,8 | 99 [M+H] ⁺ | 72 |
| | P126 | 18,9 | 127 [M+H] ⁺ | 109, 99, 85 |
| | P227 | 19,0 | 226 [M-H] ⁻ | 180, 162 |
| | P283 | 21,5 | 282 [M-H] ⁻ | 186, 138 |

Außerdem wurde ein dem SMX strukturell verwandtes Molekül, das Sulfapyridin, ozoniert. Die Ergebnisse der DOC-Analyse zeigen, dass Sulfapyridin (Abbildung 4.4a) nicht mineralisiert, sondern nur zu 20 % transformiert wird. Außerdem sind drei Ozonungsprodukte über die Zeit mit unterschiedlicher Stabilität detektiert worden: P172, P227 und P295. Dabei handelt es sich um drei Produkte, deren Bildung auch bei Ozonung von SMX zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1). Die Identität ist durch gleiche Retentionszeit und Fragment-Ionenanalyse abgesichert. Wie auch bei der Ozonung von SMX werden die Produkte P172 und P295 bei weiterer Ozonung wieder entfernt. Das gemeinsame Produkt P227 widersteht der steigenden O₃-Dosis. Dies deutet darauf hin, dass der Anilinteil der Moleküle intakt bleibt. Mögliche Angriffspunkte für das Ozon sind der Isoxazol - bzw. der Pyridinteil von SMX und SPY sowie die gemeinsame Sulfonamidgruppe (NH-SO₂). Der Angriff der Bindung zwischen Isoxazol - bzw. der Pyridinteil und der Sulfonamidgruppe kann anhand der gemeinsamen Entstehung von Sulfanilamid verfolgt werden.

Weitere Erkenntnisse liefert die Ozonung der vermuteten Ozonungszwischenprodukte: Bei der Ozonung von 3-Amino-5-Methylisoxazol (Abbildung 4.4b) wird auch P126 gebildet, wie es auch bei der Ozonung von SMX auftrat. Bei P126 handelt es sich demnach um ein sekundäres Ozonungsprodukt. Sowohl 3-Amino-5-Methylisoxazol als auch das entstandene Produkt P126 werden bei steigender Ozondosis weiter abgebaut. Die DOC-Ergebnisse in Abbildung 4.4b zeigen, dass 3-Amino-5-Methylisoxazol bei der Ozonung nur unvollständig mineralisiert wird (Abnahme des DOC um 30 %).

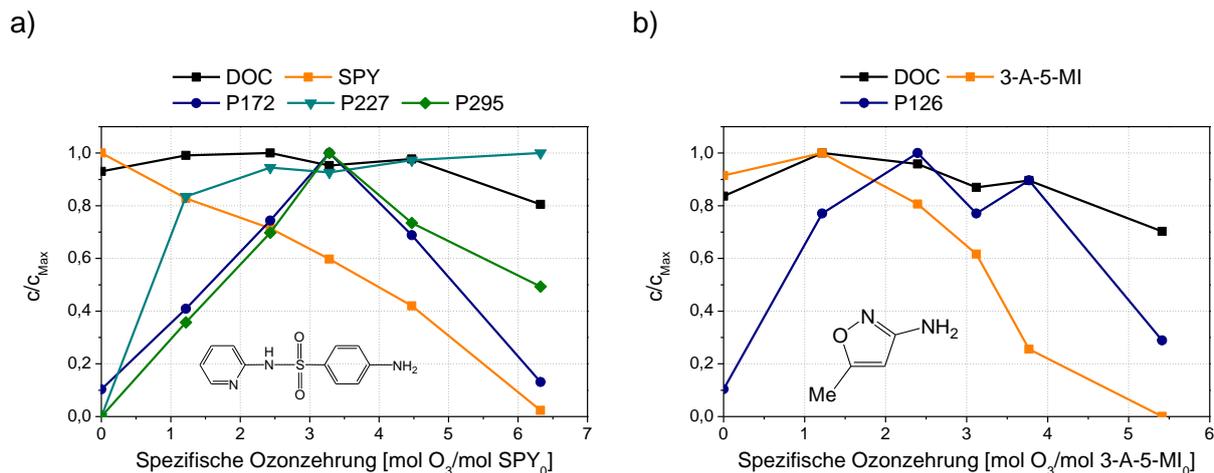


Abbildung 4.4 Detektierte Produkte nach Ozonung von a) SPY ($c_0 = 24,9$ mg/L) und b) 3-A-5-MI ($c_0 = 9,80$ mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

Um weitere Ozonungsprodukte von SMX zu identifizieren, wurden als potentielle Zwischenprodukte Sulfanilsäure und Sulfanilamid ozoniert (Ergebnisse hier nicht abgebildet sondern im Anhang: Abbildung 9.8). Dabei wird analog zur Ozonung von SMX Sulfat freigesetzt und auch der DOC nur unvollständig mineralisiert. Andere vergleichbare Ozonungsprodukte zur Ozonung von SMX (siehe Tabelle 4.1) wurden nicht detektiert. Vermutlich wurden primäre oder sekundäre Ozonungsprodukte gebildet, die bei weiterer Ozonung schneller weiter oxidiert wurden oder die gebildeten Produkte waren kleiner als der gescannte Massenbereich von 90 – 300 Da. Die Proben der Ozonung von Sulfanilsäure und Sulfanilamid wurden nicht ionenchromatographisch vermessen, da nicht genügend Probenvolumina zur Verfügung stand. Somit können keine detaillierten Aussagen zur Mineralisierung getroffen werden.

4.1.3 LC-Q-TOF-MS

Zur Identifizierung der noch unbekanntenen Ozonungsprodukte (P98, P126, P197, P227, P269, P283, P295, P311, P349) wurden Nano-chip-HPLC Q-TOF-MS-Messungen in der Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau durchgeführt. Zur Darstellung sind in Abbildung 4.5, Abbildung 4.6 (pos. Modus) und in Abbildung 4.7 (neg. Modus) die einzelnen MS^2 -Spektren von identifizierten Produkten mit jeweiligen Fragmenten aufgeführt. In Tabelle 9.38 im Anhang sind die akkurat detektierten Massen der Produkt-Ionen (P) mit Fragmenten (F) aufgelistet. In den jeweiligen Abbildungen sind Summenformelvorschläge angegeben, die mit der Agilent MassHunter Qualitative Analysis Software generiert wurden. Die Auswahl erfolgte anhand des von der Software ausgegebenen Score (siehe Kapitel 2.2.3) und nach Plausibilität (siehe auch Tabelle 9.38 im Anhang).

Zuerst ist das Spektrum des sekundären Ozonungsprodukts P126 ($MH^+ = 127,1116$) als Ergebnis des positiven Messmodus, abgebildet. Dieses stellt auch ein primäres

Ozonungsprodukt von 3-Amino-5-Methylisoxazole (Abbildung 4.5a) dar. Die vorgeschlagene Formel enthält vier Kohlenstoffe mehr als 3-A-5-MI ($C_4H_6N_2O$) und ist um 28 Da erhöht. Eine mögliche Erklärung wäre: Adduktbildung durch verwendete Eluenten oder eine intermolekulare Reaktion unter Freisetzung von Stickstoff. Ein Fragment (F108), das durch die Spaltung von H_2O (-18) gebildet wurde, konnte detektiert werden.

Das Produkt P269 ($MH^+ = 270,0538$, Abbildung 4.5b) ist um 18 Da schwerer als SMX, das auf eine Hydroxylierung des SMX-Moleküls hindeutet. Die detektierten Fragment-Ionen ($MH^+ = 109,0516$ und $MH^+ = 215,1523$) im MS^2 -Spektrum könnten helfen aufzuklären, an welchem Molekülteil es zur Hydroxylierung kommt. Doch ein Vergleich der Retentionszeiten der Fragment-Ionen mit P269 zeigt, dass es keine Fragmente von P269 sind. Jedoch wurde von Hu et al. (2007) das gleiche Produkt bei der Photokatalyse von SMX durch Titandioxid detektiert und eine Hydroxylierung des Anilinteils vorgeschlagen. Auch Abellan et al. (2008) vermuten eine Anlagerung einer Hydroxylgruppe an den Anilinring.

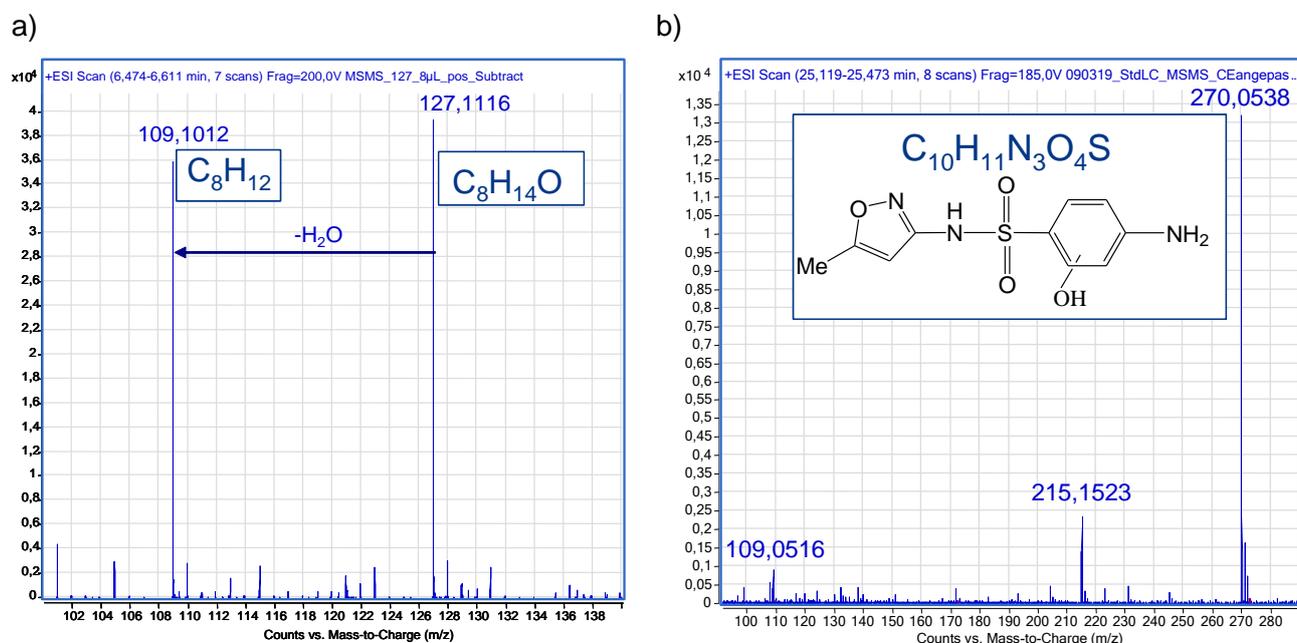


Abbildung 4.5 LC-TOF- MS^2 -Spektrn im positiven Modus $[M+H]^+$ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P126, b) P269

Ferner handelt es sich bei P283 (Abbildung 4.6a) mit der Masse $MH^+ = 284,0331$ voraussichtlich um Nitro-SMX. Das Produkt P283 ist um 30 Da schwerer ($-H_2$, $+O_2$) als das Ausgangsmolekül und bildete sich durch den elektrophilen Angriff an die Aminogruppe des Benzolrings, bei der zwei Wasserstoffmoleküle durch zwei Sauerstoffmoleküle ersetzt werden. Das Spektrum zeigt ein Fragment ($MH^+ = 155,0513$), für das mit der Software MassHunter aber kein Summenformelvorschlag generiert werden konnte.

Für die beiden Produkte P295 und P311 konnten keine Strukturvorschläge entwickelt werden. Für das P295 ($MH^+ = 296,0817$) wurden zwar zwei Fragmente aufgrund der Retentionszeit detektiert, aber der Score für die Summenformelvorschläge lag jeweils unter

85, so dass auf eine Darstellung verzichtet wird. In Abbildung 4.6e sind zwar Spektren von potentiellen Fragmenten von P311 ($MH^+ = 312,0646$) zu erkennen, aber der Vergleich der Retentionszeiten zeigt, dass P311 nicht die Vorläuferverbindung dieser Fragmente ist. Die Fragmente gehören zum Grundrauschen. Das Produkt P295 ist um 42 Da schwerer als SMX ($-N_2, +H_6O_4$), und die vorgeschlagene Summenformel deutet auf die Anlagerung von drei Wassermolekülen und eines Sauerstoffatoms unter Abspaltung von zwei Stickstoffatomen hin. Im Gegensatz dazu scheinen sich bei P311 ($+58$ Da, $+N_3O$) drei Stickstoff- und ein Sauerstoffatom anzulagern. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, an welchen Molekülteilen von SMX diese Anlagerungen stattfinden.

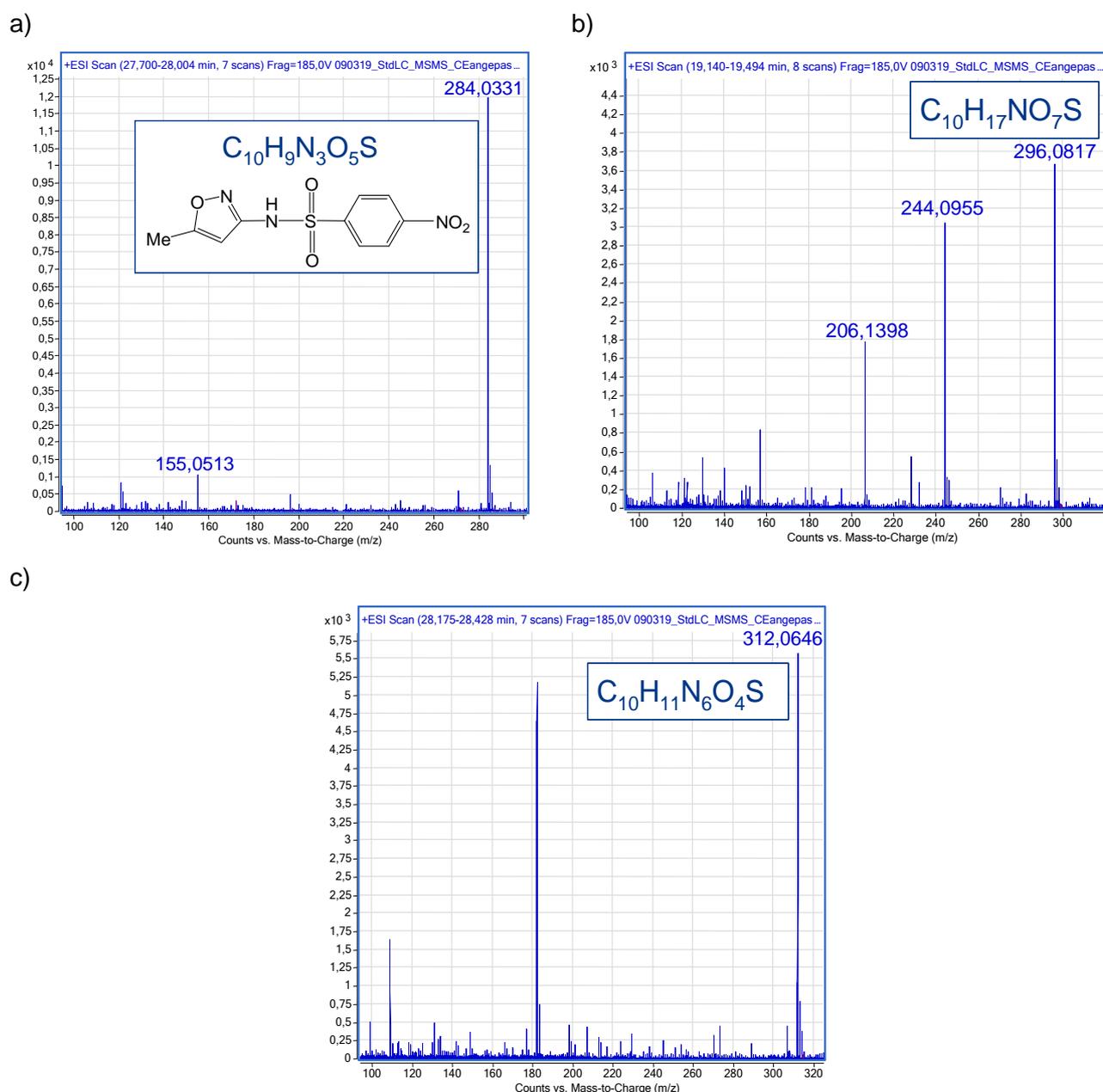


Abbildung 4.6 LC-TOF-MS²-Spektren im positiven Modus $[M+H]^+$ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P283, b) P295 und c) 311

Im negativen Modus wurde von vier Ozonungsprodukten die Summenformel identifiziert und bis auf eine Ausnahme auch die dazugehörigen Strukturvorschläge entwickelt. Bei dem ersten Produkt P197 ($MH^- = 196,0185$) handelt es sich um ein 56 Da leichteres Molekül ($-C_3H_4O$). Als Empfehlung für die Strukturformel ist in Abbildung 4.7a ein Sulfonamid mit Cyanogruppe vorgeschlagen. Das würde bedeuten, dass der Isoxazolring durch das Ozon angegriffen wird und nur ein Cyanorest verblieb. Es konnten jedoch keine Fragmente beobachtet werden, so dass eine Überprüfung der Strukturformel nicht möglich ist.

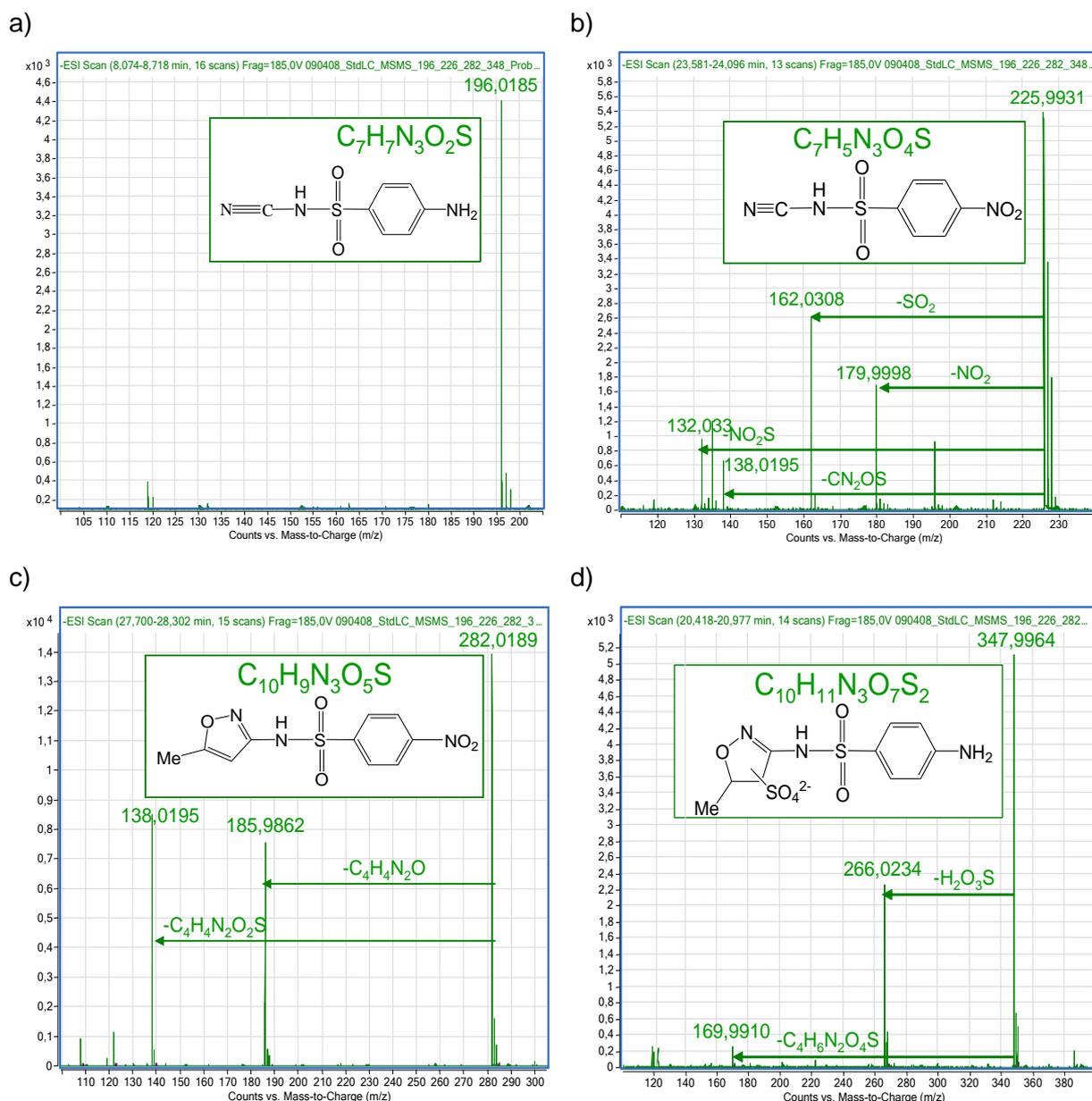


Abbildung 4.7 LC-TOF-MS²-Spektren im negativen Modus $[M-H]^-$ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P197, b) P226, c) P283 und d) P349

Das stabile Produkt P227 ($MH^- = 225,9931$) mit vier Fragmenten ist in Abbildung 4.7b zu sehen. Es ist um 26 Da leichter ($-C_3H_6$, $+O$) als das Ausgangsmolekül SMX. Ein Vorschlag für eine Strukturformel ist im Spektrum dargestellt. Die detektierten Fragmente deuten auf

einen Angriff an den Isoxazolring hin, wobei wie beim P197 ein Cyanorest verbleibt. An den Anilinring lagern sich zwei Sauerstoffatome an unter Ausbildung einer Nitrogruppe, Der Sulfonamidteil intakt bleibt.

Bei dem dritten detektierten Produkt im negativen Modus handelt es sich um P283 ($MH^- = 282,0189$, Abbildung 4.7c), Nitro-SMX, das auch schon mit der Masse $MH^+ = 284,0083$ im positiven Modus (Abbildung 4.6c) nachgewiesen wurde. Die beiden Fragmente F187 und F139 wurden auch von Abellan et al. (2008) im negativen Modus detektiert. Das erste Fragment deutet auf eine Spaltung der S-N-Bindung hin, wodurch der Isoxazolring verloren geht. Das kleinere Fragment wird durch den Bruch der C-S-Bindung gebildet und p-Nitrophenolat (m/z 139,11) verbleibt als Rest.

Bei dem Ozonungsprodukt P349 ($MH^- = 347,9964$) wurden zwei Fragmente (F267 und F171) beobachtet (Abbildung 4.7d). Das Produkt ist um 96 Da schwerer als SMX (-H, +HO₄S), das auf die Anlagerung eines Hydrogensulfat-Anions hindeutet. Das Fragment F171 gibt einen Hinweis auf den Angriffsort: den Isoxazolteil. Denn Sulfanilsäure verbleibt als Rest, nachdem der Isoxazolteil und Sulfat abgetrennt werden.

4.1.4 LC-OCD

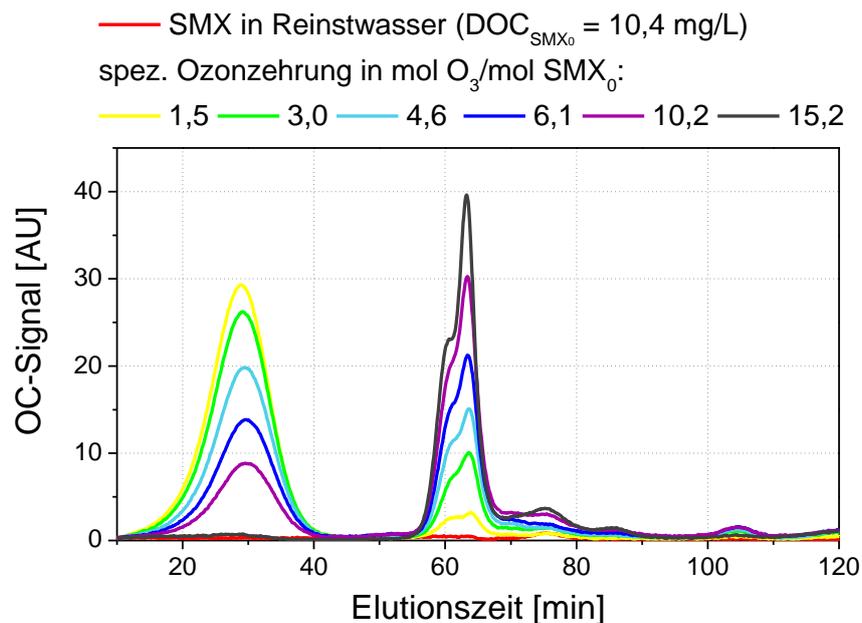
Auffällig bei allen Ozonungsversuchen von SMX in Reinstwasser und KAA war eine Gelbfärbung des Probenwassers, die bei andauernder Ozonung wieder verschwindet. Aufgrund Die Gelbfärbung deutet auf die Bildung von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen hin. Um diesen Phänomenen auf den Grund zu gehen, wurde ein erneuter Ozonungsversuch mit SMX ($c_0 = 20$ mg/L) parallel in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,5) und KAA (pH 7,5) durchgeführt und dabei länger ozoniert (Ozondosis: 60 mg/L in Reinstwasser und 100 mg/L in KAA). Die während der Ozonung genommenen Proben wurden sofort im Anschluss mit LC-OCD vermessen. Ziel ist es, anhand der Messung der Größenverteilung diese Ozonungsprodukte besser beschreiben zu können.

In Abbildung 4.8 sind die einzelnen Chromatogramme der Ozonung von SMX in Reinstwasser jeweils als OC-, UV- und als TN-(Gesamtstickstoff)-Spur dargestellt. Es fällt auf, dass SMX in allen Spuren nach der Säule nicht zu detektieren ist, jedoch im Bypass nachweisbar ist. Die Ursache dieser Beobachtung konnte nicht aufgeklärt werden: SMX liegt in der mobilen Phase (Phosphatpuffer, pH 6,6) deprotoniert vor und ist wie die LC-Säule negativ geladen wodurch es zu einer Abstoßung zwischen fester Phase und SMX kommen sollte. Demnach würde SMX auf der Säule nicht zurückgehalten werden und früh eluieren. Aber in keiner Spur der LC-OCD-Messung ist ein Peak zu beobachten. In Spüllösungen, die im gleichen Messlauf nach der nicht ozonierten Probe gemessen wurden, sind ebenfalls keine Peaks zu detektieren. Diese Beobachtungen deuten auf Adsorption des SMX auf der festen Phase der LC- Säule hin.

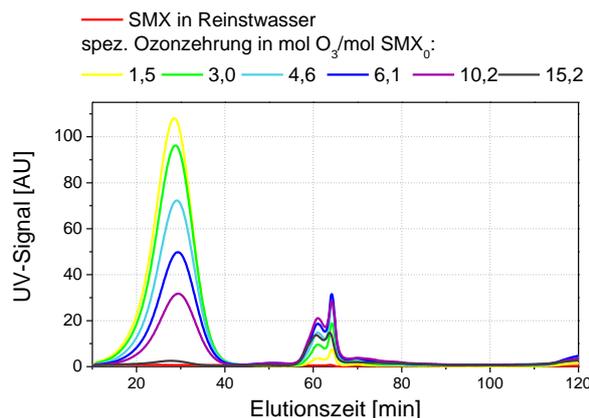
In allen Chromatogrammen sind die Ozonungsprodukte sehr gut als Peaks zwischen 10 - 45 Min und zwischen 55 – 90 Min zu erkennen. Für die Ozonungsprodukte, die als erster Peak detektiert werden, heißt das, sie werden nicht lange auf der Säule zurückgehalten und

eluiieren noch vor der Biopolymerfraktion bei KAA-Messungen. Die LC-Säule trennt umgekehrt proportional nach Molekulargewicht. Das bedeutet, dass die Ozonungsprodukte relativ große Moleküle sind, was nur mit Polymerisation infolge der Ozonung zu erklären wäre. Die Ozonungsprodukte wären demnach zu groß, um in das Gel der festen Phase eindringen zu können und passieren die Säule ohne Verzögerung. Diese Ozonungsprodukte eluieren daher schnell, noch vor der Retentionszeit der Biopolymere.

a)



b)



c)

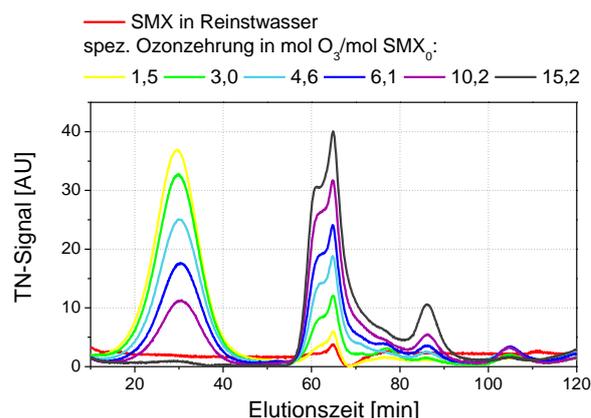


Abbildung 4.8 LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Ozonung mit SMX ($c_0 = 20 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,5), a) OC-Spur, b) UV-Spur, c) ON-Spur (Godehardt, 2008)

In den Chromatogrammen ist gut zu erkennen, dass die großen Ozonungsprodukte (RT:10 - 45 Min) ihr Konzentrationsmaximum bei einer Zehrung von $1,5 \text{ mol O}_3/\text{mol SMX}_0$ (Ozondosis: 6 mg/L) erreichen und mit steigender Zehrung eliminiert werden. Mit Abnahme dieser früh

eluierenden Fraktion werden niedermolekulare Stoffe gebildet sowie großmolekulare Säuren, die in der Größenordnung der Huminstoff-Fraktion (< 10000 Da, RT: 55 – 90 Min) liegen (Zheng, 2010). Diese beiden Stoffgruppen haben ihr Maximum bei einer Zehrung von 15,2 molO₃/molSMX₀ (Ozondosis: 58 mg/L).

Zur Abschätzung einer Kohlenstoffbilanz sind in Tabelle 4.2 die DOC-Konzentrationen der LC-OCD-Fraktionen eingetragen. Der angegebene Gesamt-DOC ergibt sich aus der Integration aller Teilfraktionen. Der Großteil der anfangs gebildeten Ozonungsprodukte (8,1 mg/L = 90 %) wird als erste Fraktion detektiert. Bei einer Zehrung von 15,2 mol O₃/mol SMX₀ sind nur noch 0,4 mg/L dieser Fraktion nachweisbar. Bezogen auf die Anfangskonzentration der ersten Fraktion bei einer Zehrung 1,5 mol O₃/molSMX₀ wurden bei weiterer Ozonung (bis zur Zehrung von 15,2 mol O₃/mol SMX₀) 5,4 mg/L großmolekulare Säuren und niedermolekulare Neutralstoffe (beide <1000 Da) gebildet. Von den identifizierten Ozonungsprodukten sind die organischen Säuren (Abbildung 4.2) und 3-A-5-MI quantitativ erfasst, und deren Konzentrationen entsprachen bei einer Zehrung von 15,2 mol O₃/mol SMX₀ ca. 10 % und 8 % des Anfangs-DOC. Nach der Molekülgröße wären diese der NmNs-Fraktion (niedermolekulare Neutralstoffe inklusive niedermolekularer organischer Säuren sowie Huminstoff-Hydrolysate) zuzuordnen.

Tabelle 4.2 DOC in mg/L aus Integration der LC-OCD-Fraktionen in Abbildung 4.8a

| Spez. Ozonzehrung [molO ₃ /molSMX ₀] | Ozondosis [mg/L] | Gesamt [mg/L] | 10 - 45 Min [mg/L] | 55 – 90 Min [mg/L] |
|--|---------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | 0 | 10,4 | - | - |
| 1,5 | 6 | 9,0 | 8,1 | 1,1 |
| 3,0 | 12 | 9,5 | 7,2 | 2,2 |
| 4,6 | 17 | 8,8 | 5,4 | 3,3 |
| 6,1 | 24 | 8,1 | 3,8 | 4,3 |
| 10,2 | 40 | 8,0 | 2,4 | 5,6 |
| 15,2 | 58 | 6,8 | 0,4 | 6,5 |

In der UV-Spur (Abbildung 4.8b) ist zu sehen, dass die großen Ozonungsprodukte auch eine starke UV-Aktivität zeigen. Das heißt, die Produkte in dieser Fraktion besitzen einen aromatischen Ring und evtl. ungesättigte Doppelbindungen. Mit steigender Zehrung zerfallen diese UV-aktiven Verbindungen dann fast komplett. Die TN-Spur in Abbildung 4.8c soll aufgrund der schlechten Wiederfindung nur zur qualitativen Analyse verwendet werden: Die Abbildung 4.8c zeigt das Vorhandensein von Stickstoff in der ersten Fraktion (RT: 10 – 45 min). Die Stickstoffverbindungen werden mit steigender Zehrung zu kleineren Molekülen transformiert. Aus den Ionenchromatographie- und MS-Messungen ist bekannt, dass SMX auch zu Nitrat mineralisiert (vgl. Kapitel 4.1.1 und 4.1.2). Nitrat wird in der ON-Spur bei einer Retentionszeit von 55 – 80 Min gemessen. Ein Vergleich dieser ON-Spur mit der ON-Spur einer KAA-Probe mit signifikantem Stickstoffpeak ergab die gleiche Retentionszeit, aber keine vollständige Deckungsgleichheit der Peaks zwischen 55 - 80 Min (Godehardt, 2008). Das bei der Ozonung entstehende Nitrat wird demnach in der

beobachteten zweiten Fraktion der kleineren Moleküle, die mit erhöhter Ozondosis ansteigt, detektiert.

Zusammengefasst handelt es sich bei den Ozonungsprodukten also vermutlich um Polymere von Substanzen mit einem oder mehreren aromatischen Ringen und Doppelbindungen, die offenkundig Stickstoff enthalten. Abbellan et al. (2008) konnten in ihren Messungen p-Nitrophenol als Ozonungsprodukt mit Standardvergleichsmessungen nachweisen, dass bei eigenen Versuchen in den LC-MS-Scans nicht zu detektieren war. In den Q-TOF-MS-Messungen konnte p-Nitrophenol nur als Fragment von Nitro-SMX durch die Spaltung der C-S-Bindung nachgewiesen werden. Mit der Bildung von Nitrophenol-Komplexen wäre auch die Gelbfärbung des Probenwassers während der Ozonung zu erklären, da p-Nitrophenol im festen Zustand ein gelbes, kristallines Pulver ist (Sigma-Aldrich, 2009), das in Lösung noch blassgelb ist. Nitrophenole lassen sich als Elektronendonatoren leicht oxidieren, wodurch sie bei steigender Ozonzehrung zerstört werden. Goi et al. (2004) haben die Ozonung von Nitrophenolen untersucht und eine schnelle Mineralisierung festgestellt, die einherging mit der Entfärbung des Probenwassers. Dabei wurden u. a. durch Hydroxylierung des aromatischen Ringes Hydroquinonen und dann unter Freisetzung von Nitrat Quinonen gebildet, aber keine Polymerisation beobachtet. Eine Entfärbung des Probenwassers wurde auch bei eigenen Ozonungsversuchen beobachtet, und eine Polymerbildung von p-Nitrophenol wäre aufgrund seiner Doppelbindung mit Ozon als Katalysator theoretisch möglich. Polymerisation von Phenol wurde u.a. von Chun et al. (2000) und Comninellis und Pulgarin (1991) beobachtet: Bei direkter Photolyse einer phenolhaltigen Lösung unter Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff sowie bei der anodischen Oxidation von Phenol konnte die Bildung eines gelb-braunen organischen Polymers beobachtet werden. Dass sich unter dem ersten Peak im Chromatogramm p-Nitrophenol als Einzelmolekül verbirgt, konnte jedoch durch LC-OCD-Messungen mit p-Nitrophenol als Standard nicht nachgewiesen werden. Wie SMX ist p-Nitrophenol nach der LC-Säule nicht zu detektieren und ist daher nur im Bypass nachweisbar (siehe Anhang Abbildung 9.12). Die Erklärung der frühen Peaks in LC-OCD-Chromatogramm mit der Bildung von Nitrophenol-Komplexen bleibt somit unbestätigt.

4.1.5 Bewertung der Toxizität der SMX-Ozonungsprodukte

Es können keine Aussagen über die Toxizität der detektierten Ozonungsprodukte gemacht werden, da keine Toxizitätstests durchgeführt wurden. Aber in der Literatur sind Hinweise über mögliche Toxizität zu finden. Yargeau et al. (2008) ozonierten SMX und detektierten u.a. Sulfanilamid als Ozonungsprodukt. Bei ihren Untersuchungen mit HepG2-Zellen (Leberkrebszellen) als Säugetierkulturzellen konnte keine toxische oder hemmende Wirkung festgestellt werden, jedoch eine bioaktivierende, die sich in Veränderungen der Morphologie bemerkbar machte. Ähnliche Ergebnisse erzielten Gonzalez et al. (2007) bei der Untersuchung der Toxizität von SMX-Oxidationsprodukten ($c_0 = 200 \text{ mg/L}$) nach Photo-Fenton-Reaktion: Bei einer H_2O_2 -Dosis über 300 mg/L konnten keine toxischen Effekte auf Bakterien (*Vibrio fischeri*) und keine Hemmung auf die Belebtschlamm-Aktivität nach OECD

Methode 209 beobachtet werden. Diese Untersuchungen zeigen, dass bei der Ozonung die antibiotische Funktion von SMX durch die Angriffe des Ozons an die aromatischen Molekülteile und an die Sulfonamidbindung vermutlich inaktiviert wird. Aus pharmakologischen Studien ist bekannt, dass Nitro-SMX auch im Körper gebildet wird, als Oxidationsprodukt des SMX-Metaboliten Nitroso-SMX (Farrell et al., 2003). Nitroso-SMX steht im Verdacht, Allergien in Form von Hautreaktionen auszulösen, über Nitro-SMX ist jedoch nichts Derartiges bekannt (Naisbitt et al., 2002). Goi et al. (2004) führten auch Toxizitätstests (*Daphnia magna*) mit ozonierten Nitrophenollösungen durch, bei denen eine Entgiftung der wässrigen Lösung feststellbar war.

4.1.6 Fazit zur Identifizierung von SMX-Ozonungsprodukten

Bei der Ozonung konnten durch Ionenchromatographie die Mineralisationsprodukte Sulfat, Nitrat etc. und durch LC-MS/MS insgesamt zehn Zwischenprodukte detektiert werden. Alle detektierten Produkte wurden sowohl in Reinstwasser als auch in KAA nach Ozonung nachgewiesen. Mit Hilfe von Vergleichsmessungen mit Standards wurde das Ozonungsprodukt P98 als 3-Amino-5-Methylisoxazol und P172 als Sulfanilamid identifiziert. 3-Amino-5-Methylisoxazol wurde bereits als ein Oxidationsprodukt bei der Chlorung von SMX (Dodd und Huang, 2004), bei der Photokatalyse mit Titandioxid (Hu et al., 2007) und beim photochemischen Abbau (Zhou und Moore, 1994) nachgewiesen. Auch Sulfanilamid wurde als ein Reaktionsprodukt von Sulfonamiden (u. a. SMX) nach Photolyse in wässriger Lösung durch Boreen et al. (2004) identifiziert. Die Messungen mit dem LC-TOF-MS legen nahe, dass es sich bei P269 um mono-hydroxiliertes SMX und bei P283 um Nitro-SMX handelt. Beide Produkte wurden bereits als Ozonungsprodukte von SMX durch Abellan et al. (2008) beschrieben. Für eine endgültige Identifizierung wären aber Vergleichsmessungen mit Standards notwendig. Auch bei der Photokatalyse von SMX durch Titandioxid (Hu et al., 2007) und bei der Oxidation mit Eisen(VI) (Sharma et al., 2006) wurde P269 nachgewiesen. Das Produkt P227 wurde auch von Dantas et al. (2008b) gefunden, aber auch nicht identifiziert.

Auf der Basis der identifizierten Ozonungsprodukte von SMX sowie der Ozonungsversuche mit potentiellen Zwischenprodukten wurde in Abbildung 4.9 ein Reaktionsschema entwickelt. Durch Angriff an den Anilinring wird mono-hydroxiliertes SMX gebildet und durch den Ersatz der zwei Wasserstoffmoleküle der Aminogruppe am Anilinring durch zwei Sauerstoffmoleküle entsteht Nitro-SMX. Beide Strukturen konnten durch TOF-MS-Messungen und durch Literaturrecherchen bestätigt werden. Beim Ozonieren wird schnell Sulfat freigesetzt, das auf eine Aufspaltung des SMX-Moleküls an der Sulfonamidbindung durch das Ozon hindeutet. Die Versuche wurden im neutralen pH-Bereich durchgeführt, folglich oberhalb des pK_{a2} -Wertes von SMX (vgl. Abbildung 2.3). Somit liegt SMX anionisch vor, und die Dissoziation des Wasserstoffs könnte die Reaktivität des SMX gegenüber dem Ozon verstärken (Dantas et al., 2008b). Dadurch wäre die Amid-Gruppe bevorzugter Angriffspunkt des Ozons und der Isoxazolring gegenüber der Ozonung stabiler. Der Nachweis von 3-Amino-5-Methylisoxazol zeigt auch, dass der Isoxazolring nur unvollständig oxidiert. Die

Detektion des mit 3-Amino-5-Methylisoxazol gemeinsamen Ozonungsprodukts P126 demonstriert, dass der verbleibende Isoxazolrest des SMX durch Ozon weiter oxidiert wird und ein stabiles Transformationsprodukt entsteht. Dessen Formel konnte zwar identifiziert werden ($C_8H_{14}O$), sie passt aber nicht in das Reaktionsschema. Die Entstehung von P126 lässt sich nur mit einer intermolekularen Reaktion erklären, bei der ein C_8 -Molekül gebildet und Stickstoff freigesetzt wird. Die Abspaltung des Isoxazolrings vom Ausgangsmolekül ist der plausibelste Weg für die Bildung von Sulfanilamid, das bei weiterer Ozonung unter Freisetzung von Sulfat weiter transformiert wird. Durch Angriff des Isoxazolrings entstehen ferner das stabile P227 und das instabile P197. Eine Anlagerung von freigesetztem Sulfat an den Isoxazolring würde zur Bildung von P349 führen. Die Produkte P295 und P311 sind nicht im Reaktionsschema aufgeführt, da die Entwicklung eines Reaktionsweges ohne Vorlage der Strukturformel nicht möglich ist.

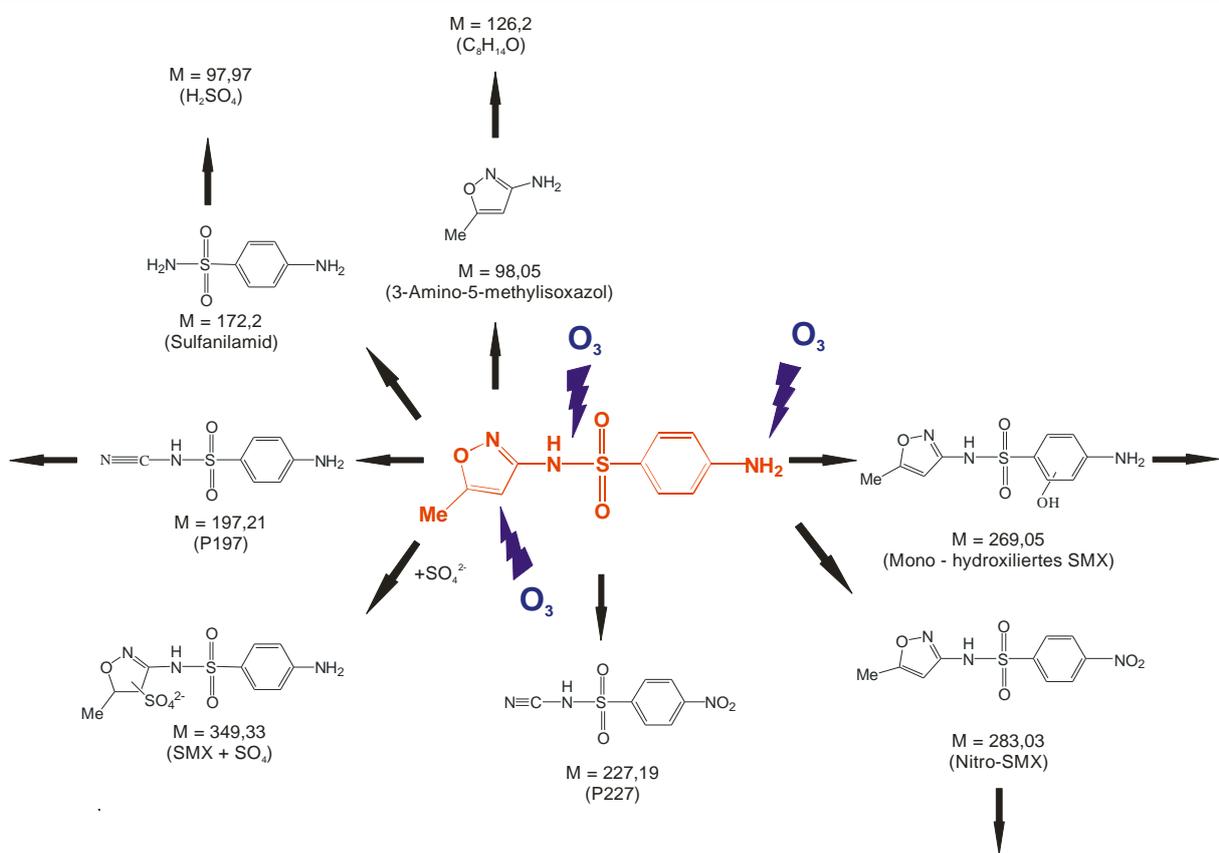


Abbildung 4.9 Vorschläge für Reaktionswege bei Ozonung von SMX in Reinstwasser; M in g/mol, Angabe als exakte Masse (monoisotopisch)

Diese ausführliche Untersuchung der SMX-Transformation durch Ozon aber auch Messungen anderer Arbeitsgruppen, beispielsweise von Radjenovic et al. (2009a), zeigen, dass Einzelstoffanalysen zu wertvollen Informationen führen: In einer Kooperation mit der Universität Barcelona (Spanien) wurden am FG Wasserreinhalte der TU Berlin Ozonungsversuche zur Identifikation von Roxithromycin und Trimethoprim durchgeführt. Dabei wurde der gleiche Versuchsaufbau zur Ozonung gewählt wie in Kapitel 2.1.3.1

beschrieben. Radjenovic et al. (2009a) detektierten fünf Ozonungsprodukte von ROX und vier von TMP. Während bei der Ozonung von TMP keine Entstehung von persistenten Produkten zu beobachten war, zeigten sich zwei Ozonungsprodukte von ROX während weiterer Ozonung in Reinstwasser stabil. Nachfolgende Toxizitätstests mit *Daphnia magna* in vitro mit den Ozonungsprodukten zeigten keine statistisch signifikante Hemmung. Bei den persistenten ROX-Ozonungsprodukten ist die Dimethylamino-Gruppe noch intakt. Dieser wird die antibiotische Wirkung zugeschrieben (Lange et al., 2006).

Zum Abschluss der Vorversuche wurde eine LC-MS/MS-Methode mit Detektion im MRM (multiple reaction monitoring)-Modus ($M-H^-$ u. $M+H^+$) erstellt, um die identifizierten und persistenten Ozonungsprodukte von SMX in nachfolgenden Versuchen mit besserer Empfindlichkeit nachweisen zu können (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3 MRM-Methode mit MS/MS-Parametern für SMX-Ozonungsprodukte

| O ₃ -Produkt | M [g/mol] | Ausgangs-Ion | Cone Spannung [V] | Produkt-Ionen | Kollisionsenergie [eV] |
|-------------------------|-----------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|
| P98 | 98,05 | 99 [M+H] ⁺ | 30 | 72 | 10 |
| P126 | 126,1 | 127 [M+H] ⁺ | 30 | 109, 99 | 10 |
| P172 | 172,2 | 173 [M+H] ⁺ | 30 | 190, 156 | 12 |
| P269 | 269,05 | 270 [M+H] ⁺ | 30 | 109, 99 | 10 |
| P227 | 227 | 226 [M-H] ⁻ | 30 | 180, 162 | 12 |
| P283 | 283 | 282 [M-H] ⁻ | 30 | 186, 138 | 12 |

Nachfolgende Versuche gehen der Frage nach, ob die Ergebnisse der Vorversuche auch bei Ozonung von Umweltproben und bei Realkonzentrationen zutreffen und ob die persistenten Ozonungsprodukte auch der nachgeschalteten Bodenpassage widerstehen.

4.2 Aerober Abbau von SMX-Ozonungsprodukten (KAA-SMX + O₃)

Zunächst wurde die biologische Abbaubarkeit in einem modifiziertem Zahn-Wellens-Test (1992) untersucht. Kläranlagenablauf wurde jeweils mit 6 und 12 mg/L SMX versetzt, und anschließend 6 Minuten ozoniert (Ozondosis je: 38,5 mg/L). Die Ozondosis wurde so hoch gewählt, um eine möglichst hohe Konzentration der stabilen Ozonungsprodukte zu erhalten. Nach der Ozonung wurde aerober Belebtschlamm zugegeben und dann wurden die Ansätze 28 Tage offen gerührt. Die hohen SMX-Konzentrationen im mg/L-Bereich wurden gewählt, um sicherzugehen, dass die Konzentrationen der Ozonungsprodukte während des Abbaubehversuchs ohne Extraktion per LC-MS/MS-Messung verfolgt werden können. In der Abbildung 4.10 sind die Messergebnisse als relative Entfernung durch Bioabbau nach 28 Tagen in einem Balkendiagramm dargestellt. Die Probenahme nach der Ozonung ist die Ausgangsreferenz für die Berechnung der Entfernung durch den Abbau. Negative Werte

bedeuten, dass während des Versuches die Konzentrationen dieses Moleküls angestiegen sind.

Nach der Ozonung werden folgende Substanzen als Substrat für den anschließenden Abbaueversuch nachgewiesen: SMX und SMX+OH liegen nur im 12 mg/L-Ansatz vor. Die Ozonungsprodukte 3-A-5-MI, P126, P227 sowie Nitro-SMX werden in beiden Ansätzen nachgewiesen. Als einziges Ozonungsprodukt wird 3-A-5-MI quantitativ erfasst mit Konzentrationen von 350 µg/L ($c_{0\text{-SMX}} = 6 \text{ mg/L}$) und 640 µg/L ($c_{0\text{-SMX}} = 12 \text{ mg/L}$).

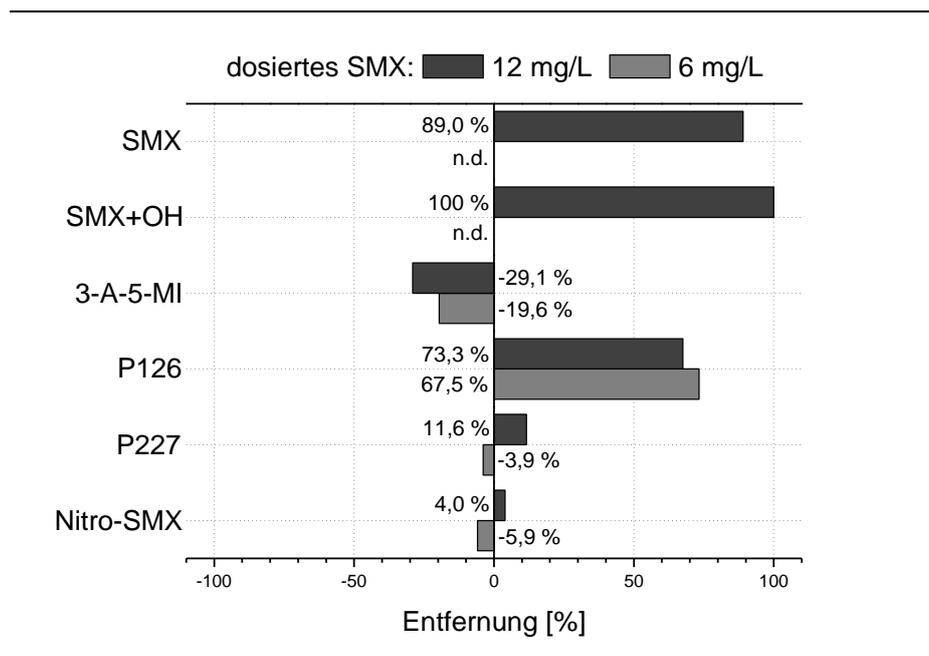


Abbildung 4.10 Entfernung von SMX und Ozonungsprodukten im aeroben Abbaueversuch (Ozondosis: 38,5 mg/L) – bei hoher Konzentration im mg/L-Bereich (n = 1)

Durch nachfolgenden aeroben Abbau wird SMX fast komplett abgebaut. Die Ozonungsprodukte zeigen jeweils in beiden Ansätzen den gleichen Entfernungstrend. Zwei Produkte widerstehen dem aeroben Abbau (P227, Nitro-SMX), zwei Produkte (SMX-OH, P126) sind abbaubar und die Konzentration von 3-A-5-MI steigt sogar an: Das monohydroxylierte SMX wird wie erwartet komplett entfernt, da es sich in den Vorversuchen auch nicht persistent bei weiterer Ozonung zeigte. 3-A-5-MI wird nicht entfernt, sondern vielmehr werden im Abbaueversuch bis zu ca. 30 % neu gebildet. Dessen Konzentration erhöhte sich nach 28 Tagen jeweils auf 420 µg/L und 840 µg/L. Das Produkt P 126, wahrscheinlich das Ergebnis intermolekularer Reaktionen, wird abgebaut. Möglich ist auch, dass durch dessen Abbau das Ausgangsmolekül 3-A-5MI gebildet wird. Die Produkte P227 und Nitro-SMX, die bereits höheren Ozondosen widerstanden (siehe Abbildung 4.3b), sind auch nicht biologisch abbaubar.

4.3 Einfluss der Vorozonung auf die Entfernung von Antibiotika und von gebildeten Ozonungsprodukten in der Bodenpassage

Nach den Untersuchungen zur Bodeninfiltration als Behandlung von Kläranlagenablauf in Kapitel 3 wird im folgenden Kapitel die Kombination Vorozonung mit anschließender aerober Bodenpassage untersucht. Als Zulaufwasser für die aerobe Sandsäule wurde Kläranlagenablauf (KA Ruhleben) mit einer Zehrung von $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ (Ozondosis: 12 mg/L) ozoniert. Über einen Zeitraum von 20 Wochen, inklusive 8 Wochen Adaptionsphase, wurde der ozonierte KAA als Zulauf für die aerobe Sandsäule (HRT = 10 Tage, 20 °C) benutzt. Der Redoxzustand wurde anhand der Nitratwerte kontrolliert und ist in Abbildung 9.13 im Anhang dargestellt.

4.3.1 Antibiotika

In Tabelle 4.4 sind die gemittelten Konzentrationen der Antibiotika nach Vorozonung und dem Aufenthalt in der aeroben Sandsäule aufgelistet und in Abbildung 4.11 als Boxplot-Diagramm dargestellt. Die gezeigten Konzentrationen wurden im Säulenablauf nach einer zweimonatigen Adaptionsphase der Säulen an den ozonierten Zulauf, ermittelt. Der Ablauf der Säule wurde alle 14 Tage beprobt und nach der entwickelten Extraktionsmethode für Antibiotika aufbereitet.

Tabelle 4.4 Mittlere Konzentrationen von Makroliden, Sulfonamiden und TMP im KAA, nach der Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Sandsäule

| | Kläranlagenablauf | | nach Vorozonung | | nach Sandsäule | |
|----------------------|-------------------|-----|-----------------|----|----------------|------|
| | [ng/L] (n = 5) | SD | [ng/L] (n = 5) | SD | [ng/L] (n = 8) | SD |
| ROX | 422 | 117 | 59 | 50 | 449 | 267 |
| CLA | 338 | 178 | 62 | 46 | < BG | - |
| ERY-H ₂ O | 332 | 86 | < BG | - | < BG | - |
| SMZ | < BG | - | < BG | - | 931 | 1476 |
| SMX | 734 | 268 | < BG | - | 59 | 52 |
| TMP | 268 | 158 | < BG | - | < BG | - |

Nach der Ozonung sind nur noch zwei Antibiotika knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze im Kläranlagenablauf nachweisbar: ERY-H₂O, SMX und TMP werden durch das Ozon eliminiert. ROX und CLA lassen sich noch in Spuren knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG: 50 ng/L) nachweisen. Diese Befunde stimmen mit der Literatur überein: Ternes et al. (2003) zeigte, dass die untersuchten Antibiotika ROX, CLA, ERY, SMX

und TMP ($c_{KAA} = 210 - 620 \text{ ng/L}$) bei einer Ozondosis von 5 mg/L bis unterhalb der Nachweisgrenze (BG: 50 ng/L) entfernt werden.

Nach der Passage in der Sandsäule ist CLA nicht mehr im Säulenablauf nachweisbar. Überraschenderweise treten jedoch deutlich höhere Ablaufkonzentrationen von ROX und SMZ und auch geringfügig erhöhte Konzentration von SMX auf. Diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 3.1.3.2 diskutiert und ist auf Desorption zurückzuführen. Bei der verwendeten Sandsäule handelt es sich um die aerobe Säule, die zuvor mit Antibiotika dotiertem KAA ($c_0 = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$) betrieben wurde (siehe Kapitel 3). Die erhöhten Konzentrationen im Säulenablauf lassen sich daher mit Desorption erklären. Die Abbauprobe mit Säulensand bei einer Antibiotika-Initialkonzentration von $2 \mu\text{g/L}$ haben gezeigt, dass ROX gut ($> 50 \%$) und SMZ geringfügig ($\sim 15 \%$) am Säulensand sorbiert, während die Adsorption von SMX eher zu vernachlässigen ist (siehe Kapitel 3.2.1). Bei der Desorption zeigen ROX und SMZ eine unterschiedliche Kinetik: ROX sorbiert besser und ist konstant im Säulenablauf mit Konzentrationen $< 900 \text{ ng/L}$ im Beprobungszeitraum zu detektieren. SMZ desorbiert schneller, belegt durch erhöhte Ablaufwerte ($< 4,2 \mu\text{g/L}$), die sich während der Beprobungszeit deutlich auf unter 100 ng/L verringern (siehe Abbildung 9.14 im Anhang).

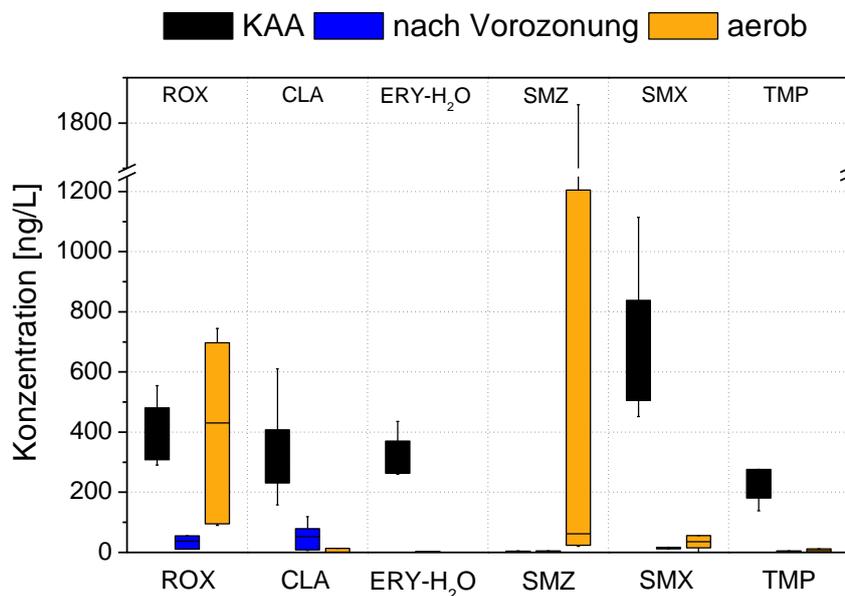


Abbildung 4.11 Konzentrationen von Makroliden, Sulfonamiden und TMP im KAA ($n = 5$), nach Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L , $n = 5$), nach aerober Sandsäule ($n = 8$) (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Werte vom 04/2008 - 07/2008, Umgebungstemperatur: $15 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Aufgrund der Desorption von ROX, SMZ und von SMX kann die Entfernungsleistung der Sandsäule nach Vorozonung nur für CLA bewertet werden. Die Verbindungen ERY-H₂O und TMP sind nach der Ozonung bereits nicht mehr nachweisbar. Die Entfernungsrate für CLA in der Sandpassage lag bei der aeroben Säule ohne Vorozonung ($c_0 = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$) im Mittel über 95% . In absoluten Zahlen ausgedrückt sank die Konzentration von CLA jedoch nie

unter 70 ng/L. Durch die Vorozonung wurde somit eine höhere Entfernungsleistung für CLA erreicht. Im Falle von ERY-H₂O und TMP, die schneller mit Ozon reagieren, konnte ein Eintrag in den Sand der Säule mit diesen Substanzen verhindert werden.

4.3.2 Verhalten der SMX-Ozonungsprodukte bei hoher SMX-Konzentration (KAA-SMX + O₃ + SAT)

Der Konzentrationsbereich wurde im mg/L-Bereich ($C_{0-SMX} = 6 \text{ mg/L}$) gewählt, um möglichst alle bekannten Ozonungsprodukte nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L) und eventuell nach dem Aufenthalt in der Sandsäule ohne Extraktion direkt am LC-MS/MS messen zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 als Balkendiagramm der Entfernungen dargestellt.

Für das nach der Ozonung verbliebene SMX konnte nach 10 Tagen Sandpassage keine Abnahme festgestellt werden. Dies ist auf die hohen Konzentrationen zurückzuführen, denn nach der Ozonung lag die SMX-Konzentration im Zulauf zur Sandsäule zwischen 1,1 und 2,3 mg/L. Der Versuchszeitraum von sechs Wochen war zu kurz, um eine Anpassung der Mikroorganismen an die erhöhte Substratzufuhr durch SMX zu erwarten, da vorher die Konzentration von SMX im µg/L-Bereich lag.

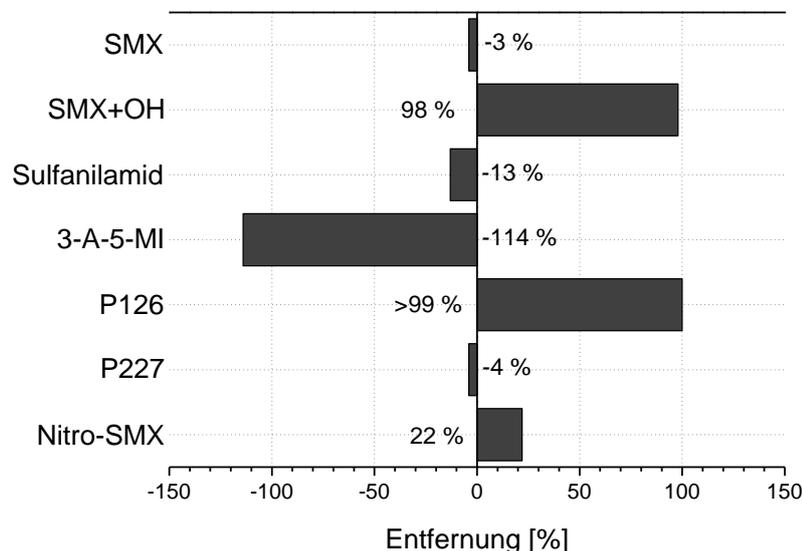


Abbildung 4.12 Entfernung von SMX und Ozonungsprodukten in der aeroben Sandsäule nach Vorozonung (KAA + O₃ + SAT, Ozondosis: 12 mg/L) – bei $SMX_{C_{0-SMX}} = 6 \text{ mg/L}$ vor Ozonung (n = 4)

Wie beim Abbauersuch (siehe Abbildung 4.10) widersteht das abbauresistente Produkt P227 auch der Sandpassage von 10 Tagen. Die Konzentration von Nitro-SMX, das beim Abbau mit Belebtschlamm nicht abnahm, wird um ca. 20 % verringert. Das Sulfanilamid ist

jedoch nicht in der Sandsäule entfernt worden, obwohl das Molekül nach Holm et al. (1995) abbaubar ist. Die Autoren wiesen die Entfernung von Sulfanilamid im Sickerwasser einer Deponie nach und begründeten dieses mit biologischem Abbau. Mögliche Angriffspunkte für einen biologischen Abbau wären beide Aminogruppen (vgl. Tabelle 2.2).

Von 3-A-5MI wird deutlich mehr im Abfluss als im Zufluss der Säule nachgewiesen. Eine Erklärung wäre, dass 3-A-5MI auch beim Abbau von SMX-OH gebildet wird. Die Produkte SMX-OH und P126, die sich als biologisch abbaubar erwiesen, werden in der Sandsäule sehr gut eliminiert.

4.3.3 Verhalten der SMX-Ozonungsprodukte bei Realkonzentrationen (KAA + O₃ + SAT)

Bevor die aerobe Sandsäule mit ozoniertem KAA beschickt wurde, dem vor der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L) SMX im mg/L-Bereich (6 mg/L) zudosiert war, lief die aerobe Säule zuvor mit ozoniertem KAA (ohne Dotierung von Antibiotika).

Die LC-MS/MS-Ergebnisse zum Nachweis der SMX-Ozonungsprodukte nach der Sandpassage sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst, Die Konzentrationen der Ozonungsprodukte sind in Flächeneinheiten (FE) angegeben.

Tabelle 4.5 Ergebnisse Laborversuch KAA + O₃ + SAT (Ozondosis: 12 mg/L) – bei Realkonzentrationen

| Analyten | Vor Ozonung | Nach Ozonung | Nach SAT |
|----------------------|----------------|--------------|-------------|
| SMX (n = 5) | 734 ± 268 ng/L | < BG | < BG |
| 3-A-5-MI (n = 2) | n.d. | n.d. | n.d. |
| P126 (n = 2) | n.d. | n.d. | n.d. |
| Sulfanilamid (n = 2) | n.d. | n.d. | n.d. |
| SMX+OH (n = 2) | n.d. | n.d. | n.d. |
| P227 (n = 2) | n.d. | 163 ± 53 FE | 266 ± 30 FE |
| Nitro-SMX (n = 2) | n.d. | n.d. | n.d. |

Wie schon in 4.3.1 beschrieben, kann SMX nach der Ozonung im KAA nicht mehr nachgewiesen werden. Von den analysierten Ozonungsprodukten konnte nur ein Produkt nach der Ozonung detektiert werden: das bereits als persistent eingestufte P227. Auch nach einer Aufenthaltszeit von 10 Tagen in der Sandsäule ist es noch zu detektieren. Der Anstieg der Konzentration im SAT-Ablauf lässt sich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, denn wie an den Flächeneinheiten zu sehen ist, konnten nur kleine Peakflächen detektiert werden.

Die ermittelten Konzentrationen beruhen auf einer LC-MS/MS-Messung nach vorheriger Extraktion (Aufkonzentrierungsfaktor: 200) der Ablaufproben nach der Antibiotikamethode (siehe Kapitel 2.2.1). Für die Detektion der Ozonungsprodukte wurde keine spezielle

Extraktionsmethode entwickelt. Daher kann nicht unterschieden werden, ob sie nicht extrahiert werden konnten, weil keine geeignete Extraktionsmethode vorlag oder ob die Ozonungsprodukte bei einem Konzentrationsbereich von SMX, wie es im Kläranlagenablauf vorliegt, nicht gebildet werden. Die verwendeten HLB-Kartuschen von OASIS haben allerdings eine breite Extraktionswirkung, weshalb diese für eine Vielzahl von Substanzen unterschiedlicher Polarität angewendet werden.

4.4 Einfluss der Vorozonung auf die Entfernung von DOC in der Sandpassage

Neben den Antibiotikamessungen wurde auch die Veränderung des DOC in der Sandsäule nach Vorozonung untersucht. Dazu wurden HighTOC- und LC-OCD-Messungen durchgeführt, um die Veränderungen durch die Ozonung in den einzelnen Größenfraktionen des DOC zu erfassen. In Tabelle 4.6 (mit Vergleich aerober Säule ohne Vorozonung aus Kapitel 3.1.2.2) und Tabelle 4.7 sind deren Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 4.6 DOC-Konzentrationen des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung, beruhend auf HighTOC-Messungen

| Sandsäulen | Zulauf | | nach Ozonung | | Ablauf | | Gesamtentfernung [%] |
|--|-------------------------|-----|-------------------------|-----|-------------------------|-----|----------------------|
| | c _{DOC} [mg/L] | SD | c _{DOC} [mg/L] | SD | c _{DOC} [mg/L] | SD | |
| Aerob mit Vorozonung 02/2008 - 06/2008, (n = 13) | 12,5 | 0,7 | 10,8 | 1,4 | 5,8 | 1,0 | 53,9 |
| Aerob ohne Vorozonung 12/2006 - 02/2008 (n = 30) | 12,1 | 1,5 | - | - | 8,0 | 0,7 | 33,8 |

Die aerobe Säule entfernt nach der Vorozonung des Zulaufs ($\Delta\text{DOC}_{\text{O}_3\text{-Ablauf}} - \Delta\text{DOC}_{\text{ohneO}_3\text{-Ablauf}} = \sim 1 \text{ mg/L}$) mehr DOC im Vergleich zur Sandpassage ohne Vorozonung. Durch das Ozon werden vermutlich größere Moleküle aufgespalten, die so in der Sandsäule besser für die abbauenden Mikroorganismen verfügbar sind oder diese werden in biologisch leichter angreifbare Moleküle transformiert. Die Gesamtentfernung durch Vorozonung und Sandpassage von absolut 6,7 mg/L DOC entspricht den Beobachtungen von Schumacher (2006) und Drewes (1997): Schumacher ozonierte MBR-Permeat (DOC = 11,8 mg/L, Ozondosis = 25 mg/L) und nach 15,5 Tagen Aufenthalt in einer aeroben Sandsäule wurden absolut 6,5 mg/L DOC entfernt. In kürzeren aeroben Sandsäulen (HRT: 3 d) von Drewes wurden sogar 8,0 mg/L DOC nach Vorozonung (Ozoneintrag: 0,86 mg O₃/mg DOC) entfernt.

Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie kann die strukturelle Veränderung des DOC im KAA dargestellt werden (siehe Tabelle 4.7). Durch die Vorozonung ist eine Minderung um

~ 10 % in den DOC-Fractionen Huminstoffe und niedermolekulare Neutralstoffe zu erkennen. Die Konzentration der Biopolymeren wird erst durch die Sandpassage deutlich verringert. In der aeroben Säule ohne Vorozonung liegt die Entfernung in der gleichen Größenordnung. Bei der Fraktion der Huminstoffe ist der Einsatz der Vorozonung deutlich festzustellen: Die Huminstoffe sind um $3,1 \pm 0,4$ mg/L deutlich stärker verringert als ohne Vorozonung (vermindert um $1,7 \pm 2,1$ mg/L). Die Konzentration an niedermolekularen Stoffen sank um $2,0 \pm 0,3$ mg/L (ohne Vorozonung $0,8 \pm 0,6$ mg/L).

Tabelle 4.7 Konzentrationen der DOC-Fractionen [mg/L] aus LC-OCD-Messungen des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung

| | Zulauf [mg/L] | nach Ozonung [mg/L] | Ablauf [mg/L] | Gesamtentfernung [mg/L] [%] | |
|--|------------------|------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| Aerob mit Vorozonung 02/2008 - 06/2008 (n = 3) | | | | | |
| BP | $0,36 \pm 0,03$ | $0,46 \pm 0,2$ | $0,07 \pm 0,03$ | $0,29 \pm 0,04$ | 84 ± 1 |
| HS | $6,5 \pm 0,5$ | $6,1 \pm 0,7$ | $3,5 \pm 0,6$ | $3,1 \pm 0,4$ | 43 ± 7 |
| NmNs | $3,6 \pm 0,8$ | $2,9 \pm 0,9$ | $1,6 \pm 0,6$ | $2,0 \pm 0,3$ | 46 ± 4 |
| Aerob ohne Vorozonung 12/2006 - 02/2008 (n = 19) | | | | | |
| BP | $0,38 \pm 0,1$ | - | $0,04 \pm 0,03$ | $0,32 \pm 0,1$ | 88 ± 9 |
| HS | $8,3 \pm 2,0$ | - | $6,6 \pm 2,6$ | $1,7 \pm 2,1$ | 20 ± 7 |
| NmNs | $2,2 \pm 0,5$ | - | $1,4 \pm 0,6$ | $0,8 \pm 0,6$ | 38 ± 15 |

Auch in den UV-Spuren (Beispiel eines UV-Diagramms im Anhang, siehe Abbildung 9.15) ist nach der Ozonung deutlich eine Abnahme der UV-Aktivität zu erkennen (siehe Tabelle 4.8). Das Ozon greift bevorzugt die ungesättigten und aromatischen Gruppen an. Infolgedessen sinkt die Aromatizität, erkennbar an der Verringerung der UV-Aktivität. Wie auch bei den OC-Spuren ist durch die Vorozonung eine verbesserte Entfernungsleistung, bei den UV-aktiven Verbindungen (Entfernung nach Integration des UV-Bypasspeaks: 68 ± 1 %, n = 4), in der Sandpassage festzustellen. Ohne Vorozonung wurden in der aeroben Säule nur 25 ± 11 % (n = 17) der UV-aktiven Substanzen entfernt.

Tabelle 4.8 Integrierte UV-Flächen des Bypasspeaks aus LC-OCD-Messungen [AU] des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung

| Sandsäulen | Zulauf UV [AU] | nach Ozonung UV [AU] | Ablauf UV [AU] | Gesamtentfernung [%] |
|---|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| Aerob mit Vorozonung 02/2008 - 06/2008, (n = 4) | $10,7 \pm 2,2$ | $5,6 \pm 1,1$ | $3,4 \pm 0,7$ | 68 ± 1 |
| Aerob ohne Vorozonung 12/2006 - 02/2008 (n = 17) | $9,2 \pm 0,8$ | - | $6,9 \pm 0,9$ | 25 ± 11 |

Durch die Kombination von Ozonung und Bodenpassage wird die Molekülgrößenverteilung qualitativ kaum verändert, daher sinkt der DOC über das gesamte Spektrum der DOC-Fractionen. Die Vergleiche der eigenen Ergebnisse mit Schumacher (2006) und Drewes (1997) zeigen, dass die Aufenthaltszeit im Boden auf wenige Tage verkürzt werden kann, um eine Verringerung des DOC nach Ozondosierung von 12 mg/L um 50 % zu erreichen.

4.5 Vergleich Laborversuche mit Feldversuchen in Peking (Gaobeidian, China)

Die Ergebnisse der simulierten Bodenpassage ohne Vorozonung wurden in einer Feldstudie überprüft, die in der Pilotanlage Shafdan (Tel Aviv, Israel) durchgeführt wurden. Für die Ergebnisse der Abwasserbehandlungsschritte Ozonung + Bodenpassage soll dies nun auch erfolgen. Innerhalb des Projektes RECLAIM WATER ergab sich die Möglichkeit, eine Pilotanlage in Peking zu beproben. Die Relevanz, auch in Peking Lösungsansätze gegen die Übernutzung des Grundwassers und zur Behebung der Wasserknappheit zu finden, wurde in Kapitel 1.3 vorgestellt.

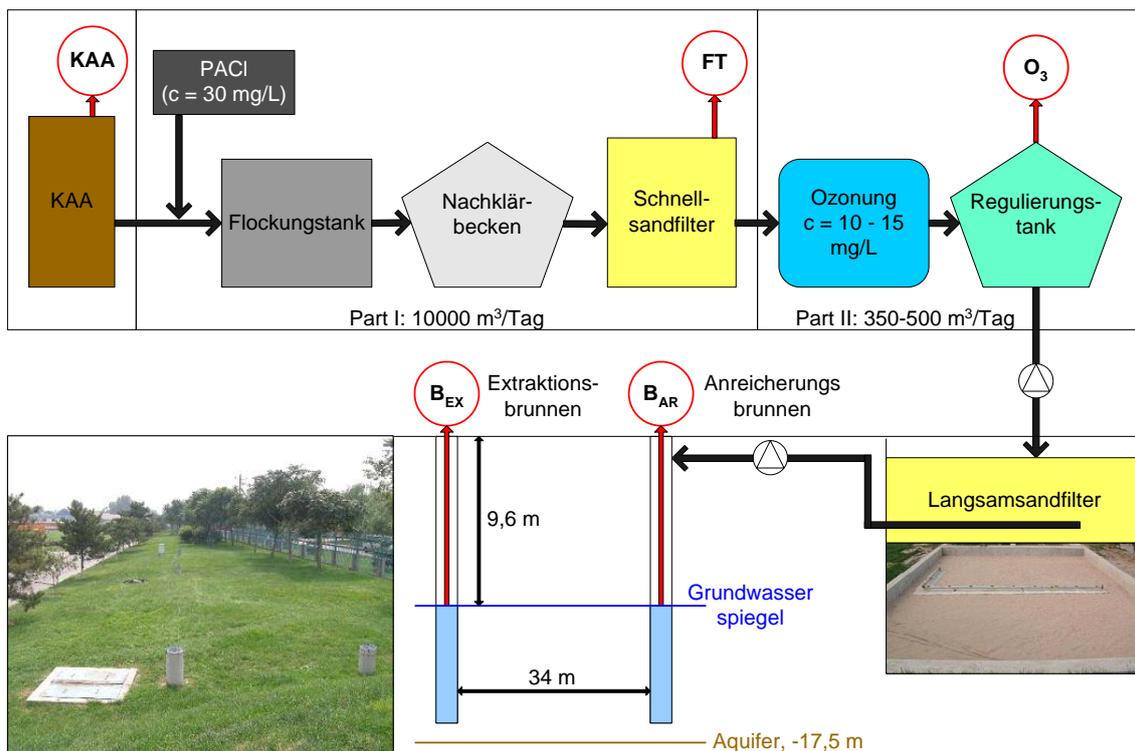


Abbildung 4.13 Übersicht über Grundwasseranreicherungs-Demonstrationsanlage Gaobeidian mit 5 Beprobungspunkten

Die Pilotanlage liegt westlich auf dem Gelände der Kläranlage Gaobeidian im Osten von Peking (China). Die KA Gaobeidian hat eine Kapazität von 1 Million m^3 pro Tag und behandelt das Abwasser von 2,4 Millionen Einwohnern (Xuan et al., 2009). Bei der

Pilotanlage handelt es sich um eine künstliche Grundwasseranreicherungs-Demonstrationsanlage (Abbildung 4.13). Diese ist wie folgt aufgebaut:

Bevor der Kläranlagenablauf der KA Gaobeidian für die Versickerung in den Aquifer genutzt wird, passiert er zwei Vorbehandlungsschritte. Als erstes wird mit Polyaluminiumchlorid (PACl, $c = 30 \text{ mg/L}$) geflockt, dann folgt ein Sedimentationsschritt im Nachklärbecken sowie Schnellsandfiltration, um die Schwebstoffe zu eliminieren. Der zweite Vorbehandlungsschritt besteht aus einer Ozonung mit einer Dosis von 10-15 mg/L Ozon. Danach wird der vorbehandelte KAA über einen Langsandsfilter (Tiefe = 1 m, HRT = 2 h) gegeben und über Abflussleitungen in den Anreicherungsbrunnen (B_{AR}) geleitet. Der Extraktionsbrunnen (B_{EX}) befindet sich in 34 m Entfernung vom Anreicherungsbrunnen. Tracer-Versuche mit Lithium zur Ermittlung der Aufenthaltszeit des vorbehandelten Abwassers im Boden von B_{AR} bis B_{EX} ergaben eine vertikale Infiltrationsgeschwindigkeit von ca. 1 m/d und eine horizontale von ca. 2,4 m/d. Daraus ergibt sich eine ungefähre Aufenthaltszeit von 24 Tagen bis zum Extraktionsbrunnen (Xuan et al., 2009). Bei den Probenahmen wurden von KAA bis O_3 die Proben laufzeitbereinigt entnommen, von B_{AR} und B_{EX} nicht. Die fünf Beprobungspunkte (KAA - B_{EX}) der Pilotanlage sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

Es gab drei Messkampagnen (12/2006, 07/2007, 10/2007), in denen die fünf Beprobungspunkte für Antibiotikamessungen und zur DOC-Charakterisierung beprobt wurden, sowie eine extra Kampagne (06/2007). Denn die DOC-Werte der ersten Kampagne zeigten, dass die Ozonungsstufe (O_3) nicht erwartungsgemäß funktionierte. Wie es bereits für die Proben aus Shafdan gehandhabt wurde, erfolgte die Aufbereitung der Proben in Peking vor Ort in den Laboren der Tsinghua University. Im September 2006 erfolgte eine persönliche Anleitung der Projektpartner zur Anreicherung der Proben auf Kartuschen (siehe Kapitel 2.2.1 und Anhang 9.2). Die getrockneten Kartuschen wurden gekühlt nach Deutschland geschickt und die Eluierung der Proben erfolgte dann im Labor der TU Berlin.

Die Ergebnisse sind als Balkendiagramm in Abbildung 4.14 sowie als Mittelwerte mit Standardabweichung ($n = 4$) und als Entfernungen in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

4.5.1 Antibiotika

In Gaobeidian liegen die Antibiotikakonzentrationen im Kläranlagenablauf mit Ausnahme von SMX unter den gemessenen Konzentrationen in Ruhleben (Tabelle 2.1): Die Konzentration von ROX liegt im Durchschnitt unter 200 ng/L und die der anderen Antibiotika sogar unter 100 ng/L. Das entspricht der Größenordnung, in der diese in Shafdan detektiert wurden (Tabelle 3.10). Die Konzentration von SMX liegt im oberen Bereich der gemessenen SMX-Konzentrationen von Ruhleben und ist doppelt so hoch wie in Shafdan. Es fällt auf, dass TMP nur unter der Bestimmungsgrenze detektiert wurde. In Deutschland wird SMX hauptsächlich in Kombination mit TMP wie beispielsweise im Präparat Cotrimoxazol verabreicht. In diesem und ähnlichem Kombinationspräparaten sind SMX und TMP im Verhältnis 5:1 enthalten. Daher werden die beiden Antibiotika in deutschen KAA und Oberflächenwasser oft in diesem Verhältnis detektiert (Christian et al., 2003).

Im Vergleich mit anderen Messungen von Antibiotika in chinesischen KAA liegen die Konzentrationen der gefundenen Makrolide in Gaobeidian teilweise unter den in Südchina detektierten (ROX: 35 – 278 ng/L, ERY-H₂O: 216 – 2054 ng/L) (Xu et al., 2007). Von SMX (9 – 78 ng/L) wurde dagegen deutlich mehr in Gaobeidian nachgewiesen (Xu et al., 2007).

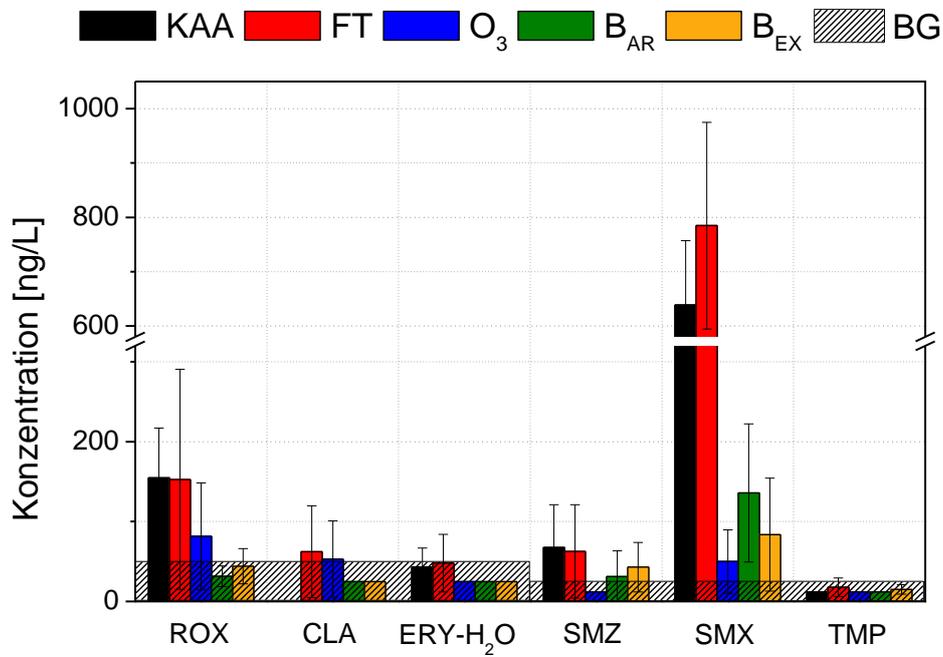


Abbildung 4.14 Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage in Gaobeidian (China), durchgeführt im Zeitraum Dezember 2006 bis Oktober 2007, BG_{Makrolide} = 50 ng/L, BG_{Sulfonamide+TMP} = 25 ng/L

Die Tabelle 4.9 zeigt, dass durch die beiden Vorbehandlungsschritte (PACI-Einsatz und Ozonung) alle Antibiotika mit Konzentration < 100 ng/L (CLA, ERY-H₂O, SMZ) im KAA von Gaobeidian eliminiert werden. Insgesamt erweist sich die Ozonung (FT – O₃ < 94 %) hier deutlich effektiver in der Minimierung der Antibiotikakonzentrationen als der Einsatz von PACI (KAA – FT < 10 %). Der Einsatz des Flockungsmittels zeigt nur geringe bis gar keine Entfernung, am besten zu beobachten bei SMX (Abbildung 4.14). Dieses Resultat stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein: Adams et al. (2002) beobachteten keine signifikante Entfernung von Sulfonamiden und TMP beim Flocken mit Aluminium- und Eisensulfat. Immerhin entfernten Westerhoff et al. (2005) bei Laborversuchen mit dotiertem Flusswasser durch Flockung mit Aluminiumsulfat 33 % von ERY-H₂O. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass Flockung kaum effektiv in der Entfernung von Antibiotika ist. Außerdem deutet die hohe Standardabweichung (FT in Abbildung 4.14) auf einen instabilen Flockungsbetrieb hin.

Die Ozonung ist in der Entfernungsleistung bei ROX und CLA (Entfernung_{S₂zuS₃} = 15 - 35 %) weniger effektiv als bei ERY-H₂O, SMZ und SMX (Entfernung_{FTzuO₃} = 94 - 100 %). Eigene Ozonungsversuche mit Antibiotika in KAA Ruhleben, deren Dosis mit der hier angewendeten vergleichbar ist, haben gezeigt, dass sich ROX und CLA nicht vollständig eliminieren lassen (Tabelle 4.4). Jedoch lagen die Hintergrundkonzentrationen von ROX und CLA in KAA

Ruhleben ca. vierfach höher. Hinzu kommt, dass der Hintergrund-DOC in Ruhleben ebenfalls etwa dreimal so hoch ist, was vermutlich für eine erhöhte Zehrung bei gleicher Ozondosis sorgt.

Tabelle 4.9 Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China), durchgeführt im Zeitraum Dezember 2006 bis Oktober 2007

| | KAA | O₃ | Entfernung | | | Entfernung |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | KA | nach | KAA – O₃ | B_{AR} | B_{EX} | O₃ - B_{EX} [%] |
| | Gaobeidian | PACl + O₃ | [%] | | | |
| HRT (Tagen) | | | | | 24 | |
| DOC [mg/L] | 4,1 ± 0,2 | 3,9 ± 0,6 | 4 | 2,3 ± 0,9 | 1,9 ± 0,3 | 52 |
| ROX [ng/L] | 155 ± 62 | 82 ± 67 | 47 | 34 ± 15 | 44 ± 22 | 46 |
| CLA [ng/L] | < BG | 53 ± 48 | - | < BG | < BG | > 99 |
| ERY-H ₂ O [ng/L] | 43 ± 24 | < BG | > 99 | < BG | < BG | > 99 |
| SMZ [ng/L] | 68 ± 54 | < BG | > 99 | 31 ± 32 | 43 ± 31 | - |
| SMX [ng/L] | 639 ± 118 | 50 ± 40 | 92 | 136 ± 87 | 108 ± 64 | -115 |
| TMP [ng/L] | < BG | < BG | - | < BG | < BG | - |

Nach der Passage im Langsandsandfilter (B_{AR}) liegen die Makrolide verringert vor. Die Entfernung der Makrolide ROX und CLA beträgt 59 % und 65 % und liegt damit in der Größenordnung der Entfernung durch Adsorption in den eigenen Abbaubersuchen mit Sand (59 % und 58 %) und Belebtschlamm (42 % und 36 %). Bei längerem Aufenthalt im Boden (B_{EX}) steigen jedoch die Konzentration von ROX gering und die Konzentrationen der Sulfonamide um ein Vielfaches an. Die Proben von B_{EX} wurden nicht laufzeitbereinigt entnommen, so dass dieser Konzentrationsanstieg auf frühere höhere Antibiotikafrachten nach Infiltration von unozoniertem KAA zurückzuführen ist. Daher können leider keine Aussagen über eine verbesserte Entfernungsleistung für Antibiotika in der Bodenpassage nach der Vorbehandlung des Kläranlagenablaufs mit PACl und Ozon getroffen werden.

4.5.2 DOC

Die vollständigen Ergebnisse der DOC-Bestimmung befinden sich in Tabelle 4.9 und als Box-Plot-Diagramm der DOC-Fractionen in Abbildung 4.15. Der DOC des KAA von Gaobeidian ist durchschnittlich um 50 – 60 % niedriger als der KAA der KA Ruhleben. Auch am Parameter DOC ist gut zu erkennen, dass die Behandlungsstufen mit PACl und Ozon weniger effektiv sind, als beispielsweise die Ozonung im Laborversuch. Dabei wurde bei vergleichbarer Ozondosis (12 mg/L) 15 % des DOC (Gaobeidian: 4 %) entfernt. In allen

DOC-Fraktionen fluktuieren die Konzentrationen sehr. Die Elimination der Antibiotika ERY-H₂O, SMZ und SMX bestätigt den Einsatz von Ozon. Am deutlichsten ist eine Verminderung in allen DOC-Fraktionen im Vergleich von Probe O₃ zu B_{AR} zu erkennen (27 – 61 %), also nach dem Aufenthalt im Langsandsandfilter.

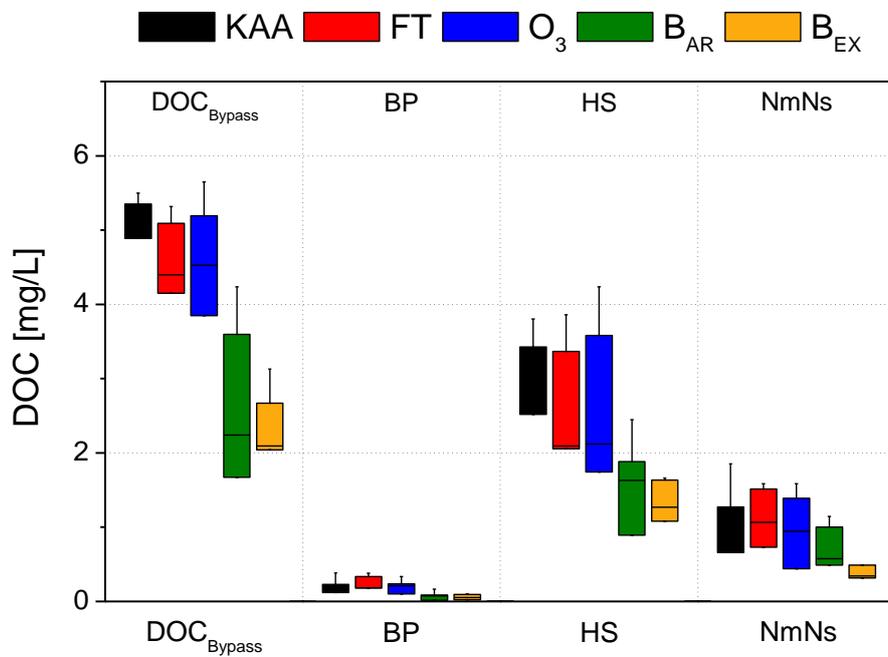


Abbildung 4.15 Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fraktionen (DOC_{Bypass} = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) aller Kampagnen, n = 4, BG = 0,1 mg/L (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median)

Der Großteil der Biopolymere wird bereits durch die beiden Vorbehandlungsschritte entfernt, so dass nach der Bodenpassage noch ~ 30 % detektiert werden können. Die Huminstoffe nehmen nach der Behandlung mit PACI um 30 % ab, und nach dem Langsandsandfilter (B_{AR}) sind noch 20 % der Huminstoffe zu detektieren.

In Abbildung 4.16 sind aus den LC-OCD-Mesungen die OC- und UV-Spur der dritten Kampagne abgebildet, in der eine Wirkung des Ozons erkennbar ist. Die Wirkung von Ozon ist im UV-Chromatogramm (Abbildung 4.16b) sichtbar. Eine Abnahme des UV-Absorptionsgrades ist von FT zu O₃ um 68 % bei den Biopolymeren und um 19 % bei den Huminstoffen zu erkennen. Die biologische Verfügbarkeit wurde demnach erhöht, denn in der OC-Spur beträgt die Entfernung der Biopolymere 45 %, und in der Huminstoff-Fraktion ist keine Verringerung zu sehen. Nach dem Langsandsandfilter (B_{AR}) sind in der OC-Spur noch ca. 20 % der Huminstoffe (KAA - B_{AR}) zu detektieren. Aber nach der SAT-Passage ist in der dritten Kampagne ein Anstieg der Huminstoffe im Extraktionsbrunnen (B_{EX}) zu erkennen. Ähnliches wurde bereits bei den Antibiotika beobachtet. Dieses ist aufgrund der nicht laufzeitbereinigten Probenahme auf frühere DOC-Frachten von unozoniertem KAA zurückzuführen.

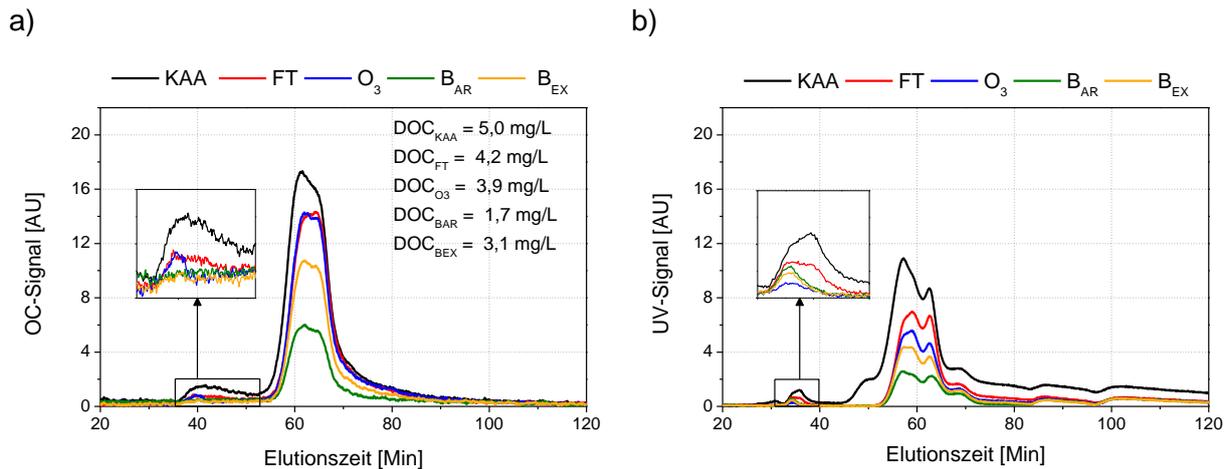


Abbildung 4.16 LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Proben aus Gaobeidian der dritten Kampagne (10/2007) a) OC-Spur, b) UV-Spur

Weniger durch die HighTOC-Messwerte (Tabelle 4.9), sondern vielmehr durch die Auftrennung der Fraktion in der LC-OCD-Messung ist zu erkennen, dass die großen Moleküle durch die Flockung (FT) größtenteils vor der Ozonung und der Infiltration entfernt wurden. Außerdem waren die größeren Moleküle durch die Vorozonung im Langsandsfilter besser abbaubar, so dass die Biopolymere fast vollständig und die Huminstoffe um 80 % entfernt sind. Somit führte im Feldversuch der Einsatz von PACl in Kombination mit Ozonung zu einer Verbesserung der Entfernungsleistung von großen Molekülen in der Bodenpassage.

Ein direkter Vergleich der Feldversuche in Gaobeidian mit den Sandsäulen im Labor ist aufgrund der unterschiedlichen DOC-Charakteristik ($KAA_{\text{Gaobeidian}}$ mit ca. 3 mg/L HS zu KAA_{Ruhleben} mit 7 – 10 mg/L HS) und der unterschiedlichen Aufenthaltszeit in der Bodenpassage nicht sinnvoll.

4.6 Zusammenfassung – Kombination Ozonung und SAT

Durch die kombinierte Abwasserwiedergewinnung, bestehend aus Ozonung und nachfolgender simulierter künstlicher Grundwasseranreicherung, konnten die Entfernungsraten im Vergleich zur Wiedergewinnung ohne Vorozonung für Antibiotika und DOC deutlich verbessert werden. In der Tabelle 4.10 sind dazu im direkten Vergleich die einzelnen Entfernungsraten der Antibiotika und des DOC zusammengestellt.

Durch die Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) wurden bis auf ROX und CLA alle Antibiotika im undotierten KAA bis zur Nachweisgrenze eliminiert, so dass diese Stoffe erst gar nicht in die Infiltrationszone gelangten. Weiterhin wurden die Entfernungsraten von CLA, ERY-H₂O und TMP durch die Anwendung von Ozon deutlich erhöht. Während des Versuchszeitraums kam es bei ROX, SMZ sowie in minimalem Maße bei SMX zu Desorptionsprozessen in der Sandsäule, so dass eine Berechnung der Gesamtentfernung hier nicht möglich ist.

Tabelle 4.10 Vergleich der Durchschnittsentfernungen in aerober Sandsäule ohne und mit Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) sowie mit der Pilotanlage in Gaobeidian

| Analyten | Entfernung aerobe Sandsäule [%] (HRT = 10 d, n = 20) | Entfernung Vorozonung + aerobe Sandsäule [%] (HRT = 10 d, n = 8) | Entfernung FT - B _{EX} (Gaobeidian) [%] (HRT ~ 24 d, n = 4) |
|----------------------|--|---|---|
| ROX | 93 | nach Ozonung: 86 | 71 |
| CLA | 92 | > 99 | 70 |
| ERY-H ₂ O | 90 | > 99 | 61 |
| SMZ | 65 | nach Ozonung: < BG | 32 |
| SMX | 85 | nach Ozonung: < BG | 89 |
| TMP | 93 | > 99 | 25 |
| DOC | 34 | 54 | 52 |

Auch für den DOC konnte die Entfernungsleistung der Sandsäule im Labor durch die Vorozonung verbessert werden. Mit Hilfe der LC-OCD-Messungen der Laborversuche und der Proben der Pilotanlage wurde eine Veränderung der Molekülgrößenverteilung zu kleineren Molekülen sowie geringerer Aromatizität beobachtet. Dadurch erhöht sich die biologische Verfügbarkeit auch der fraktionären DOC-Anteile für die Biomasse im Sand, und die Abbauleistung der Mikroorganismen im Boden wird gesteigert. Insgesamt konnte durch die Vorozonung die Konzentration an DOC, die in die Sandsäule entfernt wird, um 2 mg/L DOC erhöht werden (siehe Tabelle 4.6). Das Ablaufwasser enthielt 20 % weniger an organischen Materialien im Vergleich zum Ablauf ohne Vorozonung. Bei der im Labor untersuchten Kombination Vorozonung + Infiltration wurde somit ein Ablaufwasser gewonnen, das im Vergleich der Entfernungsraten zu den Felddaten aus Gaobeidian in der Qualität bezüglich Antibiotika besser und bezüglich DOC vergleichbar ist.

Leider wurden die Ergebnisse des Laborversuchs nur bedingt im Feld bestätigt. Denn die Ergebnisse der Pilotanlage in Gaobeidian schwanken im Verlauf der vier Probennahmen stark. Dies legt den Verdacht nahe, dass die Vorozonung während der Probekampagnen nicht stabil lief. Auch die Konzentrationsanstiege von SMZ und SMX im Sandfiltrat deuten auf einen nicht durchgängigen Betrieb der Vorozonung hin. Dies würde eine höhere Fracht von Organika in den Boden verursachen.

Die Ozonung hat neben den positiven Eigenschaften als chemisches Oxidationsmittel auch Nachteile: Bei der Oxidation der Ausgangsverbindungen können Transformationsprodukte entstehen, die hinsichtlich ihrer Struktur erst aufgeklärt und ihrer möglichen biologischen sowie toxischen Wirkung als kritisch eingeschätzt werden müssen. Weitergehende Untersuchungen zur Transformation erfolgten in dieser Arbeit anhand des Antibiotikums SMX. Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden: Es konnte die Bildung von zehn potentiellen Ozonungsprodukten beobachtet werden. Dabei handelt es sich um vier persistente Produkte, die auch bei weiterer Ozonung bis zu einer Zehrung von 6 mol O₃/mol SMX₀ nicht weiter oxidiert werden können. Bei den anderen sechs detektierten

Ozonungsprodukten handelt es sich um instabile Produkte, die bei weiterer Ozonung eliminiert bzw. weiter transformiert werden.

Insgesamt konnten alle Ozonungsprodukte mit Hilfe von LC-MS/MS und LC-TOF-MS mit Summenformel und bis auf drei Ausnahmen auch mit Strukturvorschlägen identifiziert werden. Ionenchromatographische Messungen bestätigten ferner die Freisetzung von Schwefel als Sulfat, von Stickstoff als Nitrat bzw. Nitrit sowie von kleinen organischen Säuren. Aufgrund dieser Nachweise konnte ein Reaktionsschema entworfen werden, das die Bildung der Ozonungsprodukte durch den Angriff des Ozons sowohl an dem Isoxazol- als auch an dem Anilinteil zeigt. Dies geht mit einer Spaltung des SMX an der Sulfonamidbindung einher. Durch diesen Angriff kann von einer Inaktivierung der antibiotischen Funktion ausgegangen werden, da die aromatischen Molekülteile attackiert werden und eine Spaltung des SMX-Moleküls an der Sulfonamidbindung eintritt.

In Laborversuchen wurde der Verbleib der Ozonungsprodukte beim aeroben Abbau und während der Bodeninfiltration untersucht. Ziel war es, herauszufinden, ob die persistenten Produkte bei nachgeschalteter Grundwasseranreicherung entfernt werden können. In den Abbauversuchen mit ozoniertem Kläranlagenablauf, der vorher mit SMX ($c_{\text{SMX}} = 6 - 12 \text{ mg/L}$) versetzt wurde, konnten drei stabile Produkte (3-A-5-MI, P227 und Nitro-SMX) nicht durch mikrobiellen Abbau eliminiert werden. Bodeninfiltrationsversuche mit aerober Sandsäule im gleichen Konzentrationsbereich führte zu den gleichen Resultaten: Die drei Ozonungsprodukte 3-A-5-MI, P227 und Nitro-SMX sind persistent. Im Versuch mit KAA ohne SMX-Dosierung (SMX-Hintergrundkonzentration $< 1 \mu\text{g/L}$) konnte nur die Bildung eines Produkts P227 beobachtet werden, das nach 10 Tagen Aufenthaltszeit in der Sandsäule noch detektierbar war. Die anderen zwei als persistent eingestuft Produkte konnten bei realen Abwasserkonzentrationen nicht detektiert werden. Es kann jedoch nicht bestätigt werden, dass diese bei SMX-Konzentration im ng/L-Bereich nicht gebildet werden. Denn es muss berücksichtigt werden, dass eine Extraktionsmethode angewandt wurde, die nicht für die SMX-Ozonungsprodukte optimiert war. Es stellt sich also die Frage, ob die persistenten Ozonungsprodukte nicht gebildet oder nur nicht nachgewiesen werden konnten.

Hier ergeben sich Erkenntnisse für die Anwendung der Ozonung als Vorbehandlung von gereinigtem Abwasser, bevor es zur Grundwasseranreicherung versickert wird:

Durch Vorozonung wird der Eintrag der Antibiotika (nur ROX und CLA über 50 ng/L) in den Boden im Vergleich zur konventionellen Versickerung verringert. Auch der Eintrag an DOC ist geringer (minus 10 % aller DOC-Fractionen bei gleichzeitiger Erhöhung der Bioverfügbarkeit). Dadurch sinkt das Risiko einer erhöhten DOC-Belastung des Grundwassers. Die Laborversuche mit Vorozonung zeigen, dass es ein geeignetes abwassertechnisches Verfahren sein könnte, um den Effektivitätsverlust einer verkürzten Aufenthaltszeit im Boden zu vermindern oder sogar auszugleichen. Ausgehend von der gleichen Effektivitätssteigerung bei der DOC-Entfernung von ca. 20 % (entspricht 2 mg/L) in eigenen Versuchen bei einer Ozondosis von 12 mg/L , könnte in Shafdan nach Vorozonung ein Wasser gewonnen werden, das in seiner DOC-Konzentration dem Ablauf nach mehrmonatiger Infiltrationszeit nahe kommt. Durch die Kombination Ozonung + verkürzte SAT wird ein besser gereinigtes Wasser gewonnen als durch die Kombination UF +

verkürzte SAT. Die Einsatz von Ozonung + verkürzte SAT ist somit geeignet, um die Förderquote an wiedergewonnenem Wasser als Nutzwasser für die Landwirtschaft zu steigern. Das erhaltene Wasser ist dabei mit dem Ablauf aus der konventionellen SAT qualitativ vergleichbar.

Wie eigene Untersuchungen jedoch zeigen, ist die Bildung von Transformationsprodukten als Folge der Ozonung nicht zu unterschätzen. Dabei wird durch die nachfolgende Bodenpassage nur ein Teil der Ozonungsprodukte durch Abbau entfernt bzw. verringert. In geringen Spuren werden aber auch persistente Produkte nachgewiesen, über deren biologische und toxische Wirkung nichts bekannt ist. Ein Weiterbestehen der antibiotischen Wirkung ist aber nach dem Erkenntnisstand in der Literatur und durch eigene Überlegungen zu den Reaktionsmechanismen am Beispiel SMX auszuschließen.

Die Entstehung solcher persistenter Ozonungsprodukte von SMX oder anderen Substanzen kann auch bei Hintergrundkonzentrationen, wie sie im KAA von Shafdan oder Gaobeidian vorkommen, nicht ausgeschlossen werden.

5 Fazit und Ausblick

5.1 Künstliche Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen

Aus den Ergebnissen der Sandsäulen- und Abbauprobversuche im Labor und vor allem aus den praktischen Erfahrungen des Feldversuchs in Israel lassen sich folgende Schlussfolgerungen zur sicheren Anwendung der künstlichen Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen zur Wiederverwendung als Nutz- und Trinkwasser ableiten:

1. Bei der in den Sandsäulen simulierten künstlichen Grundwasseranreicherung mit Kläranlagenablauf werden Antibiotika sowohl durch Adsorption als auch durch biologischen Abbau zurückgehalten. In durchgeführten biologischen Abbauprobversuchen wurden die Makrolide ROX und CLA sowie der Metabolit von ERY zu > 45 % durch Adsorption entfernt. Es konnte aber auch biologische Abbaubarkeit (30 - 70 % in 28 Tagen nach Abzug der Adsorption) in Abbauprobversuchen mit verschiedenen Inokuli nachgewiesen werden. Der Abbau durch Mikroorganismen ist bei den Sulfonamiden SMX (100 % nach 14 Tagen) und SMZ (43 % nach 28 Tagen) und dem Diaminopyridin TMP (97 % nach 14 Tagen) der primäre Entferungsprozess. Abbauprobversuche unter anaeroben Bedingungen weisen eine Entfernung der Sulfonamide und von TMP auch im reduzierten Redoxmilieu nach. Voraussetzung für die beiden Prozesse Abbau und Adsorption ist eine Anpassung der Infiltrationszone an das infiltrierte Wasser, die sich durch adaptierte Mikroorganismen und vermutlich Ausbildung eines Belages auf den Sand bzw. Bodenpartikeln auszeichnet.
2. Die Parameter Redoxpotential und Temperatur haben bei den Entferungsprozessen während der direkten Versickerung von KAA (KA Rühleben) Einfluss auf die Eliminationsleistung: Unter aeroben Bedingungen werden die Makrolide, SMX, TMP (> 85%) und DOC (34%) besser entfernt als unter anoxischen/anaeroben Bedingungen. Dabei erweist sich die Entfernung von ERY-H₂O, TMP und den einzelnen DOC-Fractionen als redoxsensitiver, da deren Entferungsleistung im aeroben Redoxbereich bis zu 20 % höher liegt. Nur die Entfernung von SMZ (73 %) ist im anoxischen/anaeroben effektiver. Für alle Antibiotika und beim DOC wurde ein Entferungsoptimum (um 7 – 15 % bei Antibiotika außer SMZ mit 3 %, DOC: 5 %) bei wärmeren Temperaturen (15 – 25 °C) gegenüber der 5 °C-Säule festgestellt. Im Hinblick auf die Anwendung von SAT in ariden Gebieten mit meist gleichwarmen Umgebungstemperaturen ist über das Jahr mit weniger Schwankungen bei der Entferungsleistung zu rechnen, als beispielsweise in Mittel- und Nordeuropa.
3. Der Abbau durch die Mikroorganismen der hier untersuchten Antibiotika und Konzentrationsbereiche ist nicht durch die Initialkonzentration (ng/L) nach oben hin (mg/L) beschränkt. Das bedeutet für die künstliche Grundwasseranreicherung, dass

bei der Infiltration von KAA anstatt von Oberflächenwasser trotz erhöhter Zulaufkonzentration kein erhöhter Eintrag ins Grundwasser zu erwarten ist. Für einen erfolgreichen Abbau sollte die Aufenthaltszeit im Boden nicht nur Tage sondern mindestens einige Wochen betragen. Die Abbaukinetik ist von der Substratkonzentration, dem Redoxmilieu und von der Adaptionfähigkeit der Mikroorganismen abhängig.

4. Die Antibiotika werden während der Bodenpassage nicht mineralisiert, sondern nur transformiert. Als Bestätigung konnten vom Abbau des SMX zwei Transformationsprodukte detektiert werden. Die Identifizierung des 3-Amino-5-Methylisoxazol deutet aber auf eine Deaktivierung der antibiotischen Wirkung des SMX hin.
5. Eine Verkürzung der Aufenthaltszeit bei SAT auf einen Monat gegenüber mehreren Monaten führt zur Erhöhung des Durchsatzes von Abwasser, bei vergleichbarer Wasserqualität der untersuchten Parameter (Antibiotika, DOC). Ausgehend vom Parameter DOC ist eine weitere Verkürzung der Aufenthaltszeit auf 10 Tage möglich, denn die Resultate der Abbauversuche mit Sand zeigten keine signifikante Steigerung der Entfernung von Tag 14 auf Tag 28. Die Abbauversuche demonstrieren aber auch, dass bezüglich der Antibiotika generell eher eine längere Aufenthaltszeit von ca. 30 Tagen zu empfehlen ist, damit eine möglichst vollständige Elimination für bestimmte Antibiotika erreicht wird.
6. Die direkte Versickerung von Kläranlagenablauf in den Boden ohne Vorfluter bzw. Verdünnung mit Oberflächenwasser ist eine Möglichkeit, der erhöhten Wassernachfrage in regenarmen und trockenen Regionen mit geeigneten geologischen Voraussetzungen kostengünstig und effektiv zu begegnen. Der Eintrag eines höheren Hintergrund-DOC bei der direkten Versickerung von KAA führt zu einer vergleichbaren Entfernung in der Infiltrationszone von Antibiotika und der Biopolymer-Fractionen. Dies zeigt der Vergleich der vorliegenden Sandsäulenstudien mit früheren Ergebnissen aus Sandsäulenstudien, die mit Oberflächenwasser durchgeführt wurden. Jedoch sind die Rückstände von Huminsäuren und niedermolekularen DOC-Fractionen größer und können das Grundwasser belasten. Somit ist eine Erhöhung des Durchsatzes an Abwasser, um den steigenden Wasserbedarf zu befriedigen, nicht ohne vorgeschaltete Aufbereitungstechnologie zu erreichen. Die Pilotanlage in Shafdan demonstriert, dass die Installation einer Ultrafiltrationseinheit nicht ausreicht. Durch Verdünnung des KAA vor Infiltration mit Grundwasser wurde das Fouling der UF-Einheit vermindert und die Ablaufkonzentrationen gesenkt. Es gibt jedoch effektivere Alternativen, wie die Installation eines weiteren Abwasseraufbereitungsschrittes (Adsorption mit PAK, Flockung), um die Gehalte an abwasserbürtigen Stoffen vor Infiltration zu verringern und somit das Grundwasser weniger zu belasten.

5.2 Kombination Ozonung mit künstlicher Grundwasseranreicherung von behandelten Kläranlagenabläufen

In Laborversuchen und an der Pilotanlage im Klärwerk Gaobeidian wurde das Potential der Ozonung als vorgeschaltete Aufbereitung von Kläranlagenablauf vor der direkten Versickerung untersucht. Dabei wurden auch die möglichen negativen Folgen der Ozonung wie die Bildung von Transformationsprodukten beleuchtet. Folgende Schlussfolgerungen zur Leistungsfähigkeit bei der Entfernung von Antibiotika und DOC können gezogen werden:

1. Die Ozonung ist eine effektive Behandlungstechnik zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen und zur Senkung der DOC-Fracht ins lokale Grundwasser: Durch Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) werden vier der Antibiotika eliminiert und zwei Makrolide (ROX, CLA) sind nur noch in Spuren, knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze, nachweisbar. Die Konzentrationen aller DOC-Fraktionen werden durch direkte Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L) im Mittel um ca. 10 % gesenkt. Außerdem verringert sich die Anzahl der ungesättigten und aromatischen Verbindungen der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe um ca. 43 %. Das bedeutet, dass durch die Oxidation mit Ozon ein großer Anteil der Spurenstoffe vor der Versickerung nicht mehr als Ausgangsmoleküle im Kläranlagenablauf vorhanden ist und die Belastung des Bodens deutlich geringer wird. Bezüglich des DOC steigt dessen Gesamtentfernung auf über 50 % an.
2. Der Vergleich der beiden Pilotanlagen in Israel und China und den Laborversuchen ergab, dass zur Erhöhung des Durchsatzes an Abwasser bei vergleichbarer Wasserqualität die Anwendung von Ozon zur Nachbehandlung von KAA der Anwendung von Ultrafiltration oder Flockung mit PACl vorzuziehen ist. Von den untersuchten Techniken erwies sich die Vorozonung am effektivsten in der Entfernung von Antibiotika und DOC-Fraktionen. Im Hinblick auf Optimierung und Minimierung von SAT-Aufenthaltszeiten wäre die Vorozonung ein geeignetes abwassertechnisches Verfahren, um die Entfernungsleistung gegenüber einem längeren Aufenthalt im Infiltrationskörper (siehe Beispiel der SAT-Anlage in Shafdan) zu kompensieren.
3. Am Beispiel von SMX wurden im Labor zehn Transformationsprodukte der Ozonung detektiert. Die Mehrheit dieser Ozonungsprodukte verhielt sich bei weiterer Ozonung instabil oder wurde in der nachfolgenden Bodenpassage abgebaut. Aber zwei persistente Ozonungsprodukte konnten auch nach 10 Tagen Aufenthalt im Boden noch detektiert werden. Dies zeigt, dass mit der wirkungsvollen Aufbereitungstechnologie Ozonung kritisch umgegangen werden muss. Durch die Oxidation können stabile Produkte entstehen, deren Toxizität unbekannt ist und

deren Untersuchung im relevanten Konzentrationsbereich durch den Mangel an geeigneten Tests schwierig ist.

5.3 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten Fragestellungen hinsichtlich der Entfernungsprozesse bei der Infiltration von Kläranlagenablauf beantwortet werden. Es ergeben sich aber aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen neue Anknüpfungspunkte und weiterer Forschungsbedarf für zukünftige wissenschaftliche Arbeiten: Zur weitergehenden Identifikation und Bewertung der Transformationsprodukte aus Bioabbau und Ozonung gilt es nachzuprüfen, inwieweit bei den Arzneimitteln die Wirkgruppe wirklich deaktiviert wird. Aus ingenieurtechnischer Sicht ist auch die finanzielle Betrachtung der Behandlungskombinationen wichtig. Darauf wird hier verzichtet, denn dazu sind bereits Forschungsprojekte (u.a. OXIRED) im Gange (Hübner et al., 2011).

Die Dokumentation der Ergebnisse und deren Vergleich mit der Literatur zeigen, dass es bei der Entfernung von Spurenstoffen weiteres Optimierungspotential gibt. Die Elimination im Boden ist von vielen Faktoren abhängig und die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind nicht einfach auf bestehende Grundwasseranreicherungssysteme übertragbar. Besser wäre es, würden Arzneimittel erst gar nicht in den Kläranlagenablauf gelangen. Aber es gibt andere Lösungswege, um Rückstände von Arzneimitteln im Kläranlagenablauf und deren Weiterverbreitung im Wasserkreislauf zu vermeiden:

Ein Lösungsansatz ist die Beseitigung von Arzneimittelrückständen an der Quelle: dem Nutzer. Möglich wäre dies durch die sogenannte Green Pharmacy. Hinter diesem Begriff verbirgt sich die Entwicklung weg von konventionellen Arzneimitteln und hin zu gezieltem umweltrelevantem Moleküldesign. Die Wirkstoffe sollen so gebaut werden, dass diese entweder bereits im Körper leichter metabolisiert oder in der Kläranlage sowie in der aquatischen und terrestrischen Umwelt biologisch einfacher transformiert werden können.

Ein anderer Angriffspunkt, um Kontaminationen im Wasserkreislauf vorzubeugen, ist eine effektivere Entfernung in den Kläranlagen. Beispielhaft hierzu einige andere Wasseraufbereitungstechnologien bzw. Kombinationen dieser:

- Der Einsatz von Pulveraktivkohle ist bei der Entfernung von unpolaren Störstoffen sehr wirkungsvoll. Aufgrund der feinporigen Struktur und des kleinen Partikeldurchmessers ist es ein wirkungsvolles Adsorbens insbesondere bei temporären Verschmutzungen. Hierbei darf jedoch der Hintergrund-DOC nicht vernachlässigt werden, denn organische Bestandteile konkurrieren mit den Spurenstoffen um Adsorptionsplätze. Daher steigt mit höherem DOC-Gehalt die Dosis an eingesetzter Pulveraktivkohle und somit auch die Kosten des Verfahrens.
- Energieintensivere Verfahren wären Nanofiltration und Umkehrosmose. Diese haben jedoch den Nachteil, dass das Konzentrat kostenintensiv entsorgt werden muss,

denn die Spurenstoffe werden aus dem Wasser nicht entfernt, sondern nur deren Konzentration im Permeat verringert.

Bei der Planung und Nachrüstung von Abwasseranlagen werden mittlerweile aber auch neue Bewertungskriterien herangezogen: Der CO₂-„Footprint“, der durch die verwendeten Technologien verursacht wird sowie die Ausbeute an Wasser (water conversion factor). Unter Anwendung dieser Parameter haben energieintensive Techniken wie Nanofiltration und Umkehrosmose eine deutlich schlechtere Bilanz als natürliche Verfahren wie SAT. Die vorhergehenden Ausführungen zeigen, dass verschiedene Abwasserbehandlungstechnologien zur Verfügung stehen und dass durch deren Kombination die Effektivität und die Qualität des Ablaufwassers erhöht werden kann.

6 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., Escher, B.I., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. und Rensch, D. (2009a) Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf, Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG
- Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C.S., Fink, G., Schlüsener, M.P., Ternes, T.A. und Siegrist, H. (2009b) The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research* 43 (7), 2036-2046.
- Abellan, M.N., Gebhardt, W. und Schröder, H.F. (2008) Detection and identification of degradation products of sulfamethoxazole by means of LC/MS and -MSn after ozone treatment. *Water Science and Technology* 58 (9), 1803 - 1812.
- Accinelli, C., Koskinen, W.C., Becker, J.M. und Sadowsky, M.J. (2007) Environmental fate of two sulfonamide antimicrobial agents in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (7), 2677-2682.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. und Meyer, M. (2002) Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering* 128 (3), 253-260.
- Aharoni, A. und Cikurel, H. (2006) Mekorot's research activity in technological improvements for the production of unrestricted irrigation quality effluents. *Desalination* 187 (1-3), 347-360.
- Al-Ahmad, A., Daschner, F.D. und Kümmerer, K. (1999) Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 37 (2), 158-163.
- Alexy, R., Kumpel, T. und Kümmerer, K. (2004) Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere* 57 (6), 505-512.
- Alexy, R., Sommer, A., Lange, F.T. und Kümmerer, K. (2006) Local use of antibiotics and their input and fate in a small sewage treatment plant - significance of balancing and analysis on a local scale vs. nationwide scale. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 34 (6), 587-592.
- Amy, G. und Drewes, J. (2007) Soil aquifer treatment (SAT) as a natural and sustainable wastewater Reclamation/Reuse technology: Fate of wastewater effluent organic matter (EfOM) and trace organic compounds. *Environmental Monitoring and Assessment* 129 (1-3), 19-26.
- Andreozzi, R., Raffaele, M. und Nicklas, P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50 (10), 1319-1330.
- Ashton, D., Hilton, M. und Thomas, K.V. (2004) Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* 333 (1-3), 167-184.
- Avisar, D., Lester, Y. und Ronen, D. (2009) Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the Total Environment* 407 (14), 4278-4282.
- Baedeker (2010) Baedeker Allianz Reiseführer Israel/Palästina. In: Mairdumont, Ostfildern, Auflage 12, pp. 21.

- Bafu (2009) Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung in der Schweiz (NAQUA) - Zustand und Entwicklung 2004 - 2006, p. 144 S., Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.
- Bahr, C., Ernst, M., Heinzmann, B. und Jekel, M. (2007) Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Abschlussbericht des KWB-Forschungsprojekts PILOTOX.
- Batt, A.L. und Aga, D.S. (2005) Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination. *Analytical Chemistry* 77 (9), 2940-2947.
- Batt, A.L., Bruce, I.B. und Aga, D.S. (2006) Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution* 142 (2), 295-302.
- Batt, A.L., Kim, S. und Aga, D.S. (2007) Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. *Chemosphere* 68 (3), 428-435.
- Baumgarten, B., Jährig, J., Reemtsma, T. und Jekel, M. (2011) Long term laboratory column experiments to simulate bank filtration: Factors controlling removal of sulfamethoxazole. *Water Research* 45 (1), 211-220.
- Beausse, J. (2004) Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 23 (10-11), 753-761.
- BLAC (2003) Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC); Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, BLAC-AG, Hamburg
- BMU (2009) Mathematische Simulation des Eintrages von Arzneimitteln aus Oberflächengewässern in das Grundwasser durch Uferfiltration, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Förderkennzeichen 3707 64 400 Umweltbundesamt, Arbeitsgemeinschaft HYDOR Consult GmbH und Technische Universität Berlin FG Hydrogeologie (eds).
- Boreen, A.L., Arnold, W.A. und McNeill, K. (2004) Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environmental Science & Technology* 38 (14), 3933-3940.
- Bundesregierung (2009) Schwerpunkt: Unser Lebensmittel "Wasser". aus: Die Bundesregierung informiert, Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Berlin (08/2009).
- Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. und Fanelli, R. (2003) Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology* 37 (7), 1241-1248.
- Carballa, M., Fink, G., Omil, F., Lema, J.M. und Ternes, T. (2008) Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 42 (1-2), 287-295.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llopart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M. und Ternes, T. (2004) Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38 (12), 2918-2926.
- Christen, P. und Jaussi, R. (2004) Biochemie: Eine Einführung mit 40 Lerneinheiten. In: Springer, pp. 635.
- Christian, T., Schneider, R.J., Farber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T. und Goldbach, H.E. (2003) Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 31 (1), 36-44.

- Chun, H., Yizhong, W. und Hongxiao, T. (2000) Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* 41 (8), 1205-1209.
- Cominellis, C. und Pulgarin, C. (1991) Anodic-Oxidation of Phenol for Waste-Water Treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (8), 703-708.
- Dantas, G., Sommer, M.A.O., Oluwasegun, R.D. und Church, G.M. (2008a) Bacteria Subsisting on Antibiotics. *Science* 320 (100).
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C. und Esplugas, S. (2008b) Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials* ((150), 790-794.
- DIN (1987) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2) 1987, 12 S.
- Dodd, M.C., Buffle, M.O. und Von Gunten, U. (2006) Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 40 (6), 1969-1977.
- Dodd, M.C. und Huang, C.H. (2004) Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: Kinetics mechanisms, and pathways. *Environmental Science & Technology* 38 (21), 5607-5615.
- Dodd, M.C., Kohler, H.P.E. und Gunten, U.V. (2009) Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: Elimination of biological activity during aqueous ozonation processes. *Environmental Science and Technology* 43 (7), 2498-2504.
- Drewes, J. (1997) Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Drillia, P., Dokianakis, S.N., Fountoulakis, M.S., Kornaros, M., Stamatelatou, K. und Lyberatos, G. (2005) On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials* 122 (3), 259-265.
- DVGW (2004) DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.: Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren Lehr- und Handbuch In: Wasserversorgung. Bd. 6, Oldenbourg Industrieverlag München, Wien, pp.
- ECHA (2008) Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment Guidance for the implementation of REACH, European Chemicals Agency.
- EEA (2010) Pharmaceuticals in the environment - Results of an EEA workshop. European Environment Agency EEA Technical report (No 1/2010).
- Elovitz, M.S. und von Gunten, U. (1999) Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I-The R-ct concept. *Ozone-Science & Engineering* 21 (3), 239-260.
- Ernst, M. (2000) Abtrennung organischer Verbindungen aus kommunalen Kläranlagenabläufen mittels Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit dem Ziel der künstlichen Grundwasseranreicherung Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- EU (2006) Richtlinie 2006/7/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG, Europäischen Parlament und der Rat der Europäischen Union.

- European Commission (2003) Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection und European Chemicals Bureau (ECB) (eds), Office for official publications of the european communities, 2985 Luxembourg
- EUWID (2007) Elimination von Spurenstoffen kostet zwei bis 4 Cent/m³. EUWID Wasser und Abwasser 37 1-2).
- Farrell, J., Naisbitt, D.J., Drummond, N.S., Depta, J.P., Vilar, F.J., Pirmohamed, M. und Park, B.K. (2003) Characterization of sulfamethoxazole and sulfamethoxazole metabolite-specific T-cell responses in animals and humans. *J Pharmacol Exp Ther.* 306 (1), 229-237.
- FEDESA (2001) NEWS RELEASE FOR IMMEDIATE RELEASE: Antibiotic Use in Farm Animals Does Not Threaten Human Health, A New Study Suggests, Fédération Européenne de la Santé Animale – European Federation of Animal Health
- Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. und Kümmerer, K. (2007) Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests. *Chemosphere* 67 (3), 604-613.
- Genz, A. (2005) Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Suter, M.J.F. und Giger, W. (2004) Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 76 (16), 4756-4764.
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A. und Giger, W. (2005) Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology* 39 (11), 3981-3989.
- Godehardt, M. (2008) Untersuchungen zur Ozonoxidation und mikrobiellem Abbau von Sulfamethoxazol in Klärwerksabläufen. Projektarbeit, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Goi, A., Trapido, M. und Tuhkanen, T. (2004) A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols. *Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 303-311.
- Gonzalez, O., Sans, C. und Esplugas, S. (2007) Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials* 146 (3), 459-464.
- Gros, M., Petrovic, M. und Barcelo, D. (2006) Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70 (4), 678-690.
- Grünheid, S., Amy, G. und Jekel, M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Research* 39 (14), 3219-3228.
- Grünheid, S., Hübner, U. und Jekel, M. (2007) Impact of temperature on biodegradation of bulk and trace organics during soil passage in an indirect reuse system, 6th Conference on Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability, Antwerpen / BE.
- Grünheid, S., Hübner, U. und Jekel, M. (2008) Impact of temperature on biodegradation of bulk and trace organics during soil passage in an indirect reuse system. *Water Science and Technology* 57 (7), 987-994.

- Haberkamp, J. (2008) Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin.
- Haberkamp, J., Ernst, M., Böckelmann, U., Szewzyk, U. und Jekel, M. (2008) Complexity of ultrafiltration membrane fouling caused by macromolecular dissolved organic compounds in secondary effluents. *Water Research* 42 (12), 3153-3161.
- Haberkamp, J., Ruhl, A.S., Ernst, M. und Jekel, M. (2007) Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration. *Water Research* 41 (17), 3794-3802.
- Halling-Sørensen, B., Lützhof, H.C.H., Andersen, H.R. und Ingerslev, F. (2000) Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 46 53-58.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C. und Jörgensen, S.E. (1998) Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere* 36 (2), 357-393.
- Hamscher, G., Pawelzick, H.T., Hoper, H. und Nau, H. (2005) Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (4), 861-868.
- Harbeck, C. (2003) Anwendungen der 2D-Fluoreszenzspektroskopie in der Nahrungsmittelindustrie bei der Aufarbeitung landwirtschaftlicher Rohstoffe. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hannover.
- Heberer, T., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H.J. und Zimmermann, T. (2002) Production of drinking water from highly contaminated surface waters: Removal of organic, inorganic and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 30 (1), 24-33.
- Heberer, T., Massmann, G., Fanck, B., Taute, T. und Dünnbier, U. (2008) Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. *Chemosphere* 73 (4), 451-460.
- Heberer, T., Mechlinski, A., Fanck, B., Knappe, A., Massmann, G., Pekdeger, A. und Fritz, B. (2004) Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Ground Water Monitoring and Remediation* 24 (2), 70-77.
- Hirsch, R., Ternes, T., Heberer, K. und Kratz, K.L. (1999) Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 225 (1-2), 109-118.
- Hirsch, R., Ternes, T.A., Heberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F. und Kratz, K.L. (1998) Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 815 (2), 213-223.
- Hiscock, K.M. und Grischek, T. (2002) Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology* 266 (3-4), 139-144.
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., Von Gunten, U. und Siegrist, H. (2009) Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology* 43 (20), 7862-7869.
- Hollis, J.M. (1991) Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the national/regional scale. In: Walker, A. (ed) *Pesticides in soils and water: Current perspectives*. Proceedings of a symposium organised by the British Crop Production Council. Monograph No. 47, University of Warwick, Coventry (UK), pp.

- Holm, J.V., Rugge, K., Bjerg, P.L. und Christensen, T.H. (1995) Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic-Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology* 29 (5), 1415-1420.
- Holtge, S. und Kreuzig, R. (2007) Laboratory testing of sulfamethoxazole and its metabolite acetyl-sulfamethoxazole in soil. *Clean-Soil Air Water* 35 (1), 104-110.
- Hu, L.H., Flanders, P.M., Miller, P.L. und Strathmann, T.J. (2007) Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 41 (12), 2612-2626.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. und Von Gunten, U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology* 37 (5), 1016-1024.
- Hübner, U., Grummt, T. und Jekel, M. (2011) Optimisation of organic compound removal in artificial recharge systems by redox control and enhanced oxidation (OXIRED-1) – Final Report, KompetenzZentrum Wasser Berlin gGmbH, Berlin.
- Huisman, L. und Olsthoorn, T.N. (1983) Artificial ground water recharge In: *Monographs and surveys in water resources engineering ; 7*. Pitman Books Limited, London, pp. 320.
- Hylton, K., Sangwan, M. und Mitra, S. (2009) Microscale membrane extraction of diverse antibiotics from water. *Analytica Chimica Acta* 653 (1), 116-120.
- Icekson-Tal, N., Avraham, O., Sack, J. und Cikurel, H. (2003) Water reuse in Israel - The Dan Region Project: Evaluation of water quality and reliability of plant's operation. *Water Science & Technology: Water Supply* 3 231-237.
- Ingerslev, F. und Halling-Sørensen, B. (2000) Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (10), 2467-2473.
- ISOE (2008) *Humanarzneimittelwirkstoffe: Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen - Eine Handreichung für die Praxis* Keil, F. (ed), Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH, Forschungsprojekt start.
- Jekel, M. und Grünheid, S. (2008) *Water Reuse - An international survey of current practice, issues and needs*. Jimenez, B. (ed), IWA Publishing, London, UK.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. und Lester, J.N. (2002) Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research* 36 (20), 5013-5022.
- Karthikeyan, K.G. und Meyer, M.T. (2006) Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment* 361 (1-3), 196-207.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. und Guwy, A.J. (2007) Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1161 (1-2), 132-145.
- Katsoyiannis, A. und Samara, C. (2007) Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece. *Journal of Hazardous Materials* 141 (3), 614-621.
- Kim, S.-C. und Carlson, K. (2006) Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environmental Science & Technology* 41 (1), 50-57.
- Kim, S.C. und Carlson, K. (2007) Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (4), 1301-1315.

- Kloppmann, W., Chikurel, H., Picot, G., Guttman, J., Pettenati, M., Aharoni, A., Guerrot, C., Millot, R., Gaus, I. und Wintgens, T. (2009) B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. *Applied Geochemistry* 24 (7), 1214-1223.
- Kloppmann, W., Van Houtte, E., Picot, G., Vandenbohede, A., Lebbe, L., Guerrot, C., Millot, R., Gaus, I. und Wintgens, T. (2008) Monitoring Reverse Osmosis Treated Wastewater Recharge into a Coastal Aquifer by Environmental Isotopes (B, Li, O, H). *Environmental Science & Technology* 42 (23), 8759-8765.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. und Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36 (6), 1202-1211.
- Kümmerer, K. (2001) Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45 (6-7), 957-969.
- Kümmerer, K. und Henninger, A. (2003) Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical Microbiology and Infection* 9 (12), 1203-1214.
- Kurath, P., Jones, P.H., Egan, R.S. und Perun, T.J. (1971) Acid Degradation of Erythromycin-A and Erythromycin-B. *Experientia* 27 (4), 362.
- Lai, H.T. und Hou, J.H. (2008) Light and microbial effects on the transformation of four sulfonamides in eel pond water and sediment. *Aquaculture* 283 (1-4), 50-55.
- Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M.M., von Sonntag, J., Hannich, C.B., Golloch, A., Heipieper, H.J., Moder, M. und von Sonntag, C. (2006) Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* 65 (1), 17-23.
- Langhammer, J.-P. (1989) Untersuchungen zum Verbleib antimikrobiell wirksamer Arzneistoffe als Rückstände in Gülle und im landwirtschaftlichen Umfeld. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.
- Lavi, A. (2009) Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens von ausgewählten Makrolid- und Sulfonamidantibiotika. Diplomarbeit, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S. und Wong, M.H. (2008) Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 72 (3), 473-478.
- Li, W. und Wang, R. (2000) Water Resources and Ecosystem Management in China - Challenges and opportunities. Stoecker, B. (ed), *Proceedings of the International Conference: Ecosystem Service and Sustainable Watershed Management in North China*, Beijing, P.R. China.
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. und Andersson, B.A.V. (2005) Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environmental Science and Technology* 39 (10), 3421-3429.
- Lindsey, M.E., Meyer, M. und Thurman, E.M. (2001) Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials, in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 73 (19), 4640-4646.

- Literak, I., Vanko, R., Dolejska, M., Cizek, A. und Karpiskova, R. (2007) Antibiotic resistant *Escherichia coli* and *Salmonella* in Russian rooks (*Corvus frugilegus*) wintering in the Czech Republic. *Letters in Applied Microbiology* 45 616-621.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. und Bidoglio, G. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ Pollut.* 157 (2), 561-568.
- Maeng, S.K., Sharma, S.K., Magic-Knezev, A. und Amy, G. (2008) Fate of effluent organic matter (EfOM) and natural organic matter (NOM) through riverbank filtration. *Water Science and Technology* 57 (12), 1999-2007.
- Managaki, S., Murata, A., Takada, H., Tuyen, B.C. und Chiem, N.H. (2007) Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: Ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta. *Environmental Science & Technology* 41 (23), 8004-8010.
- Massmann, G., Dünnbier, U., Heberer, T., Pekdeger, A., Richter, D., Sültenfuss, J. und Tosaki, D. (2009) Hydrodynamic or hydrochemical aspects of anthropogenic and naturally induced bank filtration - examples from Berlin/Brandenburg. *Grundwasser* 14 (3), 163-177.
- Massmann, G., Greskowiak, J., Dünnbier, U., Zühlke, S., Knappe, A. und Pekdeger, A. (2006) The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge. *Journal of Hydrology* 328 (1-2), 141-156.
- Massmann, G., Knappe, A., Richter, D. und Pekdeger, A. (2004) Investigating the influence of treated sewage on groundwater and surface water using wastewater indicators in Berlin, Germany. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 32 (4-5), 336-350.
- Massmann, G., Nogeitzig, A., Taute, T. und Pekdeger, A. (2008a) Seasonal and spatial distribution of redox zones during lake bank filtration in Berlin, Germany. *Environmental Geology* 54 (1), 53-65.
- Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T. und Pekdeger, A. (2008b) Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin: A multi-tracer approach. *Hydrological Processes* 22 (6), 788-801.
- McArdell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J.F. und Giger, W. (2003) Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 37 (24), 5479-5486.
- Mersmann, P. (2003) Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone. Dissertation, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Berlin.
- Miao, X.S., Bishay, F., Chen, M. und Metcalfe, C.D. (2004) Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science and Technology* 38 (13), 3533-3541.
- Ministry of Environmental Protection (2000) Wastewater Treatment and Reuse. *Israel Environment Bulletin* 23 (4).
- Mohring, S.A.I., Strych, I., Fernandes, M.R., Kiffmeyer, T.K., Tuerk, J. und Hamscher, G. (2009) Degradation and Elimination of Various Sulfonamides during Anaerobic Fermentation: A Promising Step on the Way to Sustainable Pharmacy? *Environmental Science and Technology* 43 (7), 2569-2574

- Naisbitt, D.J., Farrell, J., Gordon, S.F., Maggs, J.L., Burkhart, C., Pichler, W.J., Pirmohamed, M. und Park, B.K. (2002) Covalent binding of the nitroso metabolite of sulfamethoxazole leads to toxicity and major histocompatibility complex-restricted antigen presentation. *Mol Pharmacol* 62 (3), 628-637.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. und Khan, A.A. (2004) Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427 (6975), 630-633.
- OECD (1992) Zahn-Wellens/EMPA test. Guideline for the Testing of Chemicals 302 B. OECD: Paris.
- OECD (2002) Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems; Guideline for Testing of Chemicals No. 308. OECD: Paris.
- Oren, O., Gavrieli, I., Burg, A., Guttman, J. und Lazar, B. (2006) Manganese Mobilization and Enrichment during Soil Aquifer Treatment (SAT) of Effluents, the Dan Region Sewage Reclamation Project (Shafdan), Israel. *Environmental Science & Technology* 41 (3), 766-772.
- Perez, S., Eichhorn, P. und Aga, D.S. (2005) Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (6), 1361-1367.
- PhysProp (2010) Physical Properties Database.
- Putschew, A., Schittko, S. und Jekel, M. (2001) Quantification of triiodinated benzene derivatives and X-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 930 (1-2), 127-134.
- Radjenovic, J., Godehardt, M., Petrovic, M., Hein, A., Farre, M., Jekel, M. und Barcelo, D. (2009a) Evidencing Generation of Persistent Ozonation Products of Antibiotics Roxithromycin and Trimethoprim. *Environmental Science & Technology* 43 (17), 6808-6815.
- Radjenovic, J., Petrovic, M. und Barcelo, D. (2009b) Complementary mass spectrometry and bioassays for evaluating pharmaceutical-transformation products in treatment of drinking water and wastewater. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 28 (5), 562-580.
- Radke, M., Lauwigi, C., Heinkele, G., Mürdter, T.E. und Letzel, M. (2009) Fate of the Antibiotic Sulfamethoxazole and Its Two Major Human Metabolites in a Water Sediment Test. *Environmental Science & Technology* 43 (9), 3135-3141.
- Rauch, T. und Drewes, J.E. (2005) Quantifying biological organic carbon removal in groundwater recharge systems. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 131 (6), 909-923.
- RECLAIM WATER (2005) RECLAIM WATER - Water reclamation technologies for safe artificial groundwater recharge, Annex I - "Description of Work", 10.03.2005 (updated on 31.01.2007).
- RECLAIM WATER (2007) Milestone M 4.2 Integration of new treatment concepts and monitoring tools completed. Le Corre, K. (ed), Submission date: 09.11.2007.
- Roberts, P.H. und Bersuder, P. (2006) Analysis of OSPAR priority pharmaceuticals using high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1134 (1-2), 143-150.
- Sacher, F., Lang, F.T., Brauch, H.J. und Blankenhorn, I. (2001) Pharmaceuticals in groundwaters - Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A* 938 (1-2), 199-210.

- Samuelson, O.B., Lunestad, B.T., Ervik, A. und Fjelde, S. (1994) Stability of Antibacterial Agents in an Artificial Marine Aquaculture Sediment Studied under Laboratory Conditions. *Aquaculture* 126 (3-4), 283-290.
- Schlüsener, M.P. und Bester, K. (2006) Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil. *Environmental Pollution* 143 (3), 565-571.
- Schmidt, C.K., Lange, F.T. und Brauch, H.-J. (2007) Characteristics and evaluation of natural attenuation processes for organic micropollutant removal during riverbank filtration. *Water Science & Technology: Water Supply* 7 (3), 1-7.
- Schmidt, K. (1980) Stand der Verfahren Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung, Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund.
- Schumacher, J. (2006) Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin.
- Schüssler, W., Sengl, M., Mikler, R. und Wehrle von Borzyskowski, R. (2004) Arzneimittel in der Umwelt. F+E-Vorhaben 2000-2002, Kennnummer 73e 04010049, Schlussbericht, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft.
- SciFinder (2006) "SciFinder Scholar" American Chemical Society
- Sharma, V.K., Mishra, S.K. und Nesnas, N. (2006) Oxidation of Sulfonamide Antimicrobials by Ferrate(VI) [FeVIO₄]²⁻. *Environmental Science & Technology*.
- Shelton, D.R. und Tiedje, J.M. (1984) General-Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential. *Applied and Environmental Microbiology* 47 (4), 850-857.
- Sigma-Aldrich (2009) Safety Data Sheet - 4-Nitrophenol. Version 3.1 Revision Date 09.07.2009, P.D. (ed), Copyright 2009 Sigma-Aldrich Co.
- Stan, H.-J., Heberer, T. und Linkerhägner, M. (1994) Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System – Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? *Vom Wasser*, 83, 57-68.
- Struijs, J. (1996) SimpleTreat 3.0: a model to predict the distribution and elimination of chemicals by sewage treatment plants, p. 49, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.
- Ternes, T. und Joss, A. (2006) Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. In: IWA Publishing, London, pp. 468.
- Ternes, T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32 (11), 3245-3260.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B. und Andersen, H.R. (2007) Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* 66 (5), 894-904.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. und Joss, A. (2004) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38 (19), 4075-4084.
- Ternes, T.A. und Hirsch, R. (2000) Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 34 (13), 2741-2748.
- Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. und Teiser, B. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37 (8), 1976-1982.

- Thiele-Bruhn, S. (2003) Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *Journal Of Plant Nutrition And Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde* 166 (2), 145-167.
- Thiele-Bruhn, S., Seibicke, T., Schulten, H.R. und Leinweber, P. (2004) Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions. *Journal of Environmental Quality* 33 (4), 1331-1342.
- Thieme Chemistry (2010) Römpp Online, Georg Thieme Verlag KG, Thieme Chemistry, Stuttgart.
- Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Rexing, D.J. und Snyder, S.A. (2006) Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 65 (11), 1990-1998.
- Twigg, R.S. (1945) Oxidation-reduction aspects of Resazurin. *Nature* 155 (3935), 401-402.
- Venugopalan, V., Thornton, A.C., Steinke, D.T., Rapp, R.P., Romanelli, F. und Feola, D.J. (2009) Trimethoprim-sulfamethoxazole exposure alters ex vivo function of b lymphocytes isolated from human immunodeficiency virus-infected patients receiving zidovudine. *Pharmacotherapy* 29 (4), 373-382.
- Volmer, D.A. und Hui, J.P.M. (1998) Study of erythromycin A decomposition products in aqueous solution by solid-phase microextraction liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 12 (3), 123-129.
- Vulliet, E., Wiest, L., Baudot, R. und Grenier-Loustalot, M.-F. (2008) Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1210 (1), 84-91.
- Werner, E. (2007) Desinfektionsmittel, In: *Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie für die Veterinärmedizin*. Frey, H.-H. und Löscher, F. (eds), p. 609, Enke.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Drury, D.D. und Snyder, S.A. (2007) Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research* 41 (7), 1481-1490.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. und Wert, E. (2005) Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology* 39 (17), 6649-6663.
- World Water Assessment Programme (2009) *The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World*, Paris: Unesco Publishing, and London: Earthscan.
- Wu, C.X., Spongberg, A.L. und Witter, J.D. (2008) Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 73 (4), 511-518.
- Xu, W.H., Zhang, G., Li, X.D., Zou, S.C., Li, P., Hu, Z.H. und Li, J. (2007) Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research* 41 (19), 4526-4534.
- Xuan, Z., Xuzhou, C. und Meng, Z. (2009) A case study: Bulk organic matters and nitrogen removal from reclaimed water by enhanced direct injection-well groundwater recharge system. *Water Science & Technology* 60 (3), 745-749.
- Xue, S., Zhao, Q.L., Wei, L.L. und Ren, N.Q. (2009) Behavior and characteristics of dissolved organic matter during column studies of soil aquifer treatment. *Water Research* 43 (2), 499-507.
- Yargeau, V., Huot, J.C., Rodayan, A., Rouleau, L., Roy, R. und Leask, R.L. (2008) Impact of degradation products of sulfamethoxazole on mammalian cultured cells. *Environmental Toxicology* 23 (4), 492-498.

- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C. und Yoon, J. (2007) Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 202 (1-3), 16-23.
- Yu, L., Fink, G., Wintgens, T., Melin, T. und Ternes, T. (2009) Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. *Water Research* 43 (4), 951-960.
- Zheng, X. (2010) Major Organic Foulants in Ultrafiltration of Treated Domestic Wastewater and their Removal by Bio-filtration as Pre-treatment. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Zheng, X., Mehrez, R., Jekel, M. und Ernst, M. (2009) Effect of slow sand filtration of treated wastewater as pre-treatment to UF. *Desalination* 249 (2), 591-595.
- Zhou, W. und Moore, D.E. (1994) Photochemical Decomposition Of Sulfamethoxazole. *International Journal Of Pharmaceutics* 110 (1), 55-63.
- Zühlke, S., Dünnbier, U. und Heberer, T. (2005) Determination of estrogenic steroids in surface water and wastewater by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 28 (1), 52-58.

7 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 1.1 | Detektierte Konzentrationen der Antibiotika Roxithromycin, Clarithromycin, Dehydro-Erythromycin, Sulfamethazin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim in Klärwerksabläufen, Oberflächengewässern und Grundwässern in Europa, USA und Asien | 3 |
| Abbildung 1.2 | Vergleichsschema zur Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung mit Oberflächenwasser sowie mit Kläranlagenablauf | 11 |
| Abbildung 2.1 | Aufbau der zwei Redox-Sandsäulen, hydraulische Aufenthaltszeit (HRT): 10 Tage | 17 |
| Abbildung 2.2 | Aufbau der drei Temperatur-Sandsäulen, hydraulische Aufenthaltszeit: 6 Tage | 18 |
| Abbildung 2.3 | Dissoziationsstufen von Sulfamethoxazol mit $pK_{s1} = 1,6$ und $pK_{s2} = 5,7$ nach Dantas et al. (2008b) | 23 |
| Abbildung 2.4 | Versuchsaufbau KAA-SMX + O ₃ | 24 |
| Abbildung 2.5 | Versuchsaufbau KAA + O ₃ + SAT, bei Antibiotika-Realkonzentrationen | 24 |
| Abbildung 2.6 | Versuchsaufbau KAA-SMX + O ₃ + SAT | 25 |
| Abbildung 2.7 | Einteilung der chromatographischen Gesamtfläche in die drei DOC-Teilfraktionen bei der LC-OCD-Analytik am Beispiel KAA Ruhleben | 29 |
| Abbildung 3.1 | Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP ($c_{\text{Antibiotika}} = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$) in Redoxsäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Umgebungstemperatur: $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ | 35 |
| Abbildung 3.2 | Entfernung der DOC-Fractionen (DOC = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in Redoxsäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Umgebungstemperatur: $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ | 37 |
| Abbildung 3.3 | LC-OCD-Diagramme als Beispiel für die Redoxsäulen ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) a) OC-Spuren vom 11.04.2007, gemessen mit 50S-Säule b) OC-Spuren vom 14.12.2007, gemessen mit 55S-Säule, DOC-Werte beruhen auf Integration des Bypass-Peaks | 38 |
| Abbildung 3.4 | Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in aeroben Temperatursäulen nach dotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = 3,5 \pm 1,5 \mu\text{g/L}$ (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Min - Max, Median); Werte vom 12/2006 - 02/2008 (n = 21), | 40 |
| Abbildung 3.5 | Entfernung von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in aeroben Temperatursäulen nach undotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = 230 - 590 \text{ ng/L}$ (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Min - Max, Median); Werte vom 04/2008 - 11/2008 (n = 10) außer ROX (n = 3) | 41 |
| Abbildung 3.6 | Zeitlicher Verlauf der Entfernung von SMX in den aeroben Temperatursäulen nach undotiertem Zulauf mit $c_{\text{Antibiotika}} = \sim 0,5 \mu\text{g/L}$; Werte vom 04/2008 - 11/2008 | 42 |

| | | |
|----------------|--|----|
| Abbildung 3.7 | Zulauf- (undotierter KAA Ruhleben) und Ablaufkonzentration der aeroben Temperatursäulen (03 – 11/2008) von a) ROX und b) SMZ (Konz. im KAA unterhalb der BG von 25 ng/L) | 44 |
| Abbildung 3.8 | Entfernung der DOC-Fractionen (DOC = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in aeroben Temperatursäulen (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Werte vom 03/2007 - 01/2008 (n = 19)..... | 46 |
| Abbildung 3.9 | LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) als Beispiel für die aeroben Temperatursäulen vom 14.12.2007, a) OC - Spur, b) UV-Spur | 46 |
| Abbildung 3.10 | a) Relative Durchschnittsentfernung (n = 2) nach 3 Stunden (mit Fehlerbalken) vom aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C und b) K_d des Sandes im Abbaueversuch nach 3 Stunden..... | 49 |
| Abbildung 3.11 | Relative Durchschnittsentfernung (n = 2) (a) nach 14 Tagen (b) nach 28 Tagen mit Fehlerbalken vom aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C; Schwarze Striche = Adsorptionskontrolle, TMP in 2 µg/L (n = 1) | 50 |
| Abbildung 3.12 | Tagesverlauf des gemessenen und berechnetem DOC von 3 Makroliden und 2 Sulfonamiden sowie TMP in aeroben Abbaueversuchen mit Sand ($c_0 = 5000 \mu\text{g/L}$) bei 20 °C | 52 |
| Abbildung 3.13 | LC-OCD-Diagramm (50S-Säule) vom Abbaueversuch mit Sand, a) OC-Spur, b) Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen nach Integration der jeweiligen Peaks [mg/L] sowie Entfernung [%] | 54 |
| Abbildung 3.14 | Ausgewähltes Zeitprofil des aeroben Abbaus von ROX, CLA, ERY-H ₂ O ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}$) in Kläranlagenablauf bei 20 °C (Dauer: 28 Tage, mit einer zusätzlichen Dotierung nach 31 Tagen), Belebtschlamm wurde als Inokulum verwendet | 57 |
| Abbildung 3.15 | Ausgewählte Zeitprofile des aeroben Abbaus von a) SMZ ($c_0 = 2, 100, 5000 \mu\text{g/L}$) und b) SMX ($c_0 = 2, 100, 5000 \mu\text{g/L}$) in Nährlösung (Dauer: 28 Tage) bei 20 °C, Belebtschlamm als Inokulum..... | 59 |
| Abbildung 3.16 | a) Zeitverlauf des gemessenen DOC von SMZ, SMX in Nährlösung; b) Zeitverlauf von SMX und detektierten Abbauprodukten von SMX ($c_0 = 12 \text{ mg/L}$) im Abbaueversuch mit Belebtschlamm bei 20 °C..... | 61 |
| Abbildung 3.17 | LC-OCD-Chromatogramme (50S-Säule) vom Abbaueversuch mit Belebtschlamm, a) OC-Spur, b) Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen nach Integration der jeweiligen Peaks [mg/L] sowie Entfernung [%] | 62 |
| Abbildung 3.18 | a) Zeitlicher Verlauf des anaeroben Abbaus von SMZ, SMX und TMP ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}$) b) Entfernungsraten nach 90 Tagen von SMZ, SMX und TMP ($c_0 = 100 \mu\text{g/L}, 1000 \mu\text{g/L}$) in Nährlösung bei 35 °C, anaerober Belebtschlamm wurde als Inokulum verwendet ($c_{\text{TS}} = 3,67 \text{ mg/L}$) | 64 |
| Abbildung 3.19 | Übersicht über die Grundwasseranreicherungs-Pilotanlage Shafdan mit 5 Beprobungspunkten..... | 66 |
| Abbildung 3.20 | Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage in Shafdan (Israel), durchgeführt im Zeitraum Juni 2007 bis Mai 2008, $BG_{\text{Makrolide}} = 50 \text{ ng/L}$, $BG_{\text{Sulfonamide+TMP}} = 25 \text{ ng/L}$ | 67 |

| | | |
|----------------|---|----|
| Abbildung 3.21 | Konzentration vom Gesamt-DOC und der DOC-Fractionen (DOC _{Bypass} = Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) in Shafdan, n = 4, BG = 0,1µg/L (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median) | 70 |
| Abbildung 3.22 | LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Shafdan: a) 1. Kampagne (07/2007) und b) 3. Kampagne (12/2007) mit Verdünnung des UF-Zulaufs (KAA) 60:40 mit Grundwasser (B _{Konv}) vor Ultrafiltration (UF)..... | 71 |
| Abbildung 4.1 | Ionenbildung während der direkten Reaktion von SMX (c ₀ = 100 mg/L) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5); a) SMX und Sulfat; b) Nitrat, Nitrit und org. Säuren..... | 77 |
| Abbildung 4.2 | DOC, SMX und organische Säurekonzentrationen als DOC während der direkten Reaktion von SMX (c ₀ = 100 mg/L) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5)..... | 78 |
| Abbildung 4.3 | Detektierte instabile (a) und stabile(b) Produkte nach Ozonung von SMX (c ₀ = 25,3 mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen, SMX-Molekül..... | 79 |
| Abbildung 4.4 | Detektierte Produkte nach Ozonung von a) SPY (c ₀ = 24,9 mg/L) und b) 3-A-5-MI (c ₀ = 9,80 mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 81 |
| Abbildung 4.5 | LC-TOF-MS ² -Spektren im positiven Modus [M+H] ⁺ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P126, b) P269..... | 82 |
| Abbildung 4.6 | LC-TOF-MS ² -Spektren im positiven Modus [M+H] ⁺ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P283, b) P295 und c) 311 | 83 |
| Abbildung 4.7 | LC-TOF-MS ² -Spektren im negativen Modus [M-H] ⁻ (Kollisionsenergie 12 eV) der SMX-Ozonungsprodukte a) P197, b) P226, c) P283 und d) P349 | 84 |
| Abbildung 4.8 | LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Ozonung mit SMX (c ₀ = 20 mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,5), a) OC-Spur, b) UV-Spur, c) ON-Spur (Godehardt, 2008) | 86 |
| Abbildung 4.9 | Vorschläge für Reaktionswege bei Ozonung von SMX in Reinstwasser; M in g/mol, Angabe als exakte Masse (monoisotopisch) | 90 |
| Abbildung 4.10 | Entfernung von SMX und Ozonungsprodukten im aeroben Abbauversuch (Ozondosis: 38,5 mg/L) – bei hoher Konzentration im mg/L-Bereich (n = 1) | 92 |
| Abbildung 4.11 | Konzentrationen von Makroliden, Sulfonamiden und TMP im KAA (n = 5), nach Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L, n = 5), nach aerober Sandsäule (n = 8) (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median); Werte vom 04/2008 - 07/2008, Umgebungstemperatur: 15 – 25 °C | 94 |
| Abbildung 4.12 | Entfernung von SMX und Ozonungsprodukten in der aeroben Sandsäule nach Vorozonung (KAA + O ₃ + SAT, Ozondosis: 12 mg/L) – bei SMX _{c₀-SMX} = 6 mg/L vor Ozonung (n = 4) | 95 |
| Abbildung 4.13 | Übersicht über Grundwasseranreicherungs-Demonstrationsanlage Gaobeidian mit 5 Beprobungspunkten | 99 |
| Abbildung 4.14 | Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage in Gaobeidian (China), durchgeführt im Zeitraum | |

| | | |
|----------------|---|-----|
| | Dezember 2006 bis Oktober 2007, $BG_{\text{Makrolide}} = 50 \text{ ng/L}$, $BG_{\text{Sulfonamide+TMP}} = 25 \text{ ng/L}$ | 101 |
| Abbildung 4.15 | Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen ($DOC_{\text{Bypass}} =$ Bypasspeak, BP = Biopolymere, HS = Huminstoffe, NmNs = Niedermolekulare Neutralstoffe) aller Kampagnen, $n = 4$, $BG = 0,1 \text{ mg/L}$ (Boxplots: Perzentil 25 - 75, Ausreißer, Median) | 103 |
| Abbildung 4.16 | LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) von Proben aus Gaobeidian der dritten Kampagne (10/2007) a) OC-Spur, b) UV-Spur | 104 |
| Abbildung 9.1 | Beispielchromatogramm mit Makroliden gemessen mit HPLC-ESI-MS/MS | 136 |
| Abbildung 9.2 | Beispielchromatogramm mit Sulfonamiden und TMP gemessen mit HPLC-ESI-MS/MS | 137 |
| Abbildung 9.3 | Fließschema des LC-OCD-Systems nach Haberkamp (2008) | 138 |
| Abbildung 9.4 | Schema der Ozonanlage aus Godehardt (2008) | 139 |
| Abbildung 9.5 | Nitratwerte der Redox-Säulen (a) und der aeroben Temperatursäulen (b) während des Säulenbetriebes mit Kläranlagenablauf | 142 |
| Abbildung 9.6 | LC-OCD-Diagramm (55S-Säule) der OC-Spur vom Abbauversuch mit Sand (Dotierung 5 mg Antibiotika)..... | 150 |
| Abbildung 9.7 | Detektiertes Sulfat nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser (gepuffert, $\text{pH} = 7,8$), Ergebnisse aus ESI- MS-Messungen | 159 |
| Abbildung 9.8 | Detektierte Produkte nach Ozonung von a) Sulfanilsäure ($c_0 = 17,3 \text{ mg/L}$) und b) Sulfanilamid ($c_0 = 17,2 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser (gepuffert, $\text{pH} 7,8$), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 159 |
| Abbildung 9.9 | TIC-Chromatogramme der MS-Scans im positiven und negativen Modus, des UV-Scans in ELGA | 160 |
| Abbildung 9.10 | TIC-Chromatogramme der detektierten Ozonungsprodukte im positiven Modus in ELGA..... | 161 |
| Abbildung 9.11 | TIC-Chromatogramme der detektierten Ozonungsprodukte im negativen Modus in ELGA | 162 |
| Abbildung 9.12 | LC-OCD-Diagramme mit OC-, UV-, und ON-Spur p-Nitrophenol in Reinstwasser ($c_0 = 15,4 \text{ mg/L}$) | 163 |
| Abbildung 9.13 | Nitratwerte der aeroben Säule während des Betriebes mit ozonierten Zulauf..... | 163 |
| Abbildung 9.14 | Zulauf- (ozonierter KAA KA Ruhleben) und Ablaufkonzentration der aeroben Temperatursäule (04-07/2008) von SMZ (Konz. im KAA unterhalb der BG von 25 ng/L), Umgebungstemperatur: 15 – 25 °C | 166 |
| Abbildung 9.15 | LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) als Beispiel für KAA + O3 + aerobe Säule vom 28.05.2008, a) OC - Spur, b) UV-Spur..... | 166 |

8 Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabelle 1.1 | Arzneimittelfunde in der aquatischen Umwelt beispielhaft aufgelistet anhand von Arzneimittelgruppe und bekanntesten Vertretern..... | 2 |
| Tabelle 1.2 | Max. in der aquatischen Umwelt detektierte Antibiotikakonzentrationen [$\mu\text{g/L}$] der bekanntesten Vertreter anderer Antibiotikagruppen | 4 |
| Tabelle 1.3 | Strukturformeln sowie Molekulargewicht der untersuchten Makrolide (McArdell et al., 2003; SciFinder, 2006) | 5 |
| Tabelle 1.4 | Strukturformeln sowie Molekulargewicht der untersuchten Sulfonamide und Trimethoprim..... | 6 |
| Tabelle 1.5 | Log K_{ow} , K_d - und K_{oc} -Werte für Boden und Belebtschlamm aus der Literatur für die untersuchten Antibiotika | 8 |
| Tabelle 2.1 | Physikalische und chemische Parameter vom verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin)..... | 19 |
| Tabelle 2.2 | Übersicht über die Testsubstanzen zur Identifizierung von Ozonungsprodukten..... | 22 |
| Tabelle 2.3 | Bestimmungsgrenzen (BG) der untersuchten Antibiotika mit Festphasenextraktion und die ermittelte Wiederfindungsrate (WFR) über das Gesamtverfahren als Mittelwerte aus jeweiligen Probenanalysen (n = 11)..... | 27 |
| Tabelle 3.1 | Nitratstickstoff-Konzentrationen vom Zu- und Ablauf der Redoxsäulen ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) und der aeroben Temperatursäulen sowie Entfernung..... | 33 |
| Tabelle 3.2 | Mittlere DOC-Konzentrationen von Zu- und Ablauf der Redoxsäulen ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie Entfernung, DOC-Werte beruhen auf High-TOC-Messung | 37 |
| Tabelle 3.3 | Median-Konzentrationen der Antibiotika CLA und SMX im Ablauf der Temperatursäulen nach Dotierung (dot.) und ohne Dotierung (undot.) des Zulaufs im Vergleich..... | 42 |
| Tabelle 3.4 | Mittlere DOC-Konzentrationen von Zu- und Ablauf der aeroben Temperatursäulen sowie Entfernung, DOC-Werte beruhen auf High-TOC-Messung..... | 45 |
| Tabelle 3.5 | DOC-Konzentrationen von Beginn und Ende sowie Entfernung im Abbauversuch mit Säulensand als Inokulum in Kläranlagenablauf bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zur aeroben Redoxsäule..... | 53 |
| Tabelle 3.6 | Aerober Abbau von Makroliden in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) nach 28 Tagen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40 \text{ mg/L}$) als Inokulum | 56 |
| Tabelle 3.7 | Aerober Abbau von Sulfonamiden und TMP in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) nach 28 Tagen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40 \text{ mg/L}$) als Inokulum..... | 58 |
| Tabelle 3.8 | SMX Konzentration in Zu- und Ablauf von Kläranlagen mit Angabe der hydraulischen Retentionszeit [h] | 60 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabelle 3.9 | DOC-Konzentrationen von Beginn und Ende sowie Entfernung im Abbauersuch mit Belebtschlamm als Inokulum in Kläranlagenablauf bei 20 °C..... | 62 |
| Tabelle 3.10 | Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen von der Pilotanlage mit SAT in Shafdan (Israel), durchgeführt im Zeitraum Juni 2007 bis Mai 2008 | 69 |
| Tabelle 3.11 | Bewertete Zusammenfassung der Entfernungsmechanismen der untersuchten Antibiotika jeweils bei 2 µg/L (o = 0 - 25 %, + = 26 - 50 %, ++ = 51 - 75 %,+++ = 76 - 100 %); ⁽¹⁾ nur auf den Sandsäulenversuch bezogen..... | 73 |
| Tabelle 3.12 | Vergleich der Durchschnittsentfernungen in aerober Sandsäule, in der Pilotanlage in Shafdan sowie vom Abbauersuch mit Sand [%]..... | 74 |
| Tabelle 4.1 | Überblick über die zehn Ozonungsprodukte von SMX mit chromatographischen und massenspektrometrischen Parametern | 80 |
| Tabelle 4.2 | DOC in mg/L aus Integration der LC-OCD-Fractionen in Abbildung 4.8a..... | 87 |
| Tabelle 4.3 | MRM-Methode mit MS/MS-Parametern für SMX-Ozonungsprodukte..... | 91 |
| Tabelle 4.4 | Mittlere Konzentrationen von Makroliden, Sulfonamiden und TMP im KAA, nach der Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Sandsäule..... | 93 |
| Tabelle 4.5 | Ergebnisse Laborversuch KAA + O ₃ + SAT (Ozondosis: 12 mg/L) – bei Realkonzentrationen | 96 |
| Tabelle 4.6 | DOC-Konzentrationen des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung, beruhend auf HighTOC-Messungen..... | 97 |
| Tabelle 4.7 | Konzentrationen der DOC-Fractionen [mg/L] aus LC-OCD-Messungen des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung..... | 98 |
| Tabelle 4.8 | Integrierte UV-Flächen des Bypasspeaks aus LC-OCD-Messungen [AU] des Zulaufs KAA (Ruhleben), nach der Ozonung (Ozondosis: 12 mg/L), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule ohne Vorozonung | 98 |
| Tabelle 4.9 | Mittelwerte mit Standardabweichung von 4 Messkampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China), durchgeführt im Zeitraum Dezember 2006 bis Oktober 2007..... | 102 |
| Tabelle 4.10 | Vergleich der Durchschnittsentfernungen in aerober Sandsäule ohne und mit Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L) sowie mit der Pilotanlage in Gaobeidian | 105 |
| Tabelle 9.1 | Liste der verwendeten Standards und Chemikalien | 134 |
| Tabelle 9.2 | Tabellarischer Ablauf der Probenvorbereitung mit Extraktion der Antibiotika an der AutoTrace SPE Workstation (Zymark, MA USA)..... | 134 |
| Tabelle 9.3 | Verwendetes HPLC-System mit Einstellungen..... | 135 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabelle 9.4 | Gradientenprogramm..... | 135 |
| Tabelle 9.5 | Einstellungen des Quadrupol-TOF-Massenspektrometers..... | 136 |
| Tabelle 9.6 | MS/MS-Parameter, Retentionszeit für alle Analyten und interne Standards..... | 136 |
| Tabelle 9.7 | Verwendetes Nano-chip HPLC-System mit Einstellungen..... | 137 |
| Tabelle 9.8 | Einstellungen des verwendeten Q-TOF- Massenspektrometers..... | 137 |
| Tabelle 9.9 | API-TOF-Referenzmassen..... | 138 |
| Tabelle 9.10 | Eluent und Säurelösung des LC-OCD-Systems (jeweils auf Basis von Reinstwasser)..... | 138 |
| Tabelle 9.11 | Technische Daten Ozonanlage..... | 140 |
| Tabelle 9.12 | Konzentrationen der Antibiotika im verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin) [ng/L]..... | 141 |
| Tabelle 9.13 | DOC-Konzentrationen und physikalische Parameter vom verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin)..... | 141 |
| Tabelle 9.14 | Konzentrationen der Säulenabläufe nach Dotierung aller gemessenen Antibiotika [ng/L]..... | 143 |
| Tabelle 9.15 | Konzentrationen der Säulenabläufe ohne Dotierung aller gemessenen Antibiotika [ng/L]..... | 146 |
| Tabelle 9.16 | DOC-Konzentrationen der Säulenabläufe aus HighTOC-Messungen [mg/L]..... | 147 |
| Tabelle 9.17 | Konzentrationen der DOC-Fraktionen der Säulenabläufe aus LC-OCD-Messungen [mg/L]..... | 148 |
| Tabelle 9.18 | K_d - und K_{oc} -Werte des Sandes (Einwaage = 200 g, $V = 1$ L) im Abbauersuch nach drei Stunden..... | 150 |
| Tabelle 9.19 | Beladungen der Antibiotika auf dem Sand im aeroben Abbauersuch mit Sand als Inokulum in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C..... | 150 |
| Tabelle 9.20 | Gemittelte Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$] ($n = 2$) nach 3h, nach 14 Tagen und nach 28 Tagen vom aeroben Abbauersuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C; TMP in 2 $\mu\text{g/L}$ ($n = 1$)..... | 151 |
| Tabelle 9.21 | DOC-Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$], aus HighTOC-Messungen und Berechnung auf Grundlage der Antibiotikakonzentrationen aus LC-MS/MS-Messungen nach 3h, nach 14 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben Abbauersuch mit Sand als Inokulum in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C..... | 152 |
| Tabelle 9.22 | Konzentrationen der Makrolide [$\mu\text{g/L}$] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 13 Tagen, 21 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben Abbauersuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C..... | 152 |
| Tabelle 9.23 | Konzentrationen der Sulfonamide und TMP [$\mu\text{g/L}$] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 13 Tagen, 21 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben | |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | Abbauversuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C | 153 |
| Tabelle 9.24 | Beladungen der Antibiotika auf dem Belebtschlamm im aeroben Abbauversuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C | 154 |
| Tabelle 9.25 | Konzentrationen der Sulfonamide als DOC [mg/L] und Konzentrationen der SMX-Abbauprodukte [FE] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 12 Tagen, 15 Tagen, 19 Tagen 26 Tagen und nach 33 Tagen im aeroben Abbauversuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung bei 20 °C | 154 |
| Tabelle 9.26 | Konzentrationen der Sulfonamide und TMP [$\mu\text{g/L}$] nach 7 bis 90 Tagen im anaeroben Abbauversuch mit anaerobem Belebtschlamm ($c_{TS} = 3,67\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung bei 35 °C..... | 154 |
| Tabelle 9.27 | Ergebnisse der Luftdruckmessungen in den anaeroben Ansätzen zur Kontrolle der Gasproduktion..... | 154 |
| Tabelle 9.28 | Antibiotika- und DOC-Konzentrationen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Shafdan (Israel) | 155 |
| Tabelle 9.29 | Konzentrationen der DOC-Fraktionen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Shafdan (Israel) aus LC-OCD-Messungen [mg/L]..... | 156 |
| Tabelle 9.30 | Ionenbildung während direkter Ozonung von SMX ($c_0 = 100\text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5) | 157 |
| Tabelle 9.31 | DOC-Konzentration während direkter Ozonung von SMX ($c_0 = 100\text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5)..... | 157 |
| Tabelle 9.32 | Integrierte Flächen [FE] der instabilen Produkte nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3\text{ mg/L}$) in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 157 |
| Tabelle 9.33 | Integrierte Flächen [FE] der stabilen Produkte nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3\text{ mg/L}$) in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 157 |
| Tabelle 9.34 | Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von SPY ($c_0 = 24,9\text{ mg/L}$) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 158 |
| Tabelle 9.35 | Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von 3-A-5-MI ($c_0 = 9,8\text{ mg/L}$) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 158 |
| Tabelle 9.36 | Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von Sulfanilsäure ($c_0 = 17,3\text{ mg/L}$) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 158 |
| Tabelle 9.37 | Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von Sulfanilamid ($c_0 = 17,2\text{ mg/L}$) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen | 158 |
| Tabelle 9.38 | Genauere Massen der SMX-Ozonungsprodukte aus LC-Q-TOF-MS ² -Analysen, mit Summenformel und Fehler, es wurden nur Produkt-Ionen berücksichtigt, deren Score über 90 liegt | 162 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tabelle 9.39 | Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte [FE] nach Ozonung von 6 und 12 mg/L SMX in KAA nach Adsorption, nach 5 Tagen, 12 Tagen, 20 Tagen und nach 26 Tagen vom aeroben Abbauversuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum bei 20 °C | 164 |
| Tabelle 9.40 | Konzentrationen der Antibiotika im verwendeten KAA (KA Ruhleben, Berlin), nach Ozonung (KAA+O ₃ , Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule; Zeitraum 02-04/2008 war Adaptionphase an ozonierten Zulauf | 164 |
| Tabelle 9.41 | Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte bei hoher SMX-Konzentration [$\mu\text{g/L}$, FE] nach Ozonung (KAA+O ₃ , Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule..... | 167 |
| Tabelle 9.42 | Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte bei Realkonzentration [ng/L , FE] nach Ozonung (KAA+O ₃ , Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule..... | 167 |
| Tabelle 9.43 | Konzentrationen der einzelnen DOC-Fraktionen im verwendeten KAA (KA Ruhleben, Berlin), nach Ozonung (KAA+O ₃ , Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule..... | 168 |
| Tabelle 9.44 | Integrierte UV-Flächen des Bypasspeaks aus LC-OCD-Messungen [AU] des Zulaufs KAA (Ruhleben), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule mit Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L),..... | 168 |
| Tabelle 9.45 | Antibiotika- und DOC-Konzentrationen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China)..... | 169 |
| Tabelle 9.46 | Konzentrationen der DOC-Fraktionen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China) aus LC-OCD-Messungen [mg/L] | 170 |

9 Anhang

9.1 Materialien und Geräte

Tabelle 9.1 Liste der verwendeten Standards und Chemikalien

| Standards | Reinheit | Bezugsquelle |
|-----------------------------------|----------|---|
| Roxithromycin (ROX) | 98 % | SIGMA und Dr. Ehrenstorfer GmbH |
| Clarithromycin (CLA) | 98 % | Dr. Ehrenstorfer GmbH |
| Erythromycin (ERY) | 98 % | Fluka |
| Sulfamethazin (SMZ) | 99,5 % | Dr. Ehrenstorfer GmbH |
| Sulfamethoxazol (SMX) | 99 % | SIGMA |
| Trimethoprim (TMP) | 99,5 % | Fluka |
| Clarithromycin-d3 (CLA-d3) | 98 % | Toronto Research Chemicals Inc., Canada |
| Sulfamethazine-N4-acetyl (SMZ-Ac) | 98 % | Dr. Ehrenstorfer GmbH |
| Sulfamethoxazol-d4 (SMX-d4) | 98 % | Toronto Research Chemicals Inc., Canada |

Lösungsmittel (Acetonitril, Ethanol, Heptan, Methanol) und andere Chemikalien für die Analytik (Ammoniumacetat, Ameisensäure) und für die Versuche (Anilin, Quecksilberchlorid) wurden von höchstmöglicher kommerziell erhältlicher Reinheit bezogen.

9.2 Probenaufbereitung

Tabelle 9.2 Tabellarischer Ablauf der Probenvorbereitung mit Extraktion der Antibiotika an der AutoTrace SPE Workstation (Zymark, MA USA)

| Einzelschritte | | |
|----------------------|----|--|
| Probenvorbereitung | - | Filtration 0,45 µm |
| | - | Zugabe von 1 mL MeOH pro 100 mL Probe |
| | - | pH-Wert Einstellung auf ~7,5 mit KOH oder H ₂ SO ₄ |
| Festphasenextraktion | - | mit 6 mL OASIS HLB® (Hydrophilic-Lipophilic Balance) Kartuschen von Waters e |
| | - | Konditionierung der Festphase mit |
| | a. | 2 mL Heptan |
| | b. | 2 mL Aceton |
| | c. | 6 mL MeOH |
| | d. | 8 mL Tafelwasser ohne Gas (pH 7) |
| | - | Durchsaugen der Proben durch die Kartusche (5 mL/min) |
| | - | Waschen der Probengläser und Kartusche mit 5 mL ELGA |
| | - | Trocknung der Kartusche unter Stickstoffstrom für 30 Min |

| Einzelschritte | | |
|-----------------------|---|---|
| Elution | - | Elution der Kartusche mit a. 2 mL Heptan b. 2 mL Aceton c. 6 mL MeOH |
| Aufkonzentrierung | - | Einengung der Probe im Stickstoffstrom (Badtemp. 55 °C) bis fast zur Trocknung - Aufnahme des Rückstandes und Auffüllung mit Phosphatpuffer (20 mmol KH ₂ PO ₄ -Lösung mit 20 mmol Na ₂ HPO ₄ auf pH 7 eingestellt) auf 500 µL |
| Messung | - | mit LC-ESI(+) |

9.3 Chromatographie und Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS)

Tabelle 9.3 Verwendetes HPLC-System mit Einstellungen

| | |
|------------------|---|
| LC-System | HP 1100 System der Firma AGILENT (Waldbronn, Deutschland), bestehend aus Vakuumentgaser, binären Hochdruck-Gradientenpumpe, automatischen Probengeber, thermostatisierten Säulenofen, Diodenarraydetektor |
| LC-Säule | BETASIL Phenyl-Hexyl, 150x3 mm, Partikelgröße: 5 µm (Thermo Electron Corporation) |
| Vorsäule | Gleicher Typ wie LC-Säule |
| Eluenten | Eluent A: Reinstwasser, 2,5 mmol Ammoniumacetat, pH 6 mit Ameisensäure Eluent B: MeOH, 2,5 mmol Ammoniumacetat, Ameisensäure |
| Flussrate | 0,4 mL/Min |
| Säulentemperatur | 25 °C |

Tabelle 9.4 Gradientenprogramm

| Zeit [Min] | Eluent A [%] | Eluent B [%] |
|------------|--------------|--------------|
| 0 | 100 | 0 |
| 5 | 95 | 5 |
| 10 | 90 | 10 |
| 20 | 58 | 42 |
| 34 | 20 | 80 |
| 37 | 100 | 0 |
| 45 | 100 | 0 |

Tabelle 9.5 Einstellungen des Quadrupol-TOF-Massenspektrometers

| | |
|---------------------------|--|
| Tandem-Massenspektrometer | Quattro LC Quadrupol (Micromass, Manchester, U.K.) |
| Ionisation | Z-Spray-Interface, positiver Modus (ESI+) |
| Quantifizierung | Multiple Reaction monitoring (MRM) |
| Trockengas | Stickstoff, Fluss: 800 L/h |
| Nebulizergas | Stickstoff, Fluss: 90 L/h |
| Kollisionsgas | Argon |
| Temperatur in der Quelle | 120 °C |
| Desolvationstemperatur | 220 °C |
| Kapillarspannung | 3,6 kV |

Tabelle 9.6 MS/MS-Parameter, Retentionszeit für alle Analyten und interne Standards

| Analyt | Ausgangs-Ion (M+H) ⁺ | Cone Spannung [V] | Produkt-Ionen | Kollisionsenergie [eV] | Retentionszeit [Min] |
|----------------------|---------------------------------|-------------------|---------------|------------------------|----------------------|
| ROX | 837,5 | 35 | 158,1 / 679,4 | 25 | 37,7 |
| CLA | 749,4 | 35 | 157,8 / 591,3 | 20 | 36,3 |
| ERY-H ₂ O | 716,5 | 30 | 158,2 / 558,2 | 20 | 35,8 |
| SMZ | 278,9 | 35 | 185,5 / 124,0 | 16 | 23,9 |
| SMX | 253,9 | 30 | 155,9 / 108,0 | 20 | 23,3 |
| TMP | 291,0 | 35 | 122,9 / 230,0 | 24 | 25,7 |
| CLA-d3 | 752,4 | 35 | 160,9 / 592,5 | 20 | 36,3 |
| SMX-d4 | 258,3 | 30 | 160,0 / 112,1 | 20 | 22,8 |
| SMZ-Ac | 321,0 | 35 | 185,5 / 124,4 | 23 | 23,4 |

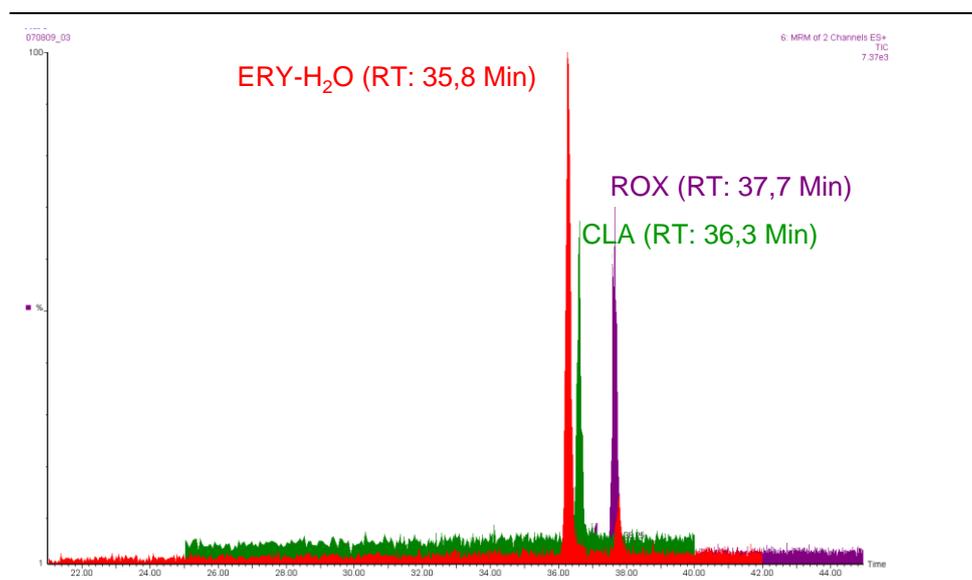


Abbildung 9.1 Beispielchromatogramm mit Makroliden gemessen mit HPLC-ESI-MS/MS

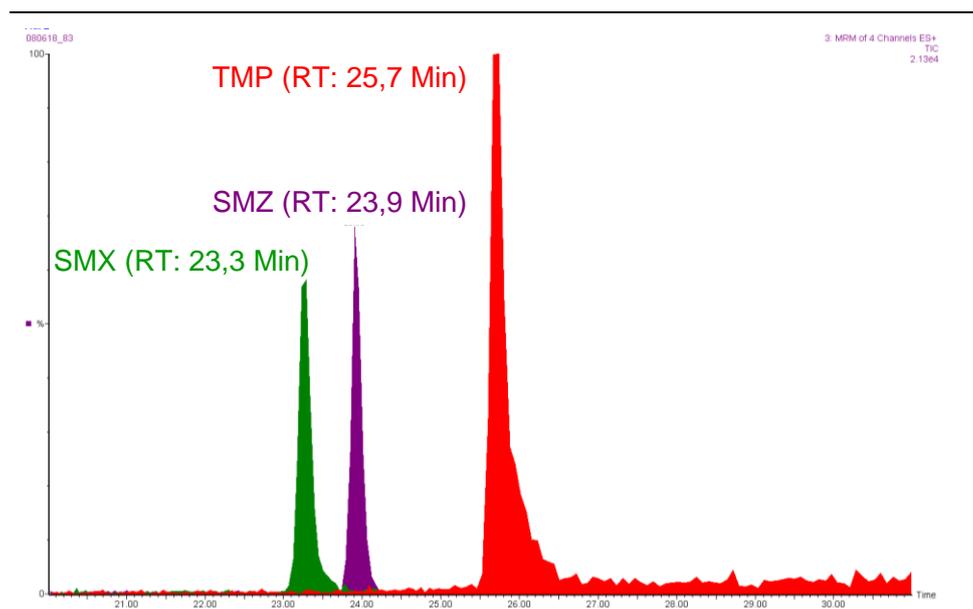


Abbildung 9.2 Beispielchromatogramm mit Sulfonamiden und TMP gemessen mit HPLC-ESI-MS/MS

9.4 Nano-chip HPLC-Q-TOF

Tabelle 9.7 Verwendetes Nano-chip HPLC-System mit Einstellungen

| | |
|------------------|--|
| LC-System | 1200 Series nano-HPLC (Agilent, Waldbronn, Deutschland) bestehend aus folgenden Einheiten: Degasser G1322A, Bin Pump G1312A, ALS(Autosampler) G1313A, ColCom (Säulenofen) G1316A, DAD G1315B |
| Nano-Chip | 40 nL Anreicherung und 160 nL analytische Säule (75 x 50 µm, 43 mm Länge) |
| Stationäre Phase | Zorbax 80SB-C18 (5 µm) |
| Eluenten | Eluent A:) Reinstwasser, Ameisensäure 0,1 % (v/v) Eluent B: Acetonitril mit 5 % (v/v) Reinstwasser, Ameisensäure 0,1 % (v/v) |
| Flussrate | 0,4 µL/min |

Tabelle 9.8 Einstellungen des verwendeten Q-TOF- Massenspektrometers

| | |
|--|---|
| Quadrupole-Time-of-flight Massenspektrometer | 6520 Q-TOF (Agilent, Waldbronn, Deutschland) |
| Ionisation | Elektronensprayionisation (ESI) im positiven Modus |
| Analyse | Agilent MassHunter Qualitative Analysis software (Version B.02.00, build 2.0.192.0) |
| Trockengas | Stickstoff, Fluss: 300 L/h |
| Trocknungstemperatur | 320 °C |
| Kapillarspannung | ~ 1850 V |
| Fragmentationsspannung | 200 V |
| Skimmer-Spannung | 65 V |
| Scan-Bereich | m/z 50–1000 |

Tabelle 9.9 API-TOF-Referenzmassen

| Referenzen | Positiv-Ion (m/z) | Negativ-Ion (m/z) | Molekülformel |
|-------------------------|-------------------|-------------------|--|
| Purine | 121,050873 | 119,036320 | C ₅ H ₅ N ₄ / C ₅ H ₃ N ₄ |
| HP-0921 | 922,009798 | - | C ₁₈ H ₁₉ O ₆ N ₃ P ₃ F ₂₄ |
| HP-0921 (Acetat-Addukt) | - | 980,016375 | C ₂₀ H ₂₁ O ₈ N ₃ P ₃ F ₂₄ |

9.5 LC-OCD

Der schematische Aufbau des verwendeten LC-OCD-System des Herstellers DOC-Labor Dr. Huber ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Bei der Messungen wurden die SEC-Trennsäulen HW-55S und HW-50S (ALLTECH-GROM GmbH, Rottenburg-Hailfingen) verwendet.

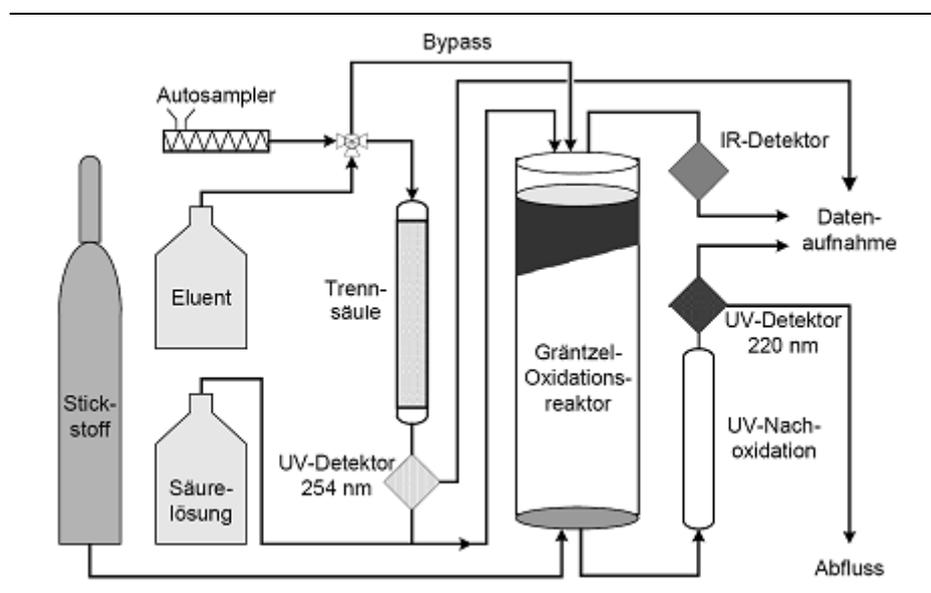


Abbildung 9.3 Fließschema des LC-OCD-Systems nach Haberkamp (2008)

Tabelle 9.10 Eluent und Säurelösung des LC-OCD-Systems (jeweils auf Basis von Reinstwasser)

| | Eluent | Säurelösung |
|-----------------|--|---------------------------|
| Zusammensetzung | - 8,4 mmol/L Dinatriumhydrogenphosphat -Dihydrat (Na ₂ HPO ₄ ·2 H ₂ O) - 18,4 mmol/L Kaliumdihydrogenphosphat (KH ₂ PO ₄) | - 60 mmol/L Phosphorsäure |
| pH | 6,6 | 1,8 |
| Volumenstrom | 1,0 mL/Min | 0,5 mL/Min |

9.6 Ozonanlage

Alle Ozonierungsversuche dieser Arbeit wurden an der in Abbildung 9.4 dargestellten Ozonversuchsanlage durchgeführt.

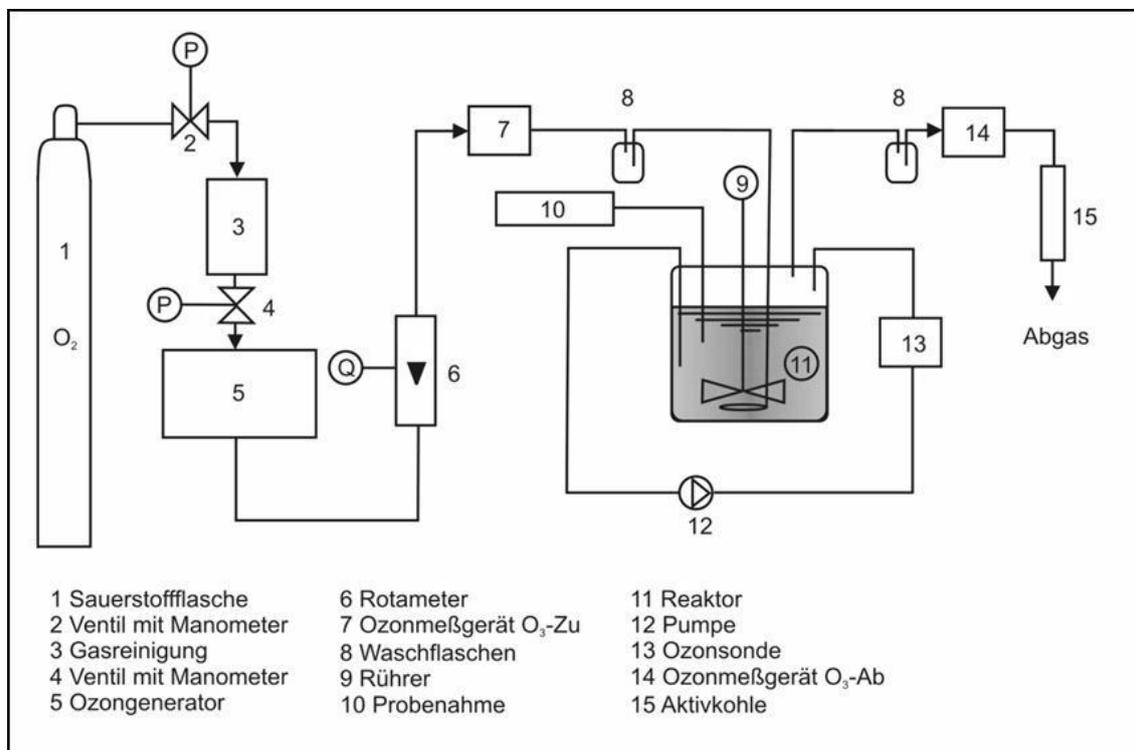


Abbildung 9.4 Schema der Ozonanlage aus Godehardt (2008)

Aus dem technischen Sauerstoff (1) wurde das Ozon hergestellt, nachdem der Sauerstoff im Gasreinigungsschritt (3) konditioniert wurde. Nach Trocknung über Silicagel, Reinigung durch Aktivkohleadsorption und Mikrofiltration (Porenweite 3-7 μm) wird im Ozongenerator (5, Firma Sorbios, Modell GSG 1.2) ein Teil des Sauerstoffs durch stille elektronische Entladung in Ozon umgewandelt. Für die Versuche wurde ein Gasvolumenstrom von 35 L/h und eine Zugasozonkonzentration von 20 mg/L an den Ventilen (2,4) und am Rotameter (6) eingestellt. Ein Glasbehälter dient als Reaktor (11) in dem bis zu 2 Liter Wasser ozoniert werden können. Das Ozon wurde über einen perforierten Stahlring in den Reaktor (11) eingetragen, in dem ein direkt über dem Stahlring installierter Scheibenrührer (9, Rührgeschwindigkeit: 500 U/min) für die Einmischung des Ozons in das Wasser sorgte. Über eine zusätzliche Pumpe (12) wird Wasser aus dem Reaktor im Kreislauf über eine Ozonsonde (13) (Orbisphere Laboratories) gepumpt, um eventuell gelöstes Ozon zu erfassen. Die Ozonkonzentrationen im Zu- und Abgas des Reaktors werden durch zwei Ozonmeßgeräte (7,14) der Firma BMT über UV-Absorption bei 253,7 nm bestimmt. Zwischen Reaktor und Sonde ist jeweils eine Waschflasche (8) eingebaut, zum Schutz der Sonden vor Feuchtigkeit. Die Restozonentfernung aus dem Abgas erfolgt durch einen Aktivkohlefilter (15).

Tabelle 9.11 Technische Daten Ozonanlage

| Komponente | Hersteller | Anmerkungen |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| Ozongenerator | Sorbios Modell GSG 1.2 | Maximal erreichbare Ozongas- konzentration: 50 mg O ₃ /L |
| Ozonzugasmessgerät | Ozone Analyzer BMT 961 TPC | Photometrische Messung bei 253,7 nm |
| Ozonabgasmessgerät | Ozone Analyzer BMT 964 | Photometrische Messung bei 253,7 nm |
| Ozonsonde für die Flüssigphase | Orbisphere Laboratories | |
| Durchflussmessgerät | Rota Yokagama Rotameter LPVC.01 | |
| Reaktor | Doppelwandiger Glasbehälter | Durchmesser: 15 cm Volumen (leer): 3 Liter |

9.7 Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 3

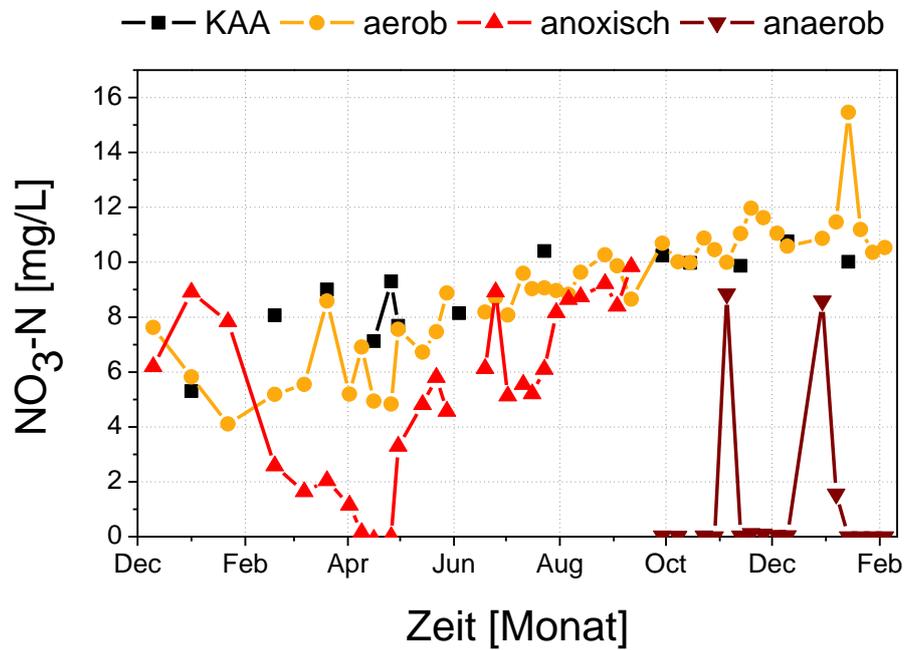
Tabelle 9.12 Konzentrationen der Antibiotika im verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin) [ng/L]

| Probenahme | ROX [ng/L] | CLA [ng/L] | ERY-H ₂ O [ng/L] | SMZ [ng/L] | SMX [ng/L] | TMP [ng/L] |
|---------------|---------------|---------------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 29.03.2007 | 468 | 330 | 669 | < BG | 152 | 141 |
| 20.07.2007 | 192 | 122 | 301 | < BG | 202 | - |
| 27.02.2008 | 477 | 611 | - | < BG | 452 | 276 |
| 07.05.2008 | 290 | 283 | 370 | < BG | 838 | 535 |
| 10.06.2008 | 308 | 158 | 263 | < BG | 508 | 138 |
| 25.06.2008 | 480 | 231 | 259 | < BG | 763 | 180 |
| 08.07.2008 | 554 | 408 | 436 | < BG | 1114 | 210 |
| 27.08.2008 | 191 | 151 | 270 | < BG | 834 | 182 |
| 29.09.2008 | | 176 | 85 | < BG | 453 | 81 |
| 05.11.2008 | 602 | 431 | 319 | < BG | - | 344 |
| <i>MW</i> | 396 | 290 | 330 | < BG | 590 | 232 |
| <i>Median</i> | 468 | 257 | 301 | < BG | 505 | 182 |

Tabelle 9.13 DOC-Konzentrationen und physikalische Parameter vom verwendeten Kläranlagenablauf (KA Ruhleben, Berlin)

| Probenahme | DOC [mg/L] | pH | Trübung [mg/L] | Leitfähigkeit [μ S/cm] |
|---------------|------------|------|----------------|-----------------------------|
| 01.12.2006 | 9,9 | - | 8 | - |
| 10.01.2007 | 9,5 | - | 4 | - |
| 19.02.2007 | 13,4 | 6,96 | 5 | 1222 |
| 29.03.2007 | 11,9 | 7,07 | 7 | 1342 |
| 04.05.2007 | 11,6 | 7,18 | 6 | 1347 |
| 14.06.2007 | 13,2 | 7,22 | 5 | 1263 |
| 26.07.2007 | 12,5 | 7,16 | 6 | 1205 |
| 24.08.2007 | - | 6,91 | 10 | 1056 |
| 27.09.2007 | 11,9 | 7,19 | 9 | 1330 |
| 24.10.2007 | 11,9 | 7,80 | 8 | 1323 |
| 20.11.2007 | 12,5 | 7,26 | 6 | 1397 |
| 19.12.2007 | 14,5 | 7,25 | 12 | 1353 |
| 24.01.2008 | - | 7,32 | 6 | 1108 |
| 20.02.2008 | 13,2 | 7,56 | 9 | 1383 |
| 18.03.2008 | 11,3 | 7,55 | 9 | 1129 |
| 24.04.2008 | 13,2 | - | 3 | - |
| 22.05.2008 | 13,0 | 7,55 | 10 | 1300 |
| 17.06.2008 | 12,6 | 7,35 | 5 | 1200 |
| 16.07.2008 | 11,1 | 8,1 | 5 | 1400 |
| 13.08.2008 | - | 8,36 | 4 | 1400 |
| 30.09.2008 | 10,2 | 7,04 | 9 | 1400 |
| 28.10.2008 | 10,3 | 6,87 | 14 | 980 |
| <i>MW</i> | 12,0 | 7,35 | 7,27 | 1270 |
| <i>Median</i> | 11,9 | 7,25 | 6,5 | 1323 |

a)



b)

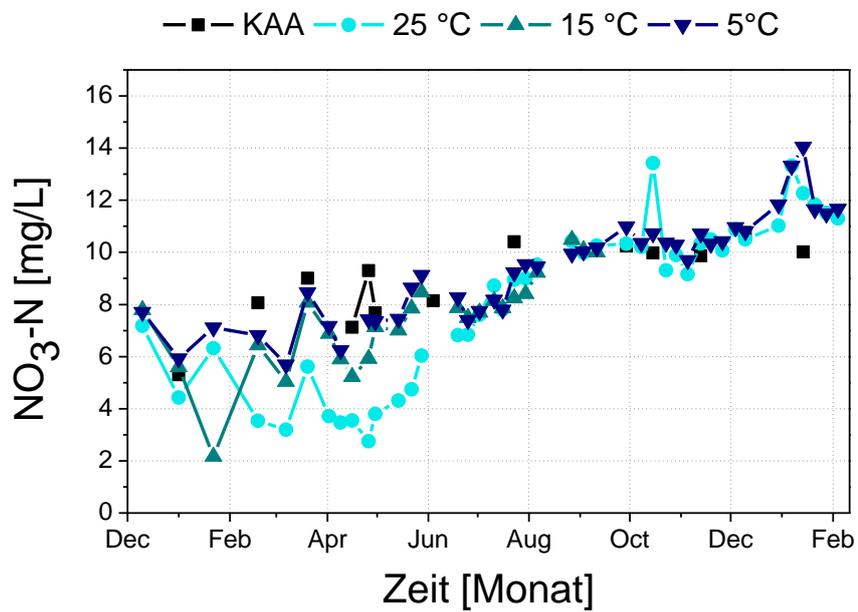


Abbildung 9.5 Nitratwerte der Redox-Säulen (a) und der aeroben Temperatursäulen (b) während des Säulenbetriebes mit Kläranlagenablauf

Tabelle 9.14 Konzentrationen der Säulenabläufe nach Dotierung aller gemessenen Antibiotika [ng/L]

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|-------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| ROX [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | 371 | < BG | - | 278 | 157 | 497 |
| 31.01.2007 | 325 | 163 | - | 347 | 506 | < BG |
| 19.02.2007 | 506 | 1684 | - | 465 | 308 | 477 |
| 29.03.2007 | 343 | 377 | - | 763 | 859 | 641 |
| 18.04.2007 | 1038 | 1590 | - | 319 | < BG | 234 |
| 04.05.2007 | 1255 | 1575 | - | 236 | 814 | 560 |
| 23.05.2007 | 1149 | 849 | - | 1196 | 479 | 493 |
| 06.06.2007 | 958 | 815 | - | 831 | 405 | 438 |
| 04.07.2007 | 285 | 492 | - | 1760 | 454 | 608 |
| 20.07.2007 | 214 | 510 | - | 667 | 121 | 707 |
| 01.08.2007 | 229 | 412 | - | 487 | 91 | 347 |
| 15.08.2007 | 181 | 398 | - | 553 | 63 | 249 |
| 20.09.2007 | 346 | < BG | - | 642 | < BG | 277 |
| 24.10.2007 | 359 | - | 1966 | < BG | 337 | 373 |
| 01.11.2007 | 130 | - | 4695 | 1991 | 414 | 689 |
| 14.11.2007 | 188 | - | 1081 | 899 | 312 | 801 |
| 28.11.2007 | 318 | - | 149 | 985 | 398 | 664 |
| 19.12.2007 | 122 | - | 2228 | 1553 | 581 | 1004 |
| 09.01.2008 | 310 | - | 192 | 411 | 142 | 80 |
| 23.01.2008 | 588 | - | 2003 | 732 | 221 | 264 |
| 06.02.2008 | 371 | - | - | 547 | 169 | 769 |
| <i>MW</i> | 461 | 740 | 1759 | 748 | 328 | 486 |
| <i>MEDIAN</i> | 334 | 501 | 1966 | 642 | 312 | 493 |
| CLA [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | - | - | - | - | - | 166 |
| 31.01.2007 | < BG | - | - | - | 314 | - |
| 19.02.2007 | 256 | 167 | - | 226 | - | 453 |
| 29.03.2007 | 426 | 1030 | - | 681 | 289 | 306 |
| 18.04.2007 | - | 165 | - | - | - | - |
| 04.05.2007 | 872 | 1716 | - | < BG | 688 | 103 |
| 23.05.2007 | 1346 | 1840 | - | 1023 | 67 | 115 |
| 06.06.2007 | 932 | 763 | - | 495 | 95 | 96 |
| 04.07.2007 | 659 | 502 | - | 831 | 146 | 155 |
| 20.07.2007 | 202 | 332 | - | 375 | 52 | 107 |
| 01.08.2007 | 133 | 364 | - | 244 | < BG | < BG |
| 15.08.2007 | 142 | 233 | - | 280 | < BG | < BG |
| 20.09.2007 | 141 | 451 | - | 328 | < BG | < BG |
| 24.10.2007 | 234 | - | 1464 | < BG | < BG | 114 |
| 01.11.2007 | 203 | - | 3208 | 456 | 72 | 78 |
| 14.11.2007 | 73 | - | 678 | 240 | < BG | < BG |
| 28.11.2007 | 90 | - | 69 | 225 | < BG | < BG |
| 19.12.2007 | 143 | - | 730 | 413 | 76 | 58 |
| 09.01.2008 | 74 | - | 124 | 202 | < BG | < BG |
| 23.01.2008 | 159 | - | 1415 | 253 | < BG | 68 |
| 06.02.2008 | 89 | - | - | 167 | < BG | 63 |
| <i>MW</i> | 327 | 687 | 1098 | 361 | 117 | 108 |
| <i>MEDIAN</i> | 159 | 451 | 730 | 266 | 49 | 78 |

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|----------------------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| ERY-H₂O [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | - | - | - | 270 | 180 | 544 |
| 31.01.2007 | 3130 | 427 | - | 999 | 1168 | 840 |
| 19.02.2007 | 843 | 586 | - | 1021 | 743 | 1018 |
| 29.03.2007 | 673 | 3222 | - | 1490 | 2283 | 789 |
| 18.04.2007 | 829 | 1070 | - | 903 | 331 | 295 |
| 04.05.2007 | 120 | 1438 | - | 116 | 421 | 139 |
| 23.05.2007 | 301 | 984 | - | 501 | 170 | 162 |
| 06.06.2007 | < BG | 846 | - | 121 | < BG | < BG |
| 04.07.2007 | < BG | 1223 | - | 183 | < BG | < BG |
| 20.07.2007 | - | 637 | - | 107 | < BG | < BG |
| 01.08.2007 | - | 761 | - | 69 | - | - |
| 15.08.2007 | - | 154 | - | < BG | - | - |
| 20.09.2007 | < BG | 72 | - | < BG | < BG | < BG |
| 24.10.2007 | < BG | - | 610 | < BG | < BG | < BG |
| 01.11.2007 | < BG | - | 917 | 170 | < BG | 55 |
| 14.11.2007 | < BG | - | 416 | 104 | < BG | < BG |
| 28.11.2007 | < BG | - | 38 | 765 | 420 | < BG |
| 19.12.2007 | < BG | - | 1633 | 139 | 51 | 55 |
| 09.01.2008 | < BG | - | 418 | 65 | < BG | < BG |
| 23.01.2008 | 53 | - | 504 | 194 | < BG | < BG |
| 06.02.2008 | < BG | - | - | < BG | < BG | < BG |
| <i>MW</i> | 366 | 952 | 648 | 348 | 320 | 220 |
| <i>MEDIAN</i> | 40 | 804 | 504 | 139 | 44 | 39 |
| SMZ [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | 159 | - | - | 218 | 170 | 215 |
| 31.01.2007 | 1488 | 231 | - | 190 | 311 | 304 |
| 19.02.2007 | 720 | 865 | - | 460 | 394 | 519 |
| 29.03.2007 | 915 | 821 | - | 477 | 617 | 305 |
| 18.04.2007 | 562 | 289 | - | 392 | 388 | 293 |
| 04.05.2007 | 886 | 670 | - | 416 | 344 | 436 |
| 23.05.2007 | 2094 | 85 | - | 515 | 875 | 573 |
| 06.06.2007 | 1208 | 756 | - | 520 | 462 | 454 |
| 04.07.2007 | 777 | 1041 | - | 1484 | 1633 | 1418 |
| 20.07.2007 | 41 | 780 | - | 249 | 368 | 468 |
| 01.08.2007 | 467 | 824 | - | 264 | 256 | 349 |
| 15.08.2007 | 308 | < BG | - | 260 | 257 | 261 |
| 20.09.2007 | 3417 | 39 | - | 45 | < BG | 55 |
| 24.10.2007 | 2012 | - | 290 | < BG | 40 | 29 |
| 01.11.2007 | 2503 | - | 148 | 489 | 1171 | 721 |
| 14.11.2007 | 1206 | - | 545 | 649 | 766 | 2016 |
| 28.11.2007 | 853 | - | < BG | 547 | 445 | 2067 |
| 19.12.2007 | 3974 | - | 1112 | 1959 | 2592 | 3517 |
| 09.01.2008 | 886 | - | 276 | 356 | 512 | 605 |
| 23.01.2008 | < BG | - | < BG | 245 | 350 | 345 |
| 06.02.2008 | 480 | - | - | 247 | 270 | 321 |
| <i>MW</i> | 1189 | 534 | 343 | 475 | 583 | 727 |
| <i>MEDIAN</i> | 886 | 713 | 276 | 392 | 388 | 436 |

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|-------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| SMX [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | 180 | - | - | 167 | 276 | 187 |
| 31.01.2007 | 1374 | - | - | - | - | 114 |
| 19.02.2007 | 96 | 645 | - | 160 | 114 | - |
| 29.03.2007 | 593 | 722 | - | 260 | 211 | 74 |
| 18.04.2007 | 238 | 449 | - | 307 | 171 | 103 |
| 04.05.2007 | 601 | 1836 | - | 239 | 474 | 200 |
| 23.05.2007 | 886 | - | - | 85 | 255 | 109 |
| 06.06.2007 | 105 | 929 | - | 239 | - | - |
| 04.07.2007 | - | 1472 | - | 290 | - | 130 |
| 20.07.2007 | - | 710 | - | 89 | - | - |
| 01.08.2007 | < BG | 855 | - | 66 | < BG | < BG |
| 15.08.2007 | < BG | 187 | - | 52 | < BG | 18 |
| 20.09.2007 | 116 | 353 | - | 185 | < BG | 333 |
| 24.10.2007 | 463 | - | 2193 | < BG | 342 | 400 |
| 01.11.2007 | 239 | - | 1265 | 661 | 366 | 497 |
| 14.11.2007 | 192 | - | 1780 | 617 | 410 | 434 |
| 28.11.2007 | 181 | - | 773 | 666 | 297 | 257 |
| 19.12.2007 | 588 | - | 1572 | 1167 | 672 | 886 |
| 09.01.2008 | 352 | - | 1908 | 532 | 311 | 172 |
| 23.01.2008 | 185 | - | 442 | 295 | 195 | 183 |
| 06.02.2008 | 218 | - | - | 504 | 236 | 238 |
| MW | 350 | 816 | 1419 | 330 | 258 | 242 |
| MEDIAN | 218 | 716 | 1572 | 250 | 255 | 185 |
| TMP [ng/L] | | | | | | |
| 29.12.2006 | - | - | - | - | - | - |
| 31.01.2007 | 262 | - | - | 133 | 197 | 165 |
| 19.02.2007 | 256 | 207 | - | 239 | - | 121 |
| 29.03.2007 | 293 | 363 | - | 475 | 206 | - |
| 18.04.2007 | 484 | 246 | - | 454 | - | - |
| 04.05.2007 | 340 | 840 | - | 268 | 716 | 76 |
| 23.05.2007 | 199 | 474 | - | 869 | 114 | 41 |
| 06.06.2007 | - | 447 | - | 216 | - | - |
| 04.07.2007 | - | 685 | - | 327 | - | - |
| 20.07.2007 | - | 627 | - | 71 | - | - |
| 01.08.2007 | - | 314 | - | 26 | - | - |
| 15.08.2007 | < BG | 53 | - | < BG | - | < BG |
| 20.09.2007 | < BG | 23 | - | 97 | < BG | < BG |
| 24.10.2007 | 26 | - | 202 | < BG | < BG | < BG |
| 01.11.2007 | < BG | - | 325 | 76 | 83 | < BG |
| 14.11.2007 | < BG | - | 101 | 50 | < BG | < BG |
| 28.11.2007 | < BG | - | 68 | 33 | < BG | < BG |
| 19.12.2007 | 180 | - | 63 | 66 | < BG | < BG |
| 09.01.2008 | 31 | - | 187 | 55 | < BG | < BG |
| 23.01.2008 | < BG | - | 311 | < BG | < BG | < BG |
| 06.02.2008 | 56 | - | - | < BG | < BG | < BG |
| MW | 138 | 389 | 180 | 175 | 109 | 38 |
| MEDIAN | 44 | 363 | 187 | 74 | < BG | < BG |

Tabelle 9.15 Konzentrationen der Säulenabläufe ohne Dotierung aller gemessenen Antibiotika [ng/L]

| Probenahme | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|---------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| | ROX [ng/L] | | | CLA [ng/L] | | |
| 02.04.2008 | 877 | 375 | 658 | 113 | 75 | 56 |
| 07.05.2008 | 343 | 86 | 301 | < BG | < BG | < BG |
| 10.06.2008 | 1018 | 361 | 484 | 272 | < BG | 88 |
| 25.06.2008 | 1788 | 409 | 1081 | 340 | < BG | 68 |
| 08.07.2008 | 1197 | 722 | 804 | 234 | < BG | 99 |
| 23.07.2008 | 757 | 573 | 888 | 131 | 58 | 150 |
| 30.07.2008 | 274 | 188 | 281 | 96 | < BG | 74 |
| 27.08.2008 | 276 | 186 | 233 | 82 | 75 | < BG |
| 29.09.2008 | - | - | - | 51 | < BG | 90 |
| 21.10.2008 | - | - | - | 107 | < BG | 108 |
| 05.11.2008 | 148 | - | 120 | < BG | - | < BG |
| <i>MW</i> | 742 | 363 | 539 | 134 | < BG | 76 |
| <i>MEDIAN</i> | 757 | 368 | 484 | 107 | < BG | 74 |
| | ERY-H ₂ O [ng/L] | | | SMZ [ng/L] | | |
| 02.04.2008 | < BG | < BG | < BG | 838 | 763 | 1060 |
| 07.05.2008 | < BG | < BG | 53 | 1579 | 1840 | 1749 |
| 10.06.2008 | 120 | < BG | < BG | 459 | 623 | 691 |
| 25.06.2008 | 97 | < BG | < BG | 112 | 118 | 108 |
| 08.07.2008 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 27 |
| 23.07.2008 | < BG | < BG | 50 | < BG | < BG | < BG |
| 30.07.2008 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 40 |
| 27.08.2008 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 | < BG |
| 29.09.2008 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 21.10.2008 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 05.11.2008 | < BG | - | < BG | < BG | - | < BG |
| <i>MW</i> | < BG | < BG | < BG | 280 | 349 | 341 |
| <i>MEDIAN</i> | < BG | < BG | < BG | < BG | 40 | 27 |
| | SMX [ng/L] | | | TMP [ng/L] | | |
| 02.04.2008 | 371 | 244 | 299 | < BG | < BG | < BG |
| 07.05.2008 | 284 | 128 | 304 | < BG | < BG | < BG |
| 10.06.2008 | 460 | 202 | 196 | 30 | < BG | < BG |
| 25.06.2008 | 269 | 235 | 249 | 30 | 28 | < BG |
| 08.07.2008 | 282 | 227 | 274 | < BG | < BG | < BG |
| 23.07.2008 | 220 | 224 | 245 | < BG | < BG | < BG |
| 30.07.2008 | 231 | 204 | 371 | < BG | < BG | < BG |
| 27.08.2008 | 136 | 233 | 83 | < BG | < BG | < BG |
| 29.09.2008 | 298 | 240 | 161 | 50 | < BG | < BG |
| 21.10.2008 | - | - | - | 57 | 37 | < BG |
| 05.11.2008 | 108 | - | < BG | < BG | - | < BG |
| <i>MW</i> | 266 | 215 | 220 | < BG | < BG | < BG |
| <i>MEDIAN</i> | 276 | 227 | 247 | < BG | < BG | < BG |

Tabelle 9.16 DOC-Konzentrationen der Säulenabläufe aus HighTOC-Messungen [mg/L]

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| DOC [mg/L] | | | | | | |
| 19.12.2006 | 8,6 | 7,5 | - | 9,9 | 8,8 | 9,2 |
| 31.01.2007 | 7,2 | 7,3 | - | 8,2 | 7,8 | 7,3 |
| 27.02.2007 | 8,2 | 9,3 | - | 10,3 | 8,8 | 10,1 |
| 16.03.2007 | 8,5 | 9,7 | - | 9,7 | 7,8 | 9,0 |
| 29.03.2007 | 8,1 | 9,1 | - | 9,0 | 7,8 | 8,4 |
| 11.04.2007 | 8,8 | 10,4 | - | 10,0 | 8,6 | 9,4 |
| 18.04.2007 | 8,5 | 10,5 | - | 10,3 | 9,0 | 9,5 |
| 25.04.2007 | 8,3 | 11,0 | - | - | 8,7 | 9,1 |
| 05.05.2007 | 8,2 | 11,1 | - | 9,8 | 8,6 | 9,4 |
| 23.05.2007 | 8,7 | 10,9 | - | 9,8 | 8,4 | 8,9 |
| 31.05.2007 | 7,1 | 11,2 | - | 9,6 | 8,7 | 8,9 |
| 28.06.2007 | 8,5 | 11,1 | - | 10,9 | 8,7 | 6,3 |
| 04.07.2007 | 9,0 | 11,3 | - | 10,6 | 9,0 | 11,5 |
| 11.07.2007 | 8,4 | 10,9 | - | 10,6 | 9,1 | 9,9 |
| 20.07.2007 | 8,9 | 11,0 | - | 10,9 | 9,5 | 10,0 |
| 25.07.2007 | 8,7 | 10,7 | - | 11,0 | 9,5 | 10,3 |
| 20.09.2007 | 7,0 | 8,3 | - | 7,8 | 7,0 | 7,3 |
| 08.10.2007 | 6,5 | - | - | 9,5 | 8,4 | 8,7 |
| 16.10.2007 | 7,3 | - | - | 9,9 | 9,0 | 9,3 |
| 24.10.2007 | 7,2 | - | 9,6 | 9,9 | 9,1 | 9,2 |
| 01.11.2007 | 7,8 | - | 12,1 | 9,6 | 8,8 | 9,0 |
| 07.11.2007 | 7,4 | - | 10,0 | 9,6 | 8,6 | 9,0 |
| 28.11.2007 | 7,2 | - | 8,3 | 9,7 | 9,0 | 9,3 |
| 19.12.2007 | 8,6 | - | 10,5 | 10,6 | 9,5 | 9,8 |
| 09.01.2008 | 8,2 | - | 10,5 | 9,8 | 8,6 | 9,0 |
| 16.01.2008 | 8,5 | - | 10,0 | 9,9 | 8,8 | 8,9 |
| 23.01.2008 | 8,5 | - | 9,8 | 9,8 | 8,8 | 8,9 |
| 06.02.2008 | 7,5 | - | 10,2 | 9,4 | 8,5 | 9,3 |
| 13.02.2008 | 6,5 | - | 8,4 | 7,6 | 6,7 | 6,9 |
| 20.02.2008 | - | - | - | 7,8 | 7,0 | 7,9 |
| 27.02.2008 | - | - | - | 7,3 | 6,5 | 7,1 |
| 05.03.2008 | - | - | - | 6,9 | 6,3 | 6,7 |
| 12.03.2008 | - | - | - | 8,5 | 7,5 | - |
| 02.04.2008 | - | - | - | 7,8 | 6,9 | 7,2 |
| 16.04.2008 | - | - | - | 7,4 | 6,7 | 8,9 |
| 23.04.2008 | -- | - | - | 7,4 | 6,9 | 7,5 |
| 07.05.2008 | - | - | - | 7,2 | 6,6 | 8,9 |
| 14.05.2008 | - | - | - | 9,0 | 8,0 | 8,1 |
| 28.05.2008 | - | - | - | 10,2 | 9,0 | 9,2 |
| 04.06.2008 | - | - | - | 10,1 | 8,7 | 9,3 |
| 10.06.2008 | - | - | - | 10,5 | 9,1 | 9,3 |
| 19.06.2008 | - | - | - | 9,9 | 9,3 | 9,5 |
| 02.07.2008 | - | - | - | 9,8 | 8,8 | 9,7 |
| 08.07.2008 | - | - | - | 10,0 | 9,1 | 9,9 |
| 23.07.2008 | - | - | - | 9,2 | 8,3 | 9,0 |
| 05.08.2008 | - | - | - | 9,6 | 8,8 | 10,0 |
| 30.09.2008 | - | - | - | 9,7 | 8,5 | 9,0 |
| 07.10.2008 | - | - | - | 9,2 | 7,8 | 8,0 |
| 15.10.2008 | - | - | - | 9,9 | 8,6 | 8,5 |
| 22.10.2008 | - | - | - | 9,0 | 8,2 | 8,4 |
| MW | 8,0 | 10,1 | 9,9 | 9,4 | 8,3 | 8,9 |
| MEDIAN | 8,2 | 10,7 | 10,0 | 9,7 | 8,6 | 9,0 |

Tabelle 9.17 Konzentrationen der DOC-Fractionen der Säulenabläufe aus LC-OCD-Messungen [mg/L]

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|-------------------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| OC [mg/L] (aus Bypass) | | | | | | |
| 29.03.2007 | 10,4 | 9,2 | - | 12,7 | 12,3 | 9,8 |
| 11.04.2007 | 9,8 | 11,3 | - | 9,2 | 8,3 | 10,2 |
| 18.04.2007 | 8,3 | 10,2 | - | 10,2 | 8,4 | 9,2 |
| 25.04.2007 | 8,5 | 11,1 | - | 9,1 | 8,8 | 11,3 |
| 04.05.2007 | 8,3 | 11,8 | - | 10,0 | 8,9 | 9,5 |
| 09.05.2007 | 9,1 | 10,7 | - | 10,7 | 9,0 | 9,4 |
| 23.05.2007 | 8,9 | 11,6 | - | 9,7 | 8,6 | 8,9 |
| 31.05.2007 | 8,4 | 11,8 | - | 9,7 | 9,0 | 9,0 |
| 29.06.2007 | 7,6 | 10,2 | - | 9,0 | 7,6 | 8,1 |
| 05.07.2007 | 8,2 | 10,3 | - | 9,4 | 7,8 | 9,8 |
| 11.07.2007 | 7,5 | 9,8 | - | 9,6 | 8,1 | 9,2 |
| 20.07.2007 | 5,4 | 9,9 | - | 10,3 | 8,3 | 8,7 |
| 08.08.2007 | 8,0 | 10,2 | - | 10,1 | 8,7 | 5,6 |
| 15.08.2007 | 6,1 | 9,3 | - | 9,0 | 7,6 | 8,2 |
| 20.09.2007 | 6,8 | 8,0 | - | 7,8 | 6,8 | 7,0 |
| 08.10.2007 | 4,7 | - | - | 6,8 | 6,4 | 5,4 |
| 24.10.2007 | 7,1 | - | 9,1 | 8,9 | 8,5 | 8,4 |
| 13.12.2007 | 7,4 | - | 9,5 | 9,5 | 8,2 | 8,9 |
| 30.01.2008 | 7,6 | - | 9,8 | - | - | - |
| <i>MW</i> | 7,8 | 10,4 | 9,5 | 8,1 | 9,5 | 8,4 |
| <i>MEDIAN</i> | 8,0 | 10,2 | 9,5 | 8,2 | 9,5 | 8,3 |
| BP [mg/L] | | | | | | |
| 29.03.2007 | 0,10 | 0,22 | - | 0,05 | 0,18 | 0,02 |
| 11.04.2007 | 0,10 | 0,36 | - | 0,03 | 0,09 | 0,02 |
| 18.04.2007 | 0,04 | 0,59 | - | 0,09 | 0,39 | 0,01 |
| 25.04.2007 | 0,08 | 0,39 | - | 0,11 | 0,09 | 0,05 |
| 04.05.2007 | 0,00 | 0,30 | - | 0,10 | 0,08 | 0,02 |
| 09.05.2007 | 0,04 | 0,38 | - | 0,04 | 0,21 | 0,13 |
| 23.05.2007 | 0,06 | 0,49 | - | 0,04 | 0,21 | 0,01 |
| 31.05.2007 | 0,09 | 0,33 | - | 0,06 | 0,09 | 0,03 |
| 29.06.2007 | 0,00 | 0,20 | - | 0,05 | 0,05 | 0,01 |
| 05.07.2007 | 0,05 | 0,27 | - | 0,04 | 0,18 | 0,34 |
| 11.07.2007 | 0,01 | 0,20 | - | 0,03 | 0,17 | 0,03 |
| 20.07.2007 | 0,01 | 0,25 | - | 0,10 | 0,15 | 0,06 |
| 08.08.2007 | 0,01 | 0,11 | - | 0,06 | 0,05 | 0,03 |
| 15.08.2007 | 0,02 | 0,03 | - | 0,03 | 0,07 | 0,03 |
| 20.09.2007 | 0,09 | 0,05 | - | 0,04 | 0,08 | 0,02 |
| 08.10.2007 | 0,06 | - | 0,29 | 0,13 | 0,15 | 0,03 |
| 24.10.2007 | 0,03 | - | 0,15 | 0,11 | 0,06 | 0,08 |
| 13.12.2007 | 0,02 | - | 0,11 | 0,05 | 0,02 | 0,01 |
| 30.01.2008 | 0,06 | - | 1,48 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| <i>MW</i> | 0,04 | 0,28 | 0,51 | 0,06 | 0,12 | 0,05 |
| <i>MEDIAN</i> | 0,04 | 0,27 | 0,22 | 0,05 | 0,09 | 0,03 |

| Probenahme | aerobe Säule | anoxische Säule | anaerobe Säule | 5 °C Säule | 15 °C Säule | 25 °C Säule |
|--------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|-------------|-------------|
| HS [mg/L] | | | | | | |
| 29.03.2007 | 7,2 | 8,4 | - | 7,5 | 7,9 | 6,9 |
| 11.04.2007 | 7,5 | 8,8 | - | 6,9 | 8,5 | 7,2 |
| 18.04.2007 | 15,0 | 18,1 | - | 14,6 | 18,0 | 0,3 |
| 25.04.2007 | 6,8 | 8,8 | - | 6,6 | 7,2 | 7,6 |
| 04.05.2007 | 7,4 | 10,0 | - | 7,3 | 8,8 | 7,7 |
| 09.05.2007 | 7,2 | 9,2 | - | 6,8 | 8,2 | 7,2 |
| 23.05.2007 | 7,6 | 9,4 | - | 7,3 | 8,4 | 7,5 |
| 31.05.2007 | 6,4 | 8,8 | - | 6,9 | 7,8 | 7,0 |
| 29.06.2007 | 6,3 | 8,0 | - | 6,9 | 7,3 | 6,5 |
| 05.07.2007 | 6,5 | 8,2 | - | 7,1 | 7,7 | 6,5 |
| 11.07.2007 | 6,6 | 8,2 | - | 7,0 | 8,1 | 7,0 |
| 20.07.2007 | 6,5 | 8,0 | - | 6,6 | 8,2 | 6,9 |
| 08.08.2007 | 6,2 | 7,4 | - | 6,2 | 7,4 | 6,5 |
| 15.08.2007 | 3,9 | 4,7 | - | 4,1 | 4,7 | 4,1 |
| 20.09.2007 | 8,9 | 4,2 | - | 3,9 | 4,2 | 3,7 |
| 08.10.2007 | 3,6 | - | - | 4,1 | 4,6 | 4,1 |
| 24.10.2007 | 4,0 | - | 5,3 | 4,9 | 5,8 | 5,4 |
| 13.12.2007 | 4,0 | - | 5,1 | 3,5 | 5,1 | 4,6 |
| 30.01.2008 | 3,6 | - | 4,8 | 3,2 | 4,4 | 3,9 |
| <i>MW</i> | 6,6 | 8,7 | 5,1 | 6,4 | 7,5 | 5,8 |
| <i>MEDIAN</i> | 6,5 | 8,4 | 5,1 | 6,8 | 7,7 | 6,5 |
| NmNs [mg/L] | | | | | | |
| 29.03.2007 | 2,65 | 3,15 | - | 4,47 | 7,45 | 6,78 |
| 11.04.2007 | 1,41 | 2,33 | - | 1,46 | 2,09 | 0,70 |
| 18.04.2007 | 1,25 | 1,68 | - | 1,37 | 1,69 | 0,02 |
| 25.04.2007 | 0,87 | 1,85 | - | 1,37 | 1,57 | 1,49 |
| 04.05.2007 | 0,55 | 1,22 | - | 0,76 | 0,77 | 0,74 |
| 09.05.2007 | 1,35 | 1,54 | - | 1,54 | 1,77 | 1,71 |
| 23.05.2007 | 1,25 | 1,63 | - | 1,09 | 1,45 | 1,23 |
| 31.05.2007 | 1,36 | 1,77 | - | 1,51 | 1,72 | 1,40 |
| 29.06.2007 | 1,22 | 1,83 | - | 1,43 | 1,56 | 1,33 |
| 05.07.2007 | 1,26 | 1,78 | - | 1,45 | 1,72 | 1,35 |
| 11.07.2007 | 1,01 | 1,28 | - | 1,05 | 1,49 | 1,02 |
| 20.07.2007 | 0,76 | 1,32 | - | 1,00 | 1,31 | 1,09 |
| 08.08.2007 | 1,03 | 1,20 | - | 1,01 | 1,17 | 1,05 |
| 15.08.2007 | 2,05 | 2,39 | - | 2,08 | 2,48 | 2,13 |
| 20.09.2007 | 2,73 | 1,29 | - | 0,41 | 1,23 | 1,12 |
| 08.10.2007 | 1,12 | - | - | 1,79 | 1,53 | 1,42 |
| 24.10.2007 | 1,54 | - | 2,05 | 1,74 | 1,99 | 1,84 |
| 13.12.2007 | 1,90 | - | 2,59 | 1,72 | 2,57 | 2,26 |
| 30.01.2008 | 0,79 | | 1,35 | 0,87 | 1,32 | 1,21 |
| <i>MW</i> | 1,37 | 1,75 | 2,00 | 1,48 | 1,94 | 1,57 |
| <i>MEDIAN</i> | 1,25 | 1,68 | 2,05 | 1,43 | 1,57 | 1,33 |

Tabelle 9.18 K_d - und K_{oc} -Werte des Sandes (Einwaage = 200 g, $V = 1$ L) im Abbauersuch nach drei Stunden

| Analyten | K_d | | | | K_{oc} | | | |
|---------------------------|-------|-------------------|---------------------|----------------------|----------|-------------------|---------------------|----------------------|
| | KAA | 2 $\mu\text{g/L}$ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 5000 $\mu\text{g/L}$ | KAA | 2 $\mu\text{g/L}$ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 5000 $\mu\text{g/L}$ |
| ROX | 24,0 | 9,2 | 5,4 | 1,2 | 13349 | 5112 | 2987 | 691 |
| CLA | 14,1 | 9,1 | 5,1 | 1,2 | 7823 | 5037 | 2821 | 655 |
| ERY-H₂O | 6,5 | 5,6 | 2,5 | 0,03 | 3591 | 3132 | 1372 | 19 |
| SMZ | - | 1,1 | 0,6 | 0,1 | - | 625 | 312 | 54 |
| SMX | - | - | 0,4 | - | - | - | 227 | - |
| TMP | 3,2 | - | 0,8 | - | 1766 | - | 455 | - |

Tabelle 9.19 Beladungen der Antibiotika auf dem Sand im aeroben Abbauersuch mit Sand als Inokulum in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C

| Analyten | Beladung q [$\mu\text{g/kg}$ Sand] | | | |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| | KAA | 2 $\mu\text{g/L}$ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 5000 $\mu\text{g/L}$ |
| ROX | 0,63 | 1,49 | 70,10 | 574,22 |
| CLA | 0,29 | 1,00 | 60,17 | 627,53 |
| ERY-H₂O | 0,12 | 0,89 | 38,04 | 18,59 |
| SMZ | - | 0,14 | 9,13 | 37,82 |
| SMX | - | - | 5,52 | - |
| TMP | 0,07 | - | 8,01 | - |

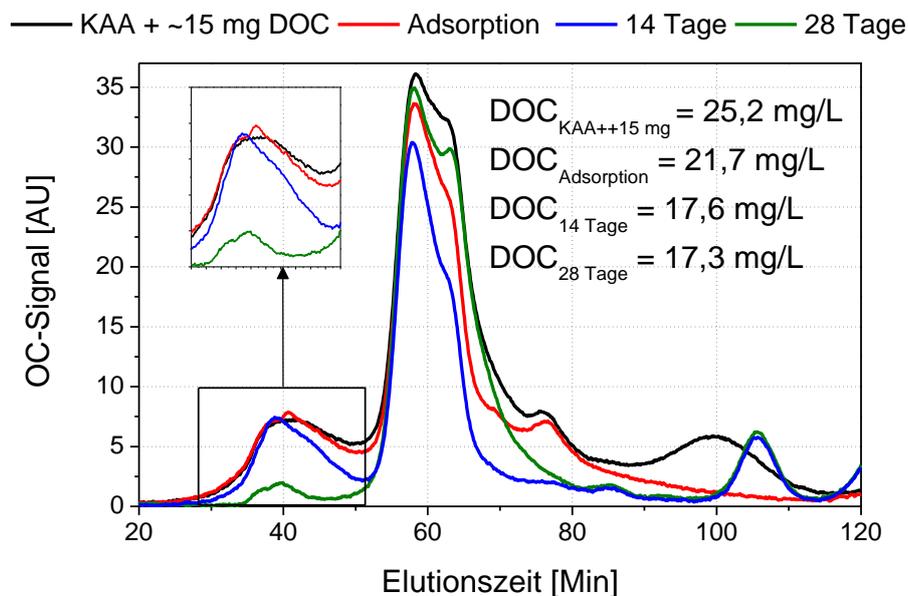


Abbildung 9.6 LC-OCD-Diagramm (55S-Säule) der OC-Spur vom Abbauersuch mit Sand (Dotierung 5 mg Antibiotika)

Tabelle 9.20 Gemittelte Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$] ($n = 2$) nach 3h, nach 14 Tagen und nach 28 Tagen vom aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum von Makroliden, Sulfonamiden und TMP in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C; TMP in 2 $\mu\text{g/L}$ ($n = 1$)

| ROX [$\mu\text{g/L}$] | 30.10.2008 | 30.10.2008 | 13.11.2008 | 27.11.2008 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 0 | 3 h | 14 d | 28 d |
| ohne | 0,80 | 0,17 | 0,02 | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 2,53 | 1,04 | 0,34 | < BG |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 154,2 | 84,1 | 61,8 | 4,6 |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 3552 | 2978 | 2563 | 300,9 |
| CLA [$\mu\text{g/L}$] | | | | |
| ohne | 0,42 | 0,13 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 1,72 | 0,72 | 0,13 | < BG |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 136,6 | 76,4 | 33,4 | < BG |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 4062 | 3435 | 2728 | 246,6 |
| ERY-H₂O [$\mu\text{g/L}$] | | | | |
| ohne | 0,24 | 0,12 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 1,92 | 1,02 | 0,07 | < BG |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 137,4 | 99,4 | 32,0 | < BG |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 3605 | 3491 | 3562 | 342,6 |
| SMZ [$\mu\text{g/L}$] | | | | |
| ohne | < BG | < BG | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 0,94 | 0,80 | 0,80 | 0,54 |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 114,0 | 104,8 | 6,43 | < BG |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 2542 | 2504 | 531,2 | < BG |
| SMX [$\mu\text{g/L}$] | | | | |
| ohne | 0,13 | 0,14 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 1,49 | 1,65 | < BG | < BG |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 92,8 | 87,3 | < BG | < BG |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 2465 | 2484 | < BG | < BG |
| TMP [$\mu\text{g/L}$] | | | | |
| ohne | 0,21 | 0,14 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | 1,17 | 1,22 | 0,03 | 0,06 |
| je c = 100 $\mu\text{g/L}$ | 71,2 | 63,2 | 53,8 | 4,77 |
| je c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | 2271 | 2370 | 2336 | 504,2 |

Tabelle 9.21 DOC-Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$], aus HighTOC-Messungen und Berechnung auf Grundlage der Antibiotikakonzentrationen aus LC-MS/MS-Messungen nach 3h, nach 14 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben Abbaueversuch mit Sand als Inokulum in Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C

| DOC [$\mu\text{g/L}$] | 0 | 3 h | 14 d | 28 d |
|----------------------------|------|------|------|------|
| Gemessen – High-TOC | 15,3 | 12,6 | 12,5 | 12,3 |
| MA - kalkuliert | 6,75 | 6,02 | 5,29 | 0,53 |
| SA+TMP - kalkuliert | 3,80 | 3,85 | 1,63 | 0,29 |

Tabelle 9.22 Konzentrationen der Makrolide [$\mu\text{g/L}$] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 13 Tagen, 21 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben Abbaueversuch mit Belebtschlamm ($C_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C

| ROX [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
|--|------------|-------|------------|-------|------|------|------|
| ohne | Nährlösung | 1,67 | 0,69 | 0,65 | 0,33 | 0,28 | 0,30 |
| | KAA | 0,47 | 0,33 | 0,22 | 0,08 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3,41 | 1,86 | 1,84 | 1,63 | 1,86 | 1,36 |
| | KAA | 3,57 | 2,26 | 1,61 | 1,53 | 1,33 | 1,16 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 109,8 | 63,8 | 118,1 | 41,5 | 40,5 | 37,9 |
| | KAA | 163,7 | 96,1 | 102,5 | 80,3 | 70,3 | 27,3 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3764 | 3358 | 3716 | 3616 | 3388 | - |
| | KAA | 5694 | 5069 | 5154 | 4225 | 1687 | 48,8 |
| CLA [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
| ohne | Nährlösung | 0,86 | 0,42 | 0,38 | 0,19 | 0,15 | 0,08 |
| | KAA | 0,35 | 0,15 | 0,09 | < BG | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 2,44 | 1,50 | 1,52 | 1,32 | 1,63 | 1,15 |
| | KAA | 2,57 | 1,10 | 0,64 | 0,45 | 0,40 | 0,43 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 101,3 | 65,3 | 95,2 | 39,2 | 36,9 | 32,2 |
| | KAA | 117,0 | 74,6 | 81,1 | 73,4 | 64,3 | 15,0 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3184 | 3109 | 3283 | 2793 | 2650 | - |
| | KAA | 5336 | 4976 | 4958 | 4376 | 3541 | 23 |
| ERY-H ₂ O [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
| ohne | Nährlösung | 0,63 | 0,40 | 0,39 | 0,07 | < BG | < BG |
| | KAA | 0,44 | 0,32 | 0,23 | 0,14 | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 2,30 | 1,65 | 1,66 | 1,41 | 1,71 | 1,16 |
| | KAA | 2,05 | 1,78 | 1,39 | 1,49 | 1,36 | 1,24 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 132,6 | 104,5 | 125,4 | 90,4 | 80,2 | 40,3 |
| | KAA | 142,8 | 116,70 | 125,9 | 97,0 | 76,2 | 9,4 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3939 | 3733 | 3692 | 3199 | 3224 | - |
| | KAA | 5542 | 5289 | 5303 | 4785 | 216 | < BG |

Tabelle 9.23 Konzentrationen der Sulfonamide und TMP [$\mu\text{g/L}$] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 13 Tagen, 21 Tagen und nach 28 Tagen im aeroben Abbaueversuch mit Belebtschlamm ($c_{\text{TS}} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C

| SMZ [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
|--|---------------|----------|-------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| ohne | Nährlösung | 0,69 | 0,73 | 0,45 | 0,32 | 0,39 | 0,305 |
| | KAA | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 2,84 | 3,29 | 2,88 | - | - | 2,73 |
| | KAA | 2,28 | 2,50 | 2,56 | 2,49 | 2,09 | 2,28 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 46,5 | 43,6 | 40,2 | < BG | < BG | < BG |
| | KAA | 84,0 | 87,2 | 87,1 | 88,0 | 87,7 | 89,4 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3103 | 3135 | 3327 | < BG | < BG | - |
| | KAA | 4567 | 4809 | 4839 | 4720 | 2966 | < BG |
| SMX [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
| ohne | Nährlösung | 0,37 | 0,30 | 0,24 | 0,21 | 0,21 | 0,16 |
| | KAA | 1,17 | 0,92 | 1,03 | 1,30 | 1,47 | 1,37 |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 1,56 | 1,32 | 1,22 | 1,28 | 1,22 | 1,52 |
| | KAA | 2,28 | 2,24 | 2,39 | 2,64 | 2,36 | 2,81 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 95,4 | 88,1 | 82,9 | 62,2 | 61,5 | 58,0 |
| | KAA | 81,3 | 81,5 | 84,1 | 81,0 | 83,3 | 85,3 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 4607 | 4312 | 4257 | 11,3 | 8,9 | - |
| | KAA | 5088 | 5511 | 5611 | 5483 | 5350 | 2399 |
| TMP [$\mu\text{g/L}$] | Medium | 0 | Adsorption | 6 d | 13 d | 21 d | 28 d |
| ohne | Nährlösung | 0,41 | 0,35 | 0,33 | 0,28 | 0,32 | 0,30 |
| | KAA | 1,66 | 2,48 | 2,24 | 2,00 | 2,23 | 1,42 |
| c = 2 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 2,31 | 2,11 | 1,93 | 2,11 | 2,14 | 1,90 |
| | KAA | 1,92 | 1,76 | 1,81 | 1,84 | 1,26 | 1,04 |
| c = 100 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 101,2 | 78,6 | 79,0 | 74,2 | 73,6 | 71,3 |
| | KAA | 118,9 | 113,4 | 106,6 | 104,2 | 104,5 | 102,1 |
| c = 5000 $\mu\text{g/L}$ | Nährlösung | 3352 | 3211 | 3596 | 3671 | 3739 | - |
| | KAA | 5086 | 5322 | 5437 | 5282 | 5153 | 5147 |

Tabelle 9.24 Beladungen der Antibiotika auf dem Belebtschlamm im aeroben Abbauersuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung und Kläranlagenablauf (KAA) bei 20 °C

| Analyten | Beladung q in Nährlösung [$\mu\text{g/g}$ Belebtschlamm] | | | | Beladung q in KAA [$\mu\text{g/g}$ Belebtschlamm] | | | |
|---------------------------|--|-------------------|---------------------|----------------------|---|-------------------|---------------------|----------------------|
| | KAA | 2 $\mu\text{g/L}$ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 5000 $\mu\text{g/L}$ | KAA | 2 $\mu\text{g/L}$ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 5000 $\mu\text{g/L}$ |
| ROX | 0,02 | 3,63 | 107,53 | 948,68 | 0,00 | 3,06 | 158,25 | 1461,60 |
| CLA | 1,04 | 2,19 | 84,33 | 177,15 | 0,48 | 3,43 | 99,19 | 840,56 |
| ERY-H₂O | 0,52 | 1,50 | 65,66 | 480,89 | 0,28 | 0,64 | 61,09 | 591,25 |
| SMZ | - | - | 6,72 | - | - | - | - | - |
| SMX | 0,15 | 0,57 | 17,00 | 690,35 | 0,58 | 0,10 | - | - |
| TMP | 0,16 | 0,46 | 52,87 | 329,46 | - | 0,38 | 12,88 | - |

Tabelle 9.25 Konzentrationen der Sulfonamide als DOC [mg/L] und Konzentrationen der SMX-Abbauprodukte [FE] nach Adsorption, nach 6 Tagen, 12 Tagen, 15 Tagen, 19 Tagen 26 Tagen und nach 33 Tagen im aeroben Abbauersuch mit Belebtschlamm ($c_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung bei 20 °C

| | Medium | 0 | Adsorption | 5 d | 12 d | 15 d | 19 d | 26 d | 33 d |
|-------------------|------------|-----|------------|-----|------|------|------|------|------|
| SMZ [mg/L] | Nährlösung | 5,5 | 5,4 | 3,8 | 2,9 | 3,2 | 2,7 | 2,7 | 2,2 |
| SMX [mg/L] | Nährlösung | 5,1 | 5,2 | 3,5 | 2,5 | 2,3 | 2,6 | 2,3 | 2,5 |
| P98 [FE] | Nährlösung | 27 | - | 24 | 43 | - | 199 | 4304 | 3913 |
| P191 [FE] | Nährlösung | 3 | - | 213 | 477 | - | 495 | 954 | 730 |

Tabelle 9.26 Konzentrationen der Sulfonamide und TMP [$\mu\text{g/L}$] nach 7 bis 90 Tagen im anaeroben Abbauersuch mit anaerobem Belebtschlamm ($c_{TS} = 3,67\text{mg/L}$) als Inokulum in Nährlösung bei 35 °C

| | c_0 | 7 d | 10 d | 15 d | 21 d | 28 d | 35 d | 42 d | 49 d | 80 d | 90 d |
|------------|----------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SMZ | 100 $\mu\text{g/L}$ | 96,5 | 101,8 | 93,7 | 97,9 | 98,8 | 84,3 | 97,5 | 98,2 | 96,5 | 99,9 |
| | 1000 $\mu\text{g/L}$ | 982 | 1052 | 1139 | - | 998 | 617 | 684 | 755 | 443 | - |
| SMX | 100 $\mu\text{g/L}$ | 99,2 | 92,8 | 63,8 | 43,5 | 27,4 | 11,5 | 8,1 | 4,1 | < BG | < BG |
| | 1000 $\mu\text{g/L}$ | 778 | 806 | 809 | - | 507 | 240 | 254 | 201 | 63 | 9 |
| TMP | 100 $\mu\text{g/L}$ | 54,7 | 63,0 | 40,4 | 18,3 | 7,5 | < BG |
| | 1000 $\mu\text{g/L}$ | 1131 | 571 | 72 | - | 5,6 | < BG |

Tabelle 9.27 Ergebnisse der Luftdruckmessungen in den anaeroben Ansätzen zur Kontrolle der Gasproduktion

| [mbar] | Probenahme | | | | | | | | | |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| Luftdruck: 1007 \pm 1,8 | 7 d | 10 d | 15 d | 21 d | 28 d | 35 d | 42 d | 49 d | 90 d | |
| SA+TMP, $c_0 = 100\mu\text{g/L}$ | 1092 | 1028 | 1011 | 1010 | 1008 | 1041 | 1020 | 1005 | 1041 | |
| SA+TMP, $c_0 = 1000\mu\text{g/L}$ | 1060 | 1023 | 1013 | 1111 | 1047 | 1025 | 1050 | 1042 | 1042 | |

Tabelle 9.28 Antibiotika- und DOC-Konzentrationen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Shafdan (Israel)

| ROX [ng/L] | KAA | UF | B1 | B2 | B_{Konv} | BG |
|----------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|
| 1. Kampagne | 112 | 68 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 2. Kampagne | 88 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 3. Kampagne | 159 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| extra Kampagne | 204 | 157 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| CLA [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | < BG | 67 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 2. Kampagne | - | - | - | - | - | 50 |
| 3. Kampagne | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| extra Kampagne | 54 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| ERY-H₂O [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 197 | 197 | < BG | 0 | 0 | 50 |
| 2. Kampagne | 76 | 49 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 3. Kampagne | 129 | 68 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| extra Kampagne | 237 | 198 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| SMZ [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 25 |
| 2. Kampagne | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 25 |
| 3. Kampagne | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 25 |
| extra Kampagne | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 25 |
| SMX [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 249 | 237 | 142 | 46 | < BG | 25 |
| 2. Kampagne | 319 | 218 | 26 | 72 | 33 | 25 |
| 3. Kampagne | 516 | 251 | 148 | 56 | 53 | 25 |
| extra Kampagne | 335 | 278 | 116 | 24 | < BG | 25 |
| TMP [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 170 | 161 | 134 | < BG | < BG | 25 |
| 2. Kampagne | 249 | 179 | 37 | < BG | < BG | 25 |
| 3. Kampagne | 311 | 139 | < BG | < BG | < BG | 25 |
| extra Kampagne | 179 | 147 | < BG | < BG | < BG | 25 |
| DOC [mg/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 6,9 | 6,5 | 2,4 | 2,6 | 0,7 | 0,5 |
| 2. Kampagne | 7,4 | 4,1 | 1,4 | 1,70 | 0,5 | 0,5 |
| 3. Kampagne | 7,2 | 3,9 | 1,7 | 1,8 | 0,6 | 0,5 |
| extra Kampagne | - | - | - | - | - | 0,5 |

Tabelle 9.29 Konzentrationen der DOC-Fraktionen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Shafdan (Israel) aus LC-OCD-Messungen [mg/L]

| OC [mg/L] (aus Bypass) | KAA | UF | B1 | B2 | B_{Konv} |
|-------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| 1. Kampagne | 9,0 | 8,7 | 2,9 | 3,4 | 1,0 |
| 2. Kampagne | 7,6 | 5,0 | 1,8 | 2,5 | 0,5 |
| 3. Kampagne | 8,9 | 4,9 | 1,9 | 2,1 | 0,6 |
| extra Kampagne | 11,7 | 10,4 | 4,2 | 2,2 | 0,9 |
| BP [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 0,63 | 0,10 | 0,28 | 0,06 | 0 |
| 2. Kampagne | 0,38 | 0,08 | 0,12 | 0,26 | 0,01 |
| 3. Kampagne | 0,59 | - | 0 | 0,03 | 0,01 |
| extra Kampagne | 0,25 | 0,01 | 0,07 | 0,02 | 0,02 |
| HS [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 6,7 | 6,5 | 2,0 | 2,2 | 0,2 |
| 2. Kampagne | 5,5 | 3,4 | 1,2 | 1,7 | 0,3 |
| 3. Kampagne | 6,2 | 3,4 | 1,4 | 1,4 | 0,3 |
| extra Kampagne | 4,8 | 5,0 | 1,6 | 0,8 | 0,2 |
| NmNs [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 1,77 | 1,62 | 0,96 | 0,74 | 0 |
| 2. Kampagne | 1,81 | 1,25 | 0,38 | 0,60 | 0,15 |
| 3. Kampagne | 1,77 | 1,16 | 0,40 | 0,50 | 0,15 |
| extra Kampagne | 2,79 | 2,95 | 1,17 | 0,90 | 0,41 |

9.8 Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle 9.30 Ionenbildung während direkter Ozonung von SMX ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5)

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O_3 /mol SMX_0] | Sulfat [mg/L] | Nitrit [mg/L] | Acetat [mg/L] | Formiat [mg/L] | Oxalat [mg/L] |
|------------|------------------|---|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| 0 | 0 | 0 | 1,330 | 0,22 | 1,96 | 1,7 | 0,47 |
| 2,5 | 15 | 0,8 | 0,917 | 0,35 | - | - | - |
| 4 | 23 | 1,2 | 3,653 | 0,29 | - | - | - |
| 6 | 35 | 1,8 | 5,827 | 0,35 | - | - | - |
| 8 | 47 | 2,4 | 9,750 | 0,33 | - | - | - |
| 10 | 58 | 3,0 | 11,207 | 0,39 | - | - | - |
| 15 | 87 | 4,4 | 16,327 | 0,38 | 5,01 | 8,25 | 4,42 |
| 20 | 117 | 5,7 | 22,067 | 0,62 | 6,40 | 12,12 | 6,49 |
| 25 | 146 | 6,8 | 24,080 | 1,02 | 8,15 | 14,0 | 6,21 |

Tabelle 9.31 DOC-Konzentration während direkter Ozonung von SMX ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) mit Ozon (ungepuffert, pH 4,5)

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O_3 /mol SMX_0] | SMX [FE] | DOC [mg/L] |
|------------|------------------|---|----------|------------|
| 0 | 0 | 0 | 100493 | 46,2 |
| 5 | 29 | 1,8 | 98204 | 44,5 |
| 10 | 58 | 3,4 | 36706 | 43,3 |
| 15 | 87 | 5,0 | 9575 | 41,5 |
| 20 | 117 | 6,3 | 551 | 39,7 |
| 25 | 146 | 7,4 | < NG | 38,0 |
| 30 | 175 | 8,3 | < NG | 37,2 |
| 35 | 204 | 9,0 | < NG | 35,7 |
| 40 | 233 | 9,6 | < NG | 35,2 |
| 50 | 291 | 10,6 | < NG | 33,6 |

Tabelle 9.32 Integrierte Flächen [FE] der instabilen Produkte nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O_3 /mol SMX_0] | SMX [FE] | P172 [FE] | P197 [FE] | P269 [FE] | P295 [FE] | P311 [FE] | P349 [FE] |
|------------|------------------|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 84626 | 0 | 0 | 12 | 0 | 84 | 0 |
| 1 | 6 | 1,22 | 79148 | 111 | 145 | 472 | 0 | 311 | 79 |
| 2 | 12 | 2,42 | 67159 | 63 | 354 | 1123 | 0 | 262 | 171 |
| 3 | 17 | 3,28 | 52156 | 93 | 471 | 1355 | 73 | 413 | 221 |
| 5 | 29 | 4,38 | 28471 | 92 | 312 | 1270 | 122 | < NG | 196 |
| 10 | 58 | 5,96 | 1481 | 22 | 44 | 62 | 111 | < NG | 20 |

Tabelle 9.33 Integrierte Flächen [FE] der stabilen Produkte nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3 \text{ mg/L}$) in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O_3 /mol SMX_0] | SMX [FE] | P98 [FE] | P126 [FE] | P227 [FE] | P283 [FE] |
|------------|------------------|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 84626 | 17 | 37 | 0 | 18 |
| 1 | 6 | 1,22 | 79148 | 274 | 30 | 33 | 33 |
| 2 | 12 | 2,42 | 67159 | 1046 | 139 | 136 | 207 |
| 3 | 17 | 3,28 | 52156 | 1090 | 227 | 282 | 350 |
| 5 | 29 | 4,38 | 28471 | 1312 | 334 | 590 | 573 |
| 10 | 58 | 5,96 | 1481 | 1260 | 445 | 1499 | 606 |

Tabelle 9.34 Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von SPY ($c_0 = 24,9$ mg/L) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O ₃ /mol SPY ₀] | SPY [FE] | DOC [mg/L] | P172 [FE] | P227 [FE] | P295 [FE] |
|------------|------------------|---|----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 57121 | 13,5 | 100 | 0 | 0 |
| 1 | 6 | 1,22 | 47310 | 14,4 | 396 | 91 | 182 |
| 2 | 12 | 2,43 | 40791 | 14,6 | 720 | 103 | 355 |
| 3 | 17 | 3,28 | 34133 | 13,9 | 968 | 101 | 509 |
| 5 | 29 | 4,47 | 24002 | 14,2 | 666 | 106 | 374 |
| 10 | 58 | 6,32 | 1343 | 11,7 | 127 | 109 | 251 |

Tabelle 9.35 Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von 3-A-5-MI ($c_0 = 9,8$ mg/L) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O ₃ /mol 3-A-5-MI ₀] | 3-A-5-M [FE] | DOC [mg/L] | P126 [FE] |
|------------|------------------|--|--------------|------------|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 17065 | 5,2 | 14 |
| 1 | 6 | 1,22 | 18651 | 6,2 | 104 |
| 2 | 12 | 2,40 | 15043 | 6,0 | 135 |
| 3 | 17 | 3,12 | 11505 | 5,4 | 104 |
| 5 | 29 | 3,77 | 4773 | 5,6 | 121 |
| 10 | 58 | 5,41 | 12 | 4,4 | 39 |

Tabelle 9.36 Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von Sulfanilsäure ($c_0 = 17,3$ mg/L) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O ₃ /mol SSäure ₀] | SSäure [FE] | DOC [mg/L] | Sulfat [FE] |
|------------|------------------|--|-------------|------------|-------------|
| 0 | 0 | 0 | 2260 | 8,67 | < NG |
| 1 | 6 | 1,22 | 2285 | 8,37 | < NG |
| 2 | 12 | 2,43 | 1943 | 8,58 | 78 |
| 3 | 17 | 3,41 | 1348 | 7,95 | 156 |
| 5 | 29 | 4,62 | 399 | 7,64 | 212 |
| 10 | 58 | 5,80 | < NG | 5,92 | 418 |

Tabelle 9.37 Integrierte Flächen [FE] der Produkte nach Ozonung von Sulfanilamid ($c_0 = 17,2$ mg/L) sowie DOC [mg/L] in Reinstwasser (pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

| Zeit [min] | Ozondosis [mg/L] | Zehrung [mol O ₃ /mol SSäure ₀] | SAmid [FE] | DOC [mg/L] | Sulfat [FE] |
|------------|------------------|--|------------|------------|-------------|
| 0 | 0 | 0 | 6390 | 8,05 | < NG |
| 1 | 6 | 1,22 | 3122 | 8,75 | 49 |
| 2 | 12 | 2,42 | 4680 | 8,45 | 72 |
| 3 | 17 | 3,30 | 2604 | 7,80 | 145 |
| 5 | 29 | 4,38 | < NG | 7,50 | 207 |
| 10 | 58 | 5,78 | < NG | 6,20 | 683 |

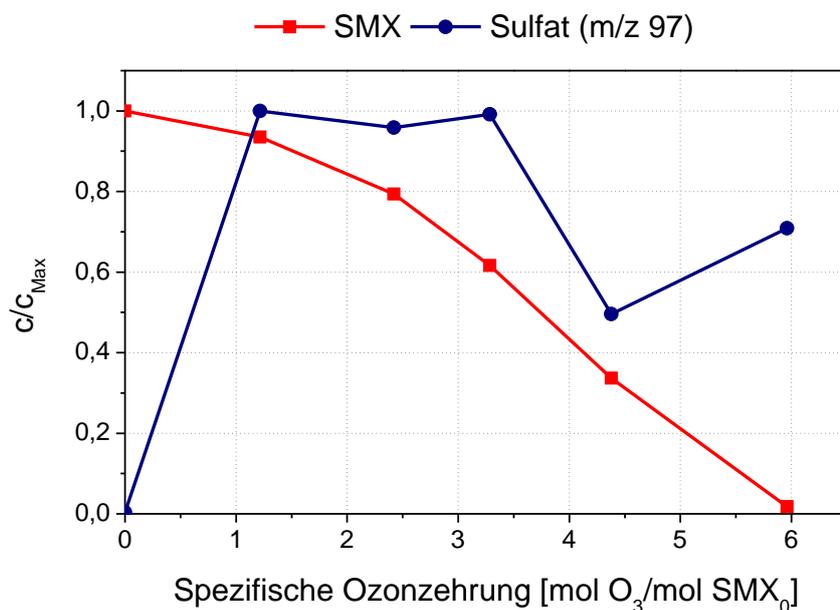
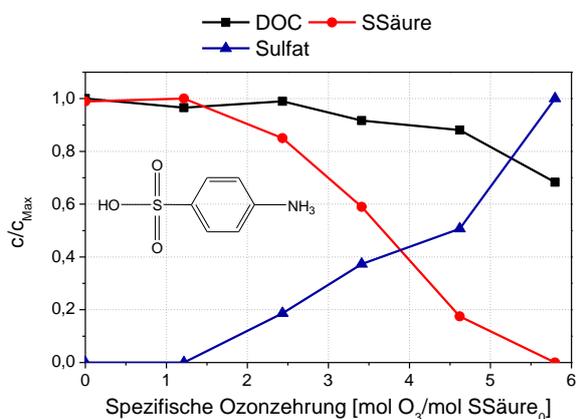


Abbildung 9.7 Detektiertes Sulfat nach Ozonung von SMX ($c_0 = 25,3$ mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH = 7,8), Ergebnisse aus ESI- MS-Messungen

a)



b)

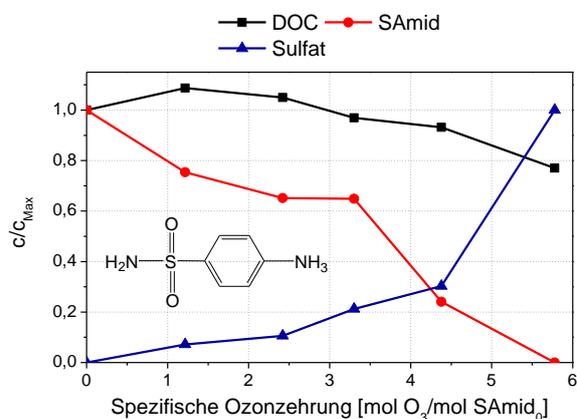
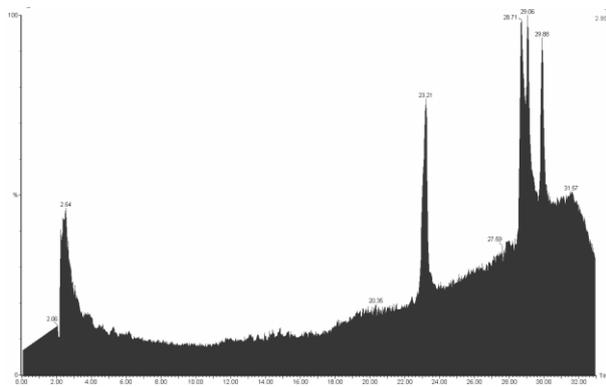
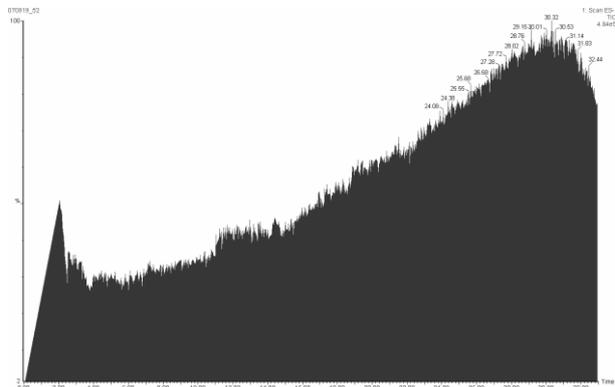


Abbildung 9.8 Detektierte Produkte nach Ozonung von a) Sulfanilsäure ($c_0 = 17,3$ mg/L) und b) Sulfanilamid ($c_0 = 17,2$ mg/L) in Reinstwasser (gepuffert, pH 7,8), Ergebnisse aus ESI- und ESI+ MS-Messungen

TIC: MS+ Scan 90:500 m/z



TIC: MS- Scan 90:500 m/z



TIC: UV-Scan 210:450 nm

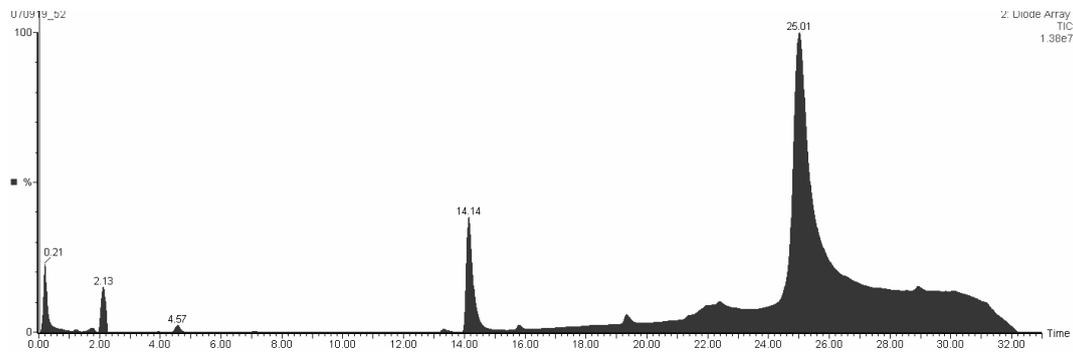
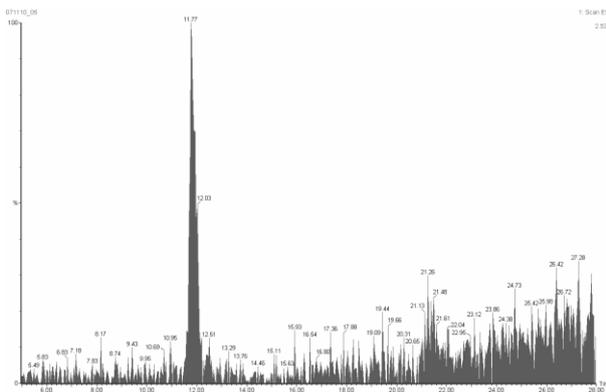
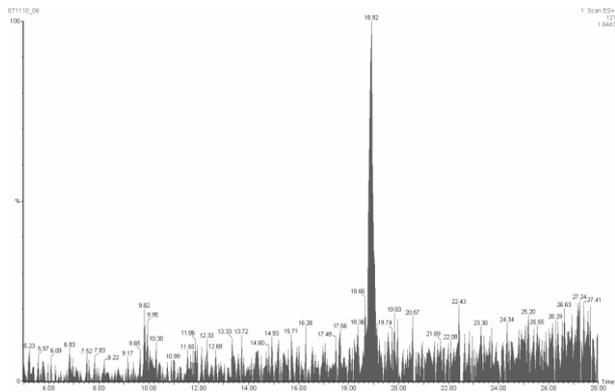


Abbildung 9.9 TIC-Chromatogramme der MS-Scans im positiven und negativen Modus, des UV-Scans in ELGA

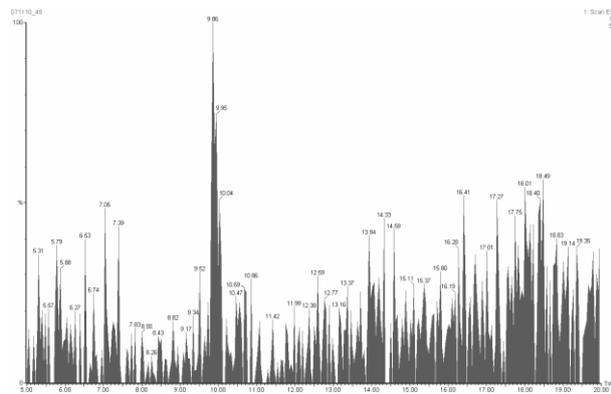
P98



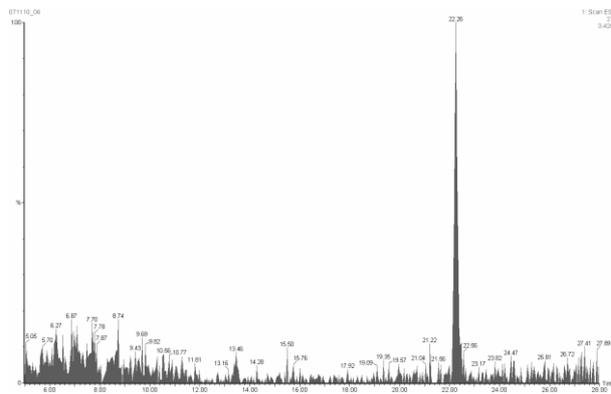
P126



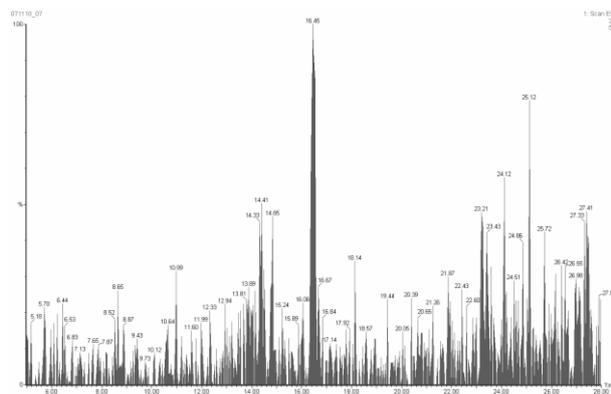
P172



P269



P295



P311

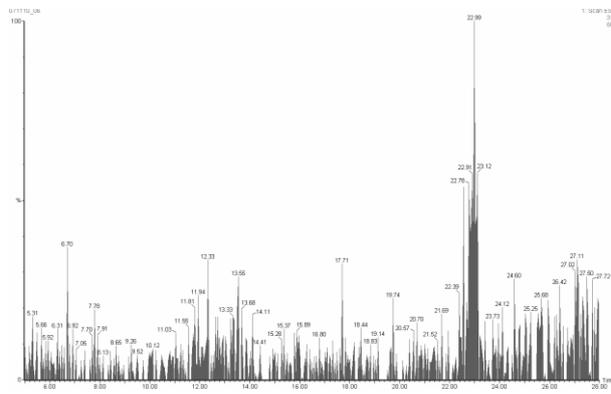
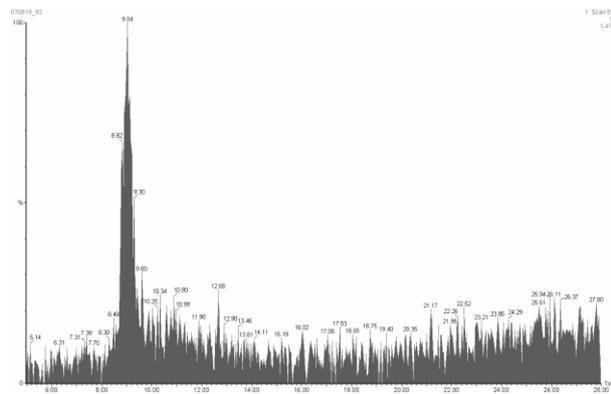
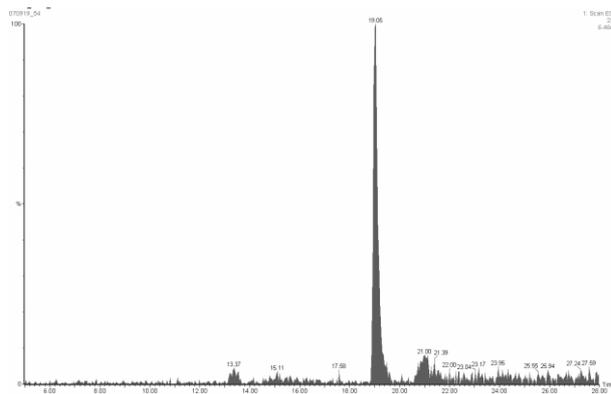


Abbildung 9.10 TIC-Chromatogramme der detektierten Ozonungsprodukte im positiven Modus in ELGA

P197



P227



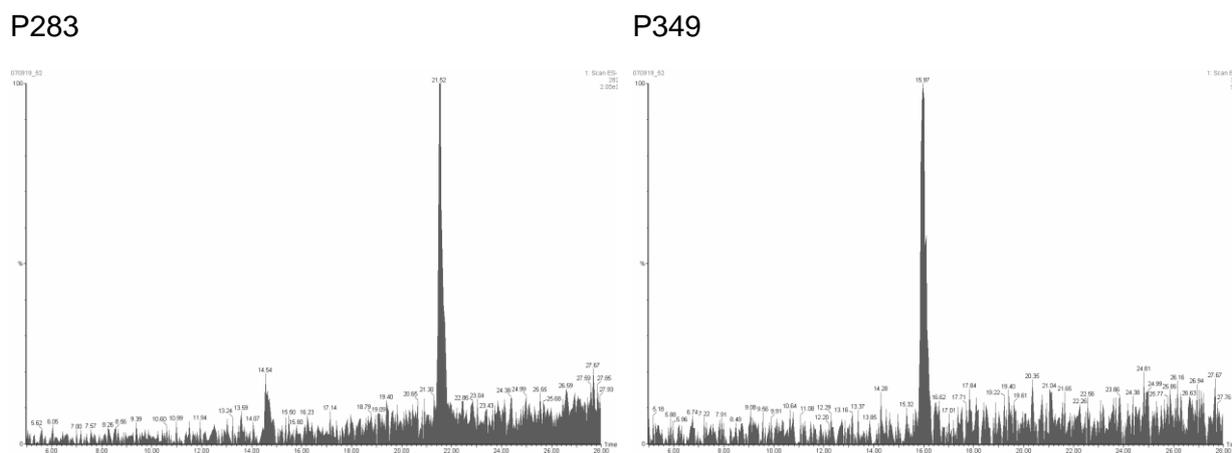


Abbildung 9.11 TIC-Chromatogramme der detektierten Ozonungsprodukte im negativen Modus in ELGA

Tabelle 9.38 Genauere Massen der SMX-Ozonungsprodukte aus LC-Q-TOF-MS²-Analysen, mit Summenformel und Fehler, es wurden nur Produkt-Ionen berücksichtigt, deren Score über 90 liegt

| Produkt mit Fragmenten | Summenformel | Vorläufer-Ion | Ass (m/z) | | Fehler ppm | Score | RT [min] |
|------------------------|------------------|--------------------|-----------|----------|------------|-------|----------|
| | | | Gem. | Kalk. | | | |
| P126 | C8 H14 O | [M+H] ⁺ | 127,1116 | 127,1117 | 0,85 | 99,1 | 6,5 |
| F108 | C8 H12 | [M+H] ⁺ | 109,1012 | 109,1012 | -0,15 | 99,1 | |
| P269 | C10 H11 N3 O4 S | [M+H] ⁺ | 270,0538 | 270,0543 | 1,81 | 98,7 | 25,3 |
| P283 | C10 H9 N3 O5 S | [M+H] ⁺ | 284,0332 | 284,0336 | 1,33 | 97,8 | 27,9 |
| P295 | C10 H17 N O7 S | [M+H] ⁺ | 296,0817 | 296,0798 | -6,34 | 87,3 | 19,3 |
| F243 | | [M+H] ⁺ | 244,0955 | | | | |
| F205 | | [M+H] ⁺ | 206,1398 | | | | |
| P311 | C10 H11 N6 O4 S | [M+H] ⁺ | 312,0646 | 312,0635 | -3,44 | 92,8 | 28,3 |
| P197 | C7 H7 N3 O2 S | [M-H] ⁻ | 196,0185 | 196,0185 | 0,51 | 99,6 | 8,3 |
| P226 | C7 H5 N3 O4 S | [M-H] ⁻ | 225,9931 | 225,9928 | 1,42 | 99,03 | 23,8 |
| F181 | C7 H5 N2 O2 S | [M-H] ⁻ | 179,9998 | 179,9999 | 0,81 | 99,76 | |
| F163 | C7 H5 N3 O2 | [M-H] ⁻ | 162,0308 | 162,0309 | 0,8 | 99,8 | |
| F139 | C6 H5 N O3 | [M-H] ⁻ | 138,0195 | 138,0197 | 1,09 | 99,7 | |
| F133 | C7 H5 N2 O | [M-H] ⁻ | 132,033 | 132,0329 | -0,44 | 99,95 | |
| P283 | C10 H9 N3 O5 S | [M-H] ⁻ | 282,0189 | 282,019 | 0,43 | 98,6 | 27,9 |
| F187 | C6 H5 N O4 S | [M-H] ⁻ | 185,9862 | 185,9867 | 2,52 | 98,5 | |
| F139 | C6 H5 N O3 | [M-H] ⁻ | 138,0195 | 138,0197 | 1,33 | 99,6 | |
| P349 | C10 H11 N3 O7 S2 | [M-H] ⁻ | 347,9964 | 347,9966 | 0,56 | 98,6 | 20,6 |
| F267 | | [M-H] ⁻ | 266,0234 | | | | |
| F171 | | [M-H] ⁻ | 169,991 | | | | |

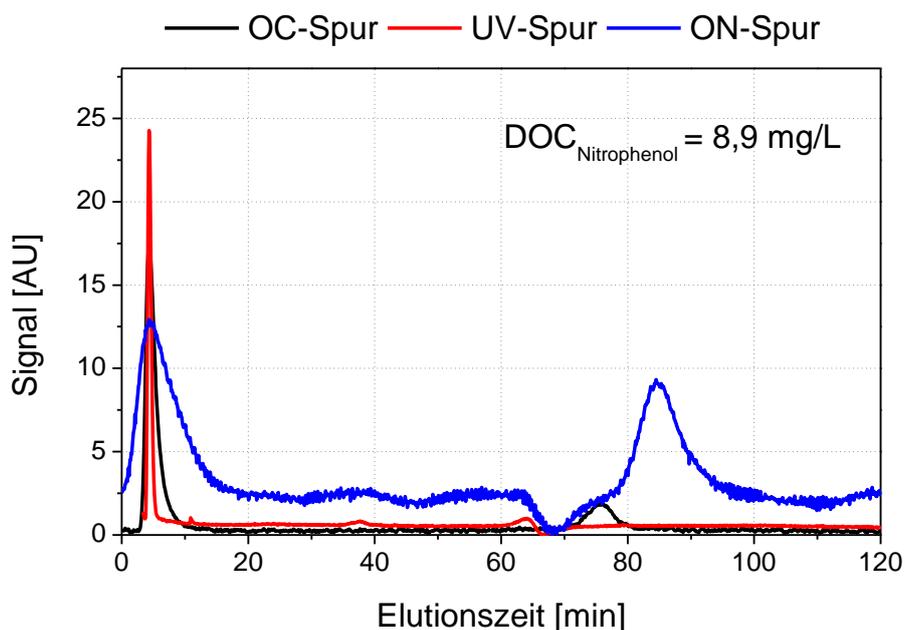


Abbildung 9.12 LC-OCD-Diagramme mit OC-, UV-, und ON-Spur p-Nitrophenol in Reinstwasser ($c_0 = 15,4 \text{ mg/L}$)

| Säulen (n = 21) (02/2000 - 07/2008) | KAA | | KAA+O ₃ | | aerob | | Entfernung [%] |
|--|------------------|-----|--------------------|-----|------------------|-----|----------------|
| | c _{NO3} | SD | c _{NO3} | SD | c _{NO3} | SD | |
| aerob | 8,4 | 1,5 | 8,0 | 1,2 | 7,9 | 1,5 | 1,4 |

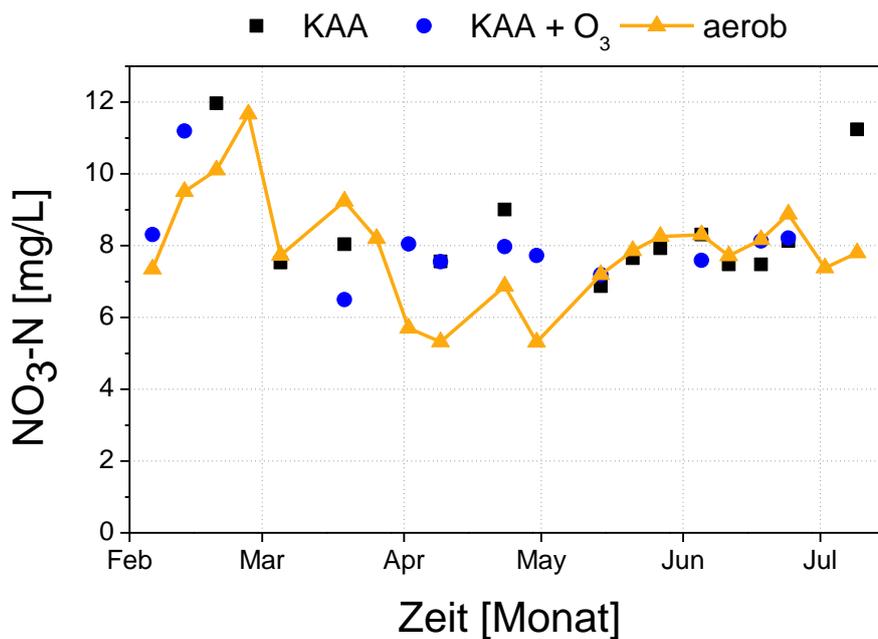


Abbildung 9.13 Nitratwerte der aeroben Säule während des Betriebes mit ozonierten Zulauf

Tabelle 9.39 Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte [FE] nach Ozonung von 6 und 12 mg/L SMX in KAA nach Adsorption, nach 5 Tagen, 12 Tagen, 20 Tagen und nach 26 Tagen vom aeroben Abbaubersuch mit Belebtschlamm ($C_{TS} = 40\text{mg/L}$) als Inokulum bei 20 °C

| Peakflächen [FE] | Medium | 0 | Adsorption | 5 d | 12 d | 20 d | 26 d |
|------------------|----------------------------|------|------------|------|------|------|------|
| SMX | 6 mg/L SMX _{dot} | - | - | - | - | - | - |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 5401 | 7433 | 7239 | 7666 | 8014 | 831 |
| SMX+OH | 6 mg/L SMX _{dot} | - | - | - | - | - | - |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 18 | 17 | 20 | 22 | 0 | 0 |
| 3-A-5-MI | 6 mg/L SMX _{dot} | 199 | 126 | 185 | 202 | 232 | 238 |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 461 | 467 | 393 | 407 | 508 | 595 |
| P126 | 6 mg/L SMX _{dot} | 547 | 249 | 308 | 223 | 138 | 146 |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 538 | 321 | 318 | 277 | 174 | 175 |
| P227 | 6 mg/L SMX _{dot} | 987 | 936 | 857 | 959 | 707 | 1025 |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 2800 | 2623 | 2508 | 2419 | 2532 | 2475 |
| Nitro-SMX | 6 mg/L SMX _{dot} | 906 | 894 | 708 | 926 | 806 | 939 |
| | 12 mg/L SMX _{dot} | 3493 | 3632 | 3418 | 3479 | 3493 | 3463 |

Tabelle 9.40 Konzentrationen der Antibiotika im verwendeten KAA (KA Ruhleben, Berlin), nach Ozonung (KAA+O₃, Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule; Zeitraum 02-04/2008 war Adaptionsphase an ozonierten Zulauf

| Probenahme | KAA | KAA + O ₃ | aerobe Säule | KAA | KAA + O ₃ | aerobe Säule |
|-------------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|
| | ROX [ng/L] | | | CLA [ng/L] | | |
| 27.02.2008 | 477 | < BG | - | 611 | < BG | - |
| 05.03.2008 | - | - | - | - | - | - |
| 02.04.2008 | - | - | 488 | - | - | < BG |
| 16.04.2008 | - | 130 | 430 | - | 119 | < BG |
| 07.05.2008 | 290 | 55 | 90 | 283 | < BG | < BG |
| 28.05.2008 | - | - | 95 | - | - | < BG |
| 10.06.2008 | 308 | - | 319 | 158 | - | < BG |
| 25.06.2008 | 481 | - | 729 | 231 | - | < BG |
| 08.07.2008 | 554 | < BG | 697 | 408 | 79 | 72 |
| 23.07.2008 | - | - | 745 | - | - | 84 |
| MW | 422 | 59 | 449 | 338 | 62 | < BG |
| MEDIAN | 477 | 40 | 459 | 283 | 52 | < BG |

| Probenahme | KAAsäule | KAAsäule + O ₃ | aerobe Säule | KAAsäule | KAAsäule + O ₃ | aerobe Säule |
|---------------|-----------------------------|---------------------------|--------------|------------|---------------------------|--------------|
| | ERY-H ₂ O [ng/L] | | | SMZ [ng/L] | | |
| 27.02.2008 | - | - | - | < BG | < BG | - |
| 05.03.2008 | - | - | - | < BG | < BG | - |
| 02.04.2008 | - | - | < BG | < BG | < BG | 1820 |
| 16.04.2008 | - | < BG | < BG | < BG | < BG | 1205 |
| 07.05.2008 | 370 | < BG | < BG | < BG | < BG | 4171 |
| 28.05.2008 | - | - | < BG | < BG | < BG | 132 |
| 10.06.2008 | 263 | - | < BG | < BG | < BG | 36 |
| 25.06.2008 | 259 | - | < BG | < BG | < BG | 62 |
| 08.07.2008 | 436 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 23.07.2008 | - | - | - | < BG | < BG | < BG |
| <i>MW</i> | 332 | < BG | < BG | < BG | < BG | 931 |
| <i>MEDIAN</i> | 317 | < BG | < BG | < BG | < BG | 97 |
| | SMX [ng/L] | | | TMP [ng/L] | | |
| 27.02.2008 | 452 | < BG | - | 276 | < BG | - |
| 05.03.2008 | - | - | - | - | - | - |
| 02.04.2008 | - | - | 133 | - | - | < BG |
| 16.04.2008 | - | < BG | 147 | - | < BG | < BG |
| 07.05.2008 | 838 | < BG | 56 | 535 | < BG | < BG |
| 28.05.2008 | - | - | 15 | - | - | < BG |
| 10.06.2008 | 505 | - | 29 | 138 | - | < BG |
| 25.06.2008 | 763 | - | 36 | 180 | - | < BG |
| 08.07.2008 | 1114 | < BG | 0 | 210 | < BG | < BG |
| 23.07.2008 | - | - | 49 | - | - | < BG |
| <i>MW</i> | 734 | < BG | 59 | 268 | < BG | < BG |
| <i>MEDIAN</i> | 763 | < BG | 42 | 210 | < BG | < BG |

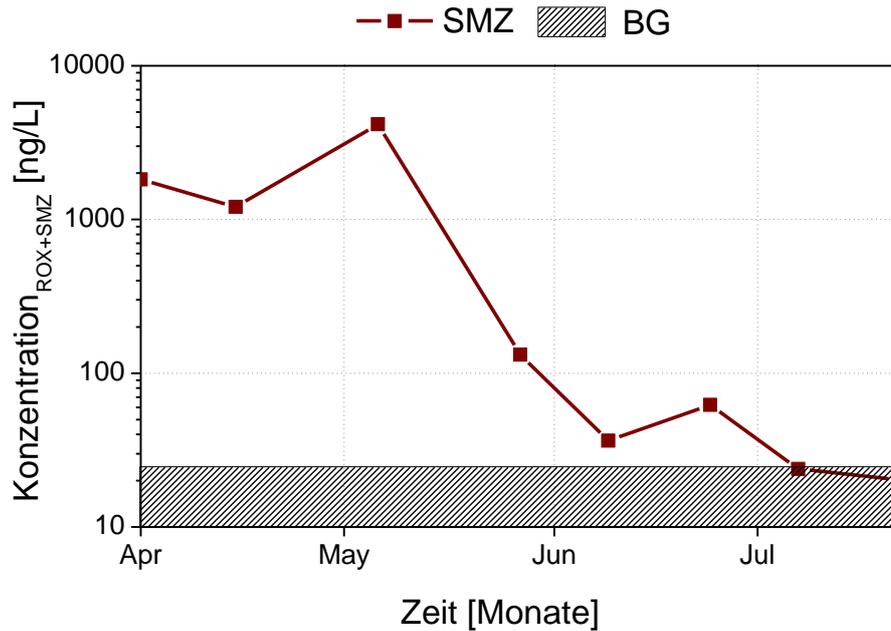
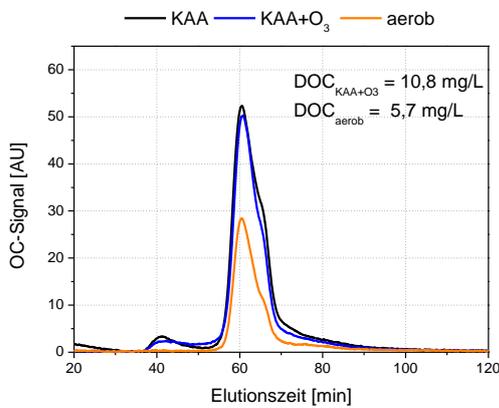


Abbildung 9.14 Zulauf- (ozonierter KAA KA Ruhleben) und Ablaufkonzentration der aeroben Temperatursäule (04-07/2008) von SMZ (Konz. im KAA unterhalb der BG von 25 ng/L), Umgebungstemperatur: 15 – 25 °C

a)



b)

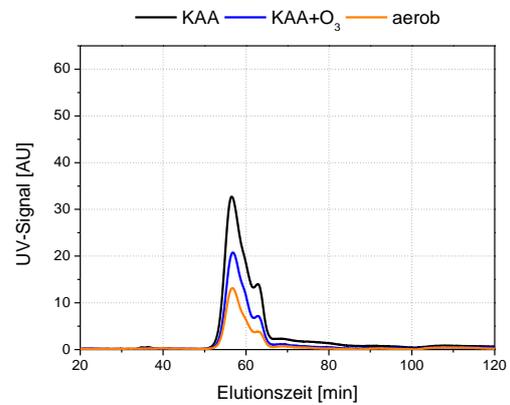


Abbildung 9.15 LC-OCD-Diagramme (55S-Säule) als Beispiel für KAA + O₃ + aerobe Säule vom 28.05.2008, a) OC - Spur, b) UV-Spur

Tabelle 9.41 Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte bei hoher SMX-Konzentration [$\mu\text{g/L}$, FE] nach Ozonung (KAA+O₃, Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule

| Probenahme | KAA-SMX+ O ₃ | aerobe Säule | KAA-SMX + O ₃ | aerobe Säule | KAA-SMX+ O ₃ | aerobe Säule |
|---------------|-------------------------|--------------|--------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | SMX [$\mu\text{g/L}$] | | SMX+OH [FE] | | Sulfanilamid [FE] | |
| 18.11.2008 | 631 | - | 210 | - | n.d. | - |
| 26.11.2008 | 1709 | 1281 | 462 | n.d. | 43 | 55 |
| 03.12.2008 | 1097 | 1073 | 129 | n.d. | 138 | 49 |
| 10.12.2008 | - | 1171 | - | 19 | - | 202 |
| <i>MW</i> | 1146 | 1175 | 267 | 6 | 91 | 102 |
| <i>MEDIAN</i> | 1097 | 1171 | 210 | 0 | 91 | 55 |
| | 3-A-5-MI [FE] | | P126 [FE] | | P227 [FE] | |
| 18.11.2008 | 125 | - | 53 | - | 102 | - |
| 26.11.2008 | 185 | 222 | 216 | n.d. | 265 | 225 |
| 03.12.2008 | 239 | 144 | 173 | n.d. | 76 | 118 |
| 10.12.2008 | - | 808 | - | - | - | 119 |
| <i>MW</i> | 183 | 391 | 147 | - | 148 | 154 |
| <i>MEDIAN</i> | 185 | 222 | 173 | - | 102 | 119 |
| | Nitro-SMX [FE] | | | | | |
| 18.11.2008 | 136 | - | | | | |
| 26.11.2008 | 630 | 389 | | | | |
| 03.12.2008 | 109 | 202 | | | | |
| 10.12.2008 | - | 92 | | | | |
| <i>MW</i> | 292 | 228 | | | | |
| <i>MEDIAN</i> | 136 | 202 | | | | |

Tabelle 9.42 Konzentrationen der SMX-Ozonungsprodukte bei Realkonzentration [ng/L, FE] nach Ozonung (KAA+O₃, Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule

| Probenahme | KAA+ O ₃ | aerobe Säule | KAA + O ₃ | aerobe Säule |
|---------------|---------------------|--------------|----------------------|--------------|
| | SMX [ng/L] | | P227 [FE] | |
| 27.02.2008 | 452 | < BG | 125 | - |
| 05.03.2008 | - | - | - | - |
| 02.04.2008 | - | - | - | - |
| 16.04.2008 | - | < BG | - | - |
| 07.05.2008 | 838 | < BG | 200 | 287 |
| 28.05.2008 | - | - | - | 245 |
| 10.06.2008 | 505 | - | - | - |
| 25.06.2008 | 763 | - | - | - |
| 08.07.2008 | 1114 | < BG | - | - |
| 23.07.2008 | - | - | - | - |
| <i>MW</i> | 734 | < BG | 163 | 266 |
| <i>MEDIAN</i> | 763 | < BG | 163 | 266 |

Tabelle 9.43 Konzentrationen der einzelnen DOC-Fractionen im verwendetem KAA (KA Ruhleben, Berlin), nach Ozonung (KAA+O₃, Dosis: 12 mg/L) und im Ablauf der aeroben Säule

| Probenahme | KAA | KAA + O ₃ | aerobe Säule | Δ _{KAA-Ablauf} | KAA | KAA + O ₃ | aerobe Säule | Δ _{KAA-Ablauf} |
|-------------------|-----------|----------------------|--------------|-------------------------|-------------|----------------------|--------------|-------------------------|
| | | | | | | | | |
| 07.05.2008 | 12,2 | 10,3 | 5,0 | 7,2 | 0,37 | 0,26 | 0,05 | 0,32 |
| 21.05.2008 | 12,2 | 10,8 | 5,6 | 6,6 | 0,34 | 0,66 | 0,11 | 0,23 |
| 10.06.2008 | 12,0 | - | 5,7 | 6,3 | 0,34 | - | 0,04 | 0,30 |
| 25.06.2008 | 12,0 | 10,3 | 6,0 | 5,9 | 0,4 | 0,46 | 0,09 | 0,31 |
| MW | 12,1 | 10,5 | 5,6 | 6,5 | 0,36 | 0,46 | 0,07 | 0,29 |
| MEDIAN | 12,1 | 10,3 | 5,6 | 6,4 | 0,36 | 0,46 | 0,07 | 0,31 |
| | HS [mg/L] | | | | NmNs [mg/L] | | | |
| 07.05.2008 | 5,6 | 5,3 | 2,6 | 3,0 | 3,5 | 3,0 | 1,3 | 2,2 |
| 21.05.2008 | 7,0 | 6,7 | 3,6 | 3,5 | 4,2 | 3,8 | 2,0 | 2,2 |
| 10.06.2008 | 7,0 | - | 3,8 | 3,2 | 4,2 | - | 2,1 | 2,1 |
| 25.06.2008 | 6,5 | 6,4 | 3,9 | 2,6 | 2,6 | 2,0 | 0,9 | 1,6 |
| MW | 6,5 | 6,1 | 3,5 | 3,1 | 3,6 | 2,9 | 1,6 | 2,0 |
| MEDIAN | 6,74 | 6,3 | 3,7 | 3,1 | 3,9 | 3,0 | 1,6 | 2,2 |

Tabelle 9.44 Integrierte UV-Flächen des Bypasspeaks aus LC-OCD-Messungen [AU] des Zulaufs KAA (Ruhleben), im Ablauf der aeroben Säule und Gesamtentfernung im Vergleich zur aeroben Säule mit Vorozonung (Ozondosis: 12 mg/L),

| Probenahme | KAA | aerobe Säule | Gesamt-entfernung [%] | KAA | KAA + O ₃ | aerobe Säule | Gesamt-entfernung [%] |
|-------------------|-----|--------------|-----------------------|------|----------------------|--------------|-----------------------|
| | | | | | | | |
| 29.03.2007 | 7,6 | 8,8 | 14,0 | - | - | - | - |
| 11.04.2007 | 7,3 | 8,8 | 17,4 | - | - | - | - |
| 18.04.2007 | 7,7 | 8,8 | 12,6 | - | - | - | - |
| 25.04.2007 | 7,5 | 8,7 | 13,1 | - | - | - | - |
| 04.05.2007 | 7,7 | 8,7 | 11,2 | - | - | - | - |
| 09.05.2007 | 7,6 | 9,2 | 17,5 | - | - | - | - |
| 23.05.2007 | 7,2 | 9,2 | 21,5 | - | - | - | - |
| 31.05.2007 | 5,8 | 9,2 | 37,2 | - | - | - | - |
| 29.06.2007 | 6,8 | 9,5 | 28,6 | - | - | - | - |
| 05.07.2007 | 6,7 | 9,5 | 29,1 | - | - | - | - |
| 11.07.2007 | 6,5 | 9,5 | 31,7 | - | - | - | - |
| 20.07.2007 | 4,9 | 9,1 | 46,6 | - | - | - | - |
| 08.08.2007 | 7,5 | 9,1 | 17,9 | - | - | - | - |
| 15.08.2007 | 5,4 | 10,7 | 49,5 | - | - | - | - |
| 20.09.2007 | 7,8 | 10,7 | 27,5 | - | - | - | - |
| 08.10.2007 | | 10,7 | - | - | - | - | - |
| 24.10.2007 | 6,3 | 8,6 | 27,3 | - | - | - | - |
| 13.12.2007 | 6,9 | 9,0 | 22,6 | - | - | - | - |
| 30.01.2008 | | 7,8 | - | - | - | - | - |
| 07.05.2008 | - | - | - | 8,9 | 4,1 | 2,8 | 68,3 |
| 21.05.2008 | - | - | - | 9,9 | 5,7 | 3,2 | 68,0 |
| 10.06.2008 | - | - | - | 9,9 | 5,7 | 3,4 | 66,3 |
| 25.06.2008 | - | - | - | 13,9 | 6,9 | 4,4 | 68,3 |
| MW | 6,9 | 9,2 | 25,0 | 10,7 | 5,6 | 3,4 | 67,7 |
| MEDIAN | 0,9 | 0,8 | 11,4 | 9,9 | 5,7 | 3,3 | 68,1 |

Tabelle 9.45 Antibiotika- und DOC-Konzentrationen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China)

| ROX [ng/L] | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | BG |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1. Kampagne | 96 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| extra Kampagne | 118 | 60 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 2. Kampagne | 169 | 201 | 120 | 51 | 65 | 50 |
| 3. Kampagne | 236 | 325 | 156 | < BG | 61 | 50 |
| CLA [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | < BG | < BG | 0 | 0 | 0 | 50 |
| extra Kampagne | < BG | 50 |
| 2. Kampagne | 0 | 53 | 93 | < BG | < BG | 50 |
| 3. Kampagne | 0 | 146 | 94 | < BG | < BG | 50 |
| ERY-H₂O [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | < BG | < BG | 0 | 0 | 0 | 50 |
| extra Kampagne | 51 | < BG | < BG | < BG | < BG | 50 |
| 2. Kampagne | < BG | 50 |
| 3. Kampagne | 73 | 101 | < BG | < BG | < BG | 50 |
| SMZ [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 32 | 30 | < BG | < BG | 36 | 25 |
| extra Kampagne | 121 | 144 | < BG | 79 | 86 | 25 |
| 2. Kampagne | 105 | 65 | < BG | < BG | 38 | 25 |
| 3. Kampagne | < BG | 25 |
| SMX [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 647 | 549 | < BG | 204 | < BG | 25 |
| extra Kampagne | 719 | 892 | 26 | 217 | 176 | 25 |
| 2. Kampagne | 720 | 720 | 61 | 57 | 50 | 25 |
| 3. Kampagne | 469 | 978 | 101 | 65 | 97 | 25 |
| TMP [ng/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | < BG | 25 |
| extra Kampagne | < BG | 25 |
| 2. Kampagne | < BG | 25 |
| 3. Kampagne | < BG | 35 | < BG | < BG | < BG | 25 |
| DOC [mg/L] | | | | | | |
| 1. Kampagne | 4,1 | 4,6 | 4,8 | 1,9 | 1,7 | 0,5 |
| extra Kampagne | 4,4 | 3,8 | 4,0 | 3,3 | 1,9 | 0,5 |
| 2. Kampagne | 4,0 | 4,1 | 3,6 | 2,7 | 1,6 | 0,5 |
| 3. Kampagne | 4,0 | 3,3 | 3,4 | 1,3 | 2,3 | 0,5 |

Tabelle 9.46 Konzentrationen der DOC-Fraktionen aller Kampagnen auf der Pilotanlage in Gaobeidian (China) aus LC-OCD-Messungen [mg/L]

| OC [mg/L] (aus Bypass) | KAA | FT | O₃ | B_{AR} | B_{EX} |
|-------------------------------|------------|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. Kampagne | 5,0 | 5,3 | 5,7 | 2,2 | 2,1 |
| extra Kampagne | 5,5 | 4,4 | 5,2 | 4,2 | 2,7 |
| 2. Kampagne | 4,9 | 5,1 | 4,5 | 3,6 | 2,0 |
| 3. Kampagne | 5,4 | 4,2 | 3,9 | 1,7 | 3,1 |
| BP [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 0,23 | 0,38 | 0,34 | 0,02 | 0,09 |
| extra Kampagne | 0,22 | 0,34 | 0,24 | 0,08 | 0,02 |
| 2. Kampagne | 0,12 | 0,18 | 0,21 | 0,17 | 0,05 |
| 3. Kampagne | 0,39 | 0,18 | 0,10 | 0,09 | 0,10 |
| HS [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 3,4 | 3,9 | 4,2 | 1,6 | 1,3 |
| extra Kampagne | 3,8 | 3,7 | 3,6 | 2,5 | 1,7 |
| 2. Kampagne | 2,5 | 2,0 | 1,7 | 1,9 | 1,1 |
| 3. Kampagne | 2,9 | 2,1 | 2,1 | 0,9 | 1,6 |
| NmNs [mg/L] | | | | | |
| 1. Kampagne | 1,22 | 1,52 | 1,39 | 1,15 | 0,49 |
| extra Kampagne | 1,27 | 1,07 | 0,95 | 1,00 | 0,34 |
| 2. Kampagne | 0,66 | 0,73 | 0,44 | 0,49 | 0,32 |
| 3. Kampagne | 1,85 | 1,59 | 1,59 | 0,58 | 1,27 |