

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

FST 1 DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut

FST 2 DVGW e.V., Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, TZW

FST 3 DECHEMA-Forschungsinstitut

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16389N**

***Entwicklung eines elektrochemisch-mikrobiologischen Verfahrens zur Eliminierung von
Arzneimittelrückständen bei der Abwasserbehandlung***

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2010 - 31.08.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt, 28.11.2012
Ort, Datum


Klaus-Michael Mangold

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

FST 1 DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut

FST 2 DVGW e.V., Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, TZW

FST 3 DECHEMA-Forschungsinstitut

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16389N**

***Entwicklung eines elektrochemisch-mikrobiologischen Verfahrens zur Eliminierung von
Arzneimittelrückständen bei der Abwasserbehandlung***

(Bevilligungszeitraum: 01.03.2010 - 31.08.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Karlsruhe, 21.11.2012

Ort, Datum

Andreas Tiehm

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Das Forschungsvorhaben befasste sich mit der Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Elimination von pharmazeutischen Spurenstoffen aus Abwasser. Hierbei wird die Adsorption an Aktivkohle mit der anschließenden elektrochemischen Desorption und dem elektrochemischen Abbau der Arzneimittel kombiniert.

Fünf Arzneimittel wurden untersucht. Der elektrochemische, oxidative Abbau der Substanzen konnte gezeigt werden und für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizesäure auch der reduktive Abbau.

Der Einsatz einer bordotierten Diamant-Elektrode (BDD) ist für den Abbau stabiler Verbindungen unverzichtbar. Die Aufkonzentrierung der Substanzen bewirkt eine höhere Stromausbeute und ist somit energetisch günstiger.

Alle untersuchten Substanzen werden an Aktivkohle adsorbiert, wobei die Adsorption an polarisierter Aktivkohle schneller erfolgt, als an nicht polarisierter.

Die Desorption der adsorbierten Substanzen erfolgt bei negativer Polarisation der Aktivkohle. Ionische, wie nicht-ionische Substanzen werden bei negativer Polarisation desorbiert.

Eine technische Zelle wurde entwickelt. Kombinierte Adsorption-Desorption ist in dieser Zelle möglich, wobei bis zu 65% der Substanzen desorbiert werden.

Die Desorption erfolgt schneller als die Adsorption, sodass die Adsorption in diesem Verfahren den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Der Abbaumechanismus von Amidotrizesäure wurde untersucht. Es findet eine stufenweise reduktive Dehalogenierung statt.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Das Vorhaben zur Entwicklung eines elektrochemisch-mikrobiologischen Verfahrens zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen bei der Abwasserbehandlung beinhaltete die Durchführung mehrerer Arbeitspakete zur Demonstration der Machbarkeit des vorgeschlagenen Konzepts. Die einzelnen Arbeitspakete wurden auf die durchführenden Forschungsstellen am TZW und DFI aufgeteilt. Während der 2,5-jährigen Projektdauer wurde das Ziel des Forschungsvorhabens erreicht, dessen Ergebnisse im Folgenden zusammengefasst werden:

Elektrochemische Umsetzung von Pharmazeutika (DFI, TZW)

An ausgewählten Leitsubstanzen sollen elektrochemische Untersuchungen in synthetischen Wässern durchgeführt werden. Dabei sollen die elektrochemischen Parameter sowie der Umsatz bestimmt und die gebildeten Abbauprodukte identifiziert werden.

Fünf Leitsubstanzen wurden ausgewählt. Die elektrochemischen Untersuchungen sind in Kapitel 4.1 dargestellt. Hierbei wurde auch ermittelt, ob der Einsatz von bordotierten Diamant Elektroden notwendig ist (Kapitel 4.1.5 und 4.1.6). Der Abbaumechanismus des iodierten Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure wird detailliert in Kapitel 4.7 beschrieben.

Die für einen weitgehend vollständigen elektrochemischen Umsatz von Modellsubstanzen nötigen Parameter konnten mit Laborsystemen ermittelt werden.

Einfluss der elektrochemischen Reaktionen auf die Ökotoxizität und biologische Abbaubarkeit (TZW)

Mittels chemischer Analytik soll ermittelt werden, ob bei der elektrochemischen Umsetzung der ausgewählten Modellsubstanzen sowie der Mischung von pharmazeutischen Wirkstoffen in synthetischen Lösungen sowie in Realproben Metabolite gebildet werden. Von Proben, die elektrochemisch behandelt wurden, wird die biologische Abbaubarkeit ermittelt. Des Weiteren wird die Entwicklung der Toxizität während der Behandlung und dem nachfolgenden biologischen Abbau verfolgt.

In Abhängigkeit der elektrochemischen Versuchsbedingungen wurden Metabolite nachgewiesen (Kapitel 4.1). Teilweise ergab sich eine Erhöhung der Toxizität die auch nach biologischer Behandlung nicht zurückging (Kapitel 4.2.2). Die in den elektrochemisch

vorbehandelten Proben entstandenen Reaktionsprodukte (gemessen als HPLC-Peakfläche oder DOC) wurden durch mikrobiologischen Abbau verringert. (Kapitel 4.2.1).

Gesteuerte Desorption mittels Polarisierung von Aktivkohle (DFI)

An Festbettelektroden aus Aktivkohle sollen ausgewählte Leitsubstanzen adsorbiert und anschließend durch Polarisierung desorbiert werden. Die elektrochemischen Parameter sind im Hinblick sowohl auf die Regenerierung der Aktivkohle als auch auf eine hohe Abbaurate der Leitsubstanzen zu optimieren.

Zunächst wurde das Adsorptionsverhalten der Arzneimittel an Aktivkohle untersucht (Kapitel 4.3). Anschließend wurde die Desorption der Arzneimittel aus beladener Aktivkohle in unterschiedlichen Laborzellen untersucht (Kapitel 4.4).

Kombination von Adsorption/Desorption und elektrochemischer Umsetzung zur Elimination von Arzneimittelrückständen in synthetischen Wässern (DFI, TZW)

Als erster Verfahrenstest soll die Kombination von Adsorption/elektrochemischer Desorption an Aktivkohle und Elektrolyse für ausgewählte Leitsubstanzen in einer definierten Wassermatrix charakterisiert werden. Hierfür soll ein neuartiges Elektrolysemodul für den kontinuierlichen Betrieb am DFI entwickelt werden.

In einer Durchflusszelle im Labormaßstab wurde die Adsorption und Desorption sowie die elektrochemische Umsetzung am Beispiel von Amidotrizoesäure untersucht. Durch Polarisierung der beladenen Aktivkohle konnte Desorption und elektrochemischer Abbau nachgewiesen werden (Kapitel 4.4 und 4.5). Eine technische Zelle wurde entworfen und gebaut. Ihr Aufbau ist in Kapitel 4.5.1 dargestellt. Kombinierte Adsorptions-Desorptions-Versuche wurden in dieser Zelle durchgeführt (Kapitel 4.5).

Kombination von Adsorption/Desorption und elektrochemischer Umsetzung zur Elimination von pharmazeutischen Reststoffen in realen Abwässern (DFI, TZW)

In realen Wässern (Kläranlagenablauf, Krankenhausabwasser, Produktionsabwasser) sollen Leitsubstanzen vor und nach einer elektrochemischen Behandlung quantifiziert und der Einfluss der Matrix ermittelt werden.

Ein Teil der Versuche zur elektrochemischen Umsetzung von Pharmazeutika wurden in realen Abwässern durchgeführt (Kapitel 4.1.6.6, 4.1.6.7 und 4.2.1.2). Ein weitgehend vollständiger Umsatz aufdotierter Modellschubstanzen wurde ermittelt.

Effekt von Polarisation und elektrochemischen Reaktionen auf die Biofilmbildung und Sorptionskapazität (TZW)

Es wird untersucht, welchen Einfluss die Polarisation auf die Besiedelung der Aktivkohle hat und welchen Einfluss ein Biofilm auf die Eigenschaften der Aktivkohle hat.

Bei einer bewachsenen Aktivkohle in einer Durchflusszelle verringerte die Polarisation die Aktivität des Biofilms nicht. Daher erscheint die Kombination von elektrochemischer und mikrobiologischer Behandlung im Hinblick auf die Energieeffizienz besonders erfolgversprechend (Kapitel 4.6).

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Geplante spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss	Diskussion der Forschungsergebnisse, weitere Versuchsplanung und Transfer in die Industrie	Gemeinsame Sitzung und Besuche einzelner Mitglieder	09.06.2010 (Kick-Off) 31.08.2011 15.05.2012
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	Projektinformationen auf DFI-Seiten: http://dechema-dfi.de und TZW-Seiten: http://www.tzw.de	Jährliche Aktualisierung
Ausstellungsstand in Schloss Bellevue, Berlin	Vorstellung des Projektes einer breiten Öffentlichkeit aus Fachleuten und interessierten Laien	Woche der Umwelt auf Einladung des Bundespräsidenten	04. – 06.06.2012
Vorträge und Poster auf Tagungen	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse	Nationale und internationale Tagungen	- 13. – 15.09.2010: „Electrochemistry“, Bochum (Poster) - 22. – 24.09.2010: „Genotoxicity in aquatic systems“, Freiburg (Poster) - 26.09. – 01.10.2010: International Society of Electrochemistry, 61th meeting, Nizza (Poster) - 04. – 07.09.2011: GDCh-

			<p>Wissenschaftsforum, Bremen (Poster)</p> <p>- 25. – 29.09.2011: ProcessNet-Jahrestagung, Berlin (Vortrag)</p> <p>- 18. – 22.06.2012: ACHEMA-Kongress, Frankfurt (Vortrag)</p> <p>- 19. – 24. 8.2012: International Society of Electrochemistry, 63rd meeting, Prag (Vortrag)</p> <p>- 17. – 19.09.2012: "Electrochemistry", München (Vortrag und Poster)</p> <p>- dauerhaft: Poster im DFI</p>
Übernahme in die berufliche Weiterbildung	Vorstellung der neuen Verfahrens vor Planern, Ingenieuren, Wissenschaftlern und Behördenvertretern	DECHEMA-Fortbildungstag „Methoden und Trends in der Wasserbehandlung“	07.06.2011 (33 Teilnehmer)
Beratung von Unternehmen	Transfer der Ergebnisse und mögliche industrielle Umsetzung	Persönliches Gespräch oder telefonisch	Laufend während des Projektes

Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	Projektinformationen auf DFI-Seiten: http://dechema-dfi.de und TZW-Seiten: http://www.tzw.de	Inhalte bleiben auch nach Projektende im Netz verfügbar
Publikation in Fachzeitschriften	Verbreitung der Ergebnisse	z. B. in Chemie Ingenieur Technik oder Altlasten Spektrum	Mehrere Publikationen in Vorbereitung (Ende 2012 / Anfang 2013)
Vorträge und Poster auf Tagungen	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse	Nationale und internationale Tagungen	06. -08.05.2013: Wasser 2013, Goslar (Vortrag oder Poster)
Bericht im ProcessNet-Arbeitsausschuss „Elektrochemische Prozesse“	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse mit Fachkollegen	Ausschusssitzung	21.01.2013
Bericht auf dem Stiftungstag des DFI	Verbreitung und Diskussion der Ergebnisse	Öffentliches Kolloquium	13.12.2012
Beratung von Unternehmen	Transfer der Ergebnisse und mögliche industrielle Umsetzung	Persönliches Gespräch oder telefonisch	Auch nach Ende des Projektes

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	10
Abkürzungsverzeichnis.....	12
1 Einleitung	13
1.1 Stand der Forschung.....	13
2 Aufgabenstellung	17
2.1 Forschungsziele	19
3 Experimentelles.....	20
3.1 Material und Methoden.....	20
3.1.1 Chemikalien (DFI)	20
3.1.2 Geräte und Materialien (DFI).....	20
3.1.3 Angewandte Analyseverfahren (TZW).....	21
3.1.3.1 Nachweis Arzneimittelstoffe (und Metabolite??) mittels Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie (HPLC)	21
3.1.3.2 Ionenchromatographie (IC)	22
3.1.3.3 Ermittlung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts (DOC)	23
3.1.3.4 Elektrodenmessung	23
3.1.3.5 Überprüfung der Wasserstoffperoxidbildung (H ₂ O ₂)	24
3.1.3.6 Bestimmung der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen.....	24
3.1.3.7 Jodat-Analytik	24
3.1.3.8 Leuchtbakterienhemmtest.....	25
3.1.4 Analytik (DFI)	25
3.1.4.1 UV/Vis-Spektroskopie	25
3.1.4.2 HPLC	26
3.2 Durchführung der Experimente (TZW)	27
3.2.1 Elektrochemische Abbaueversuche in einer Elektrolysezelle	27

3.2.1.1	Aufbau der Elektrolysezelle	27
3.2.1.2	Eingesetzte Elektrodenmaterialien	28
3.2.1.3	Bipolare Membran	29
3.2.1.4	Versuchsdurchführung	29
3.2.1.5	Versuchsübersicht.....	31
3.2.2	Elektrochemische Abbauprobungen in einer Durchflusszelle	32
3.2.2.1	Aufbau und Betrieb der Durchflusszelle zur Adsorption, Desorption und zum elektrochemischen Abbau von Amidotrizoesäure	32
3.2.2.2	Aufbau und Betrieb der Durchflusszelle zur Untersuchung des Einflusses der Polarisation auf Biofilme	34
3.2.3	Mikrobiologische Abbauprobungen	36
3.2.3.1	Untersuchte Parameter	36
3.2.3.2	Messprinzip des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB)	36
3.2.3.3	Zusammensetzung der synthetischen Medien	36
3.2.3.4	Inokulum	37
3.2.3.5	Versuchsbeschreibung.....	38
3.2.3.6	Versuchsübersicht.....	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Elektrochemisches Verhalten der Arzneimittel.....	42
4.1.1	Cyclovoltammetrie.....	42
4.1.2	Abbau der Substanzen – Spektroelektrochemische Untersuchungen	43
4.1.3	Einfluss des Potentials	44
4.1.4	Elektrochemische Umsetzung mittels GK-Elektroden (TZW).....	47
4.1.4.1	Einzelsubstanzversuche.....	47
4.1.4.2	Versuche mit Substanzgemisch	49
4.1.5	Einfluss des Elektrodenmaterials (DFI)	53
4.1.5.1	Abbau von Carbamazepin an BDD und Glaskohlenstoff	53
4.1.5.2	Abbau von Amidotrizoesäure an BDD und Glaskohlenstoff	55

4.1.6	Elektrochemische Umsetzung mittels BDD-Elektroden (TZW)	57
4.1.6.1	Elektrochemische Carbamazepin-Umsetzung	57
4.1.6.2	Elektrochemische Diclofenac-Umsetzung	58
4.1.6.3	Elektrochemische Amidotrizesäure-Umsetzung	59
4.1.6.4	Elektrochemische Amidotrizesäure-Umsetzung mit bipolarer Membran	64
4.1.6.5	Elektrochemische Umsetzung einer Pharmakamischung in synthetischem Medium	67
4.1.6.6	Elektrochemische Umsetzung einer Pharmakamischung in Kläranlagenablauf	70
4.1.6.7	Elektrochemische Umsetzung von Kläranlagenablauf	72
4.1.7	Einfluss der Ausgangskonzentration auf die Abbaurate am Beispiel Amidotrizesäure	73
4.2	Einfluss der elektrochemischen Reaktionen auf die Ökotoxizität und biologische Abbaubarkeit	75
4.2.1	Mikrobiologische Abbauuntersuchungen	75
4.2.1.1	Pharmakamischung in synthetischer Lösung	75
4.2.1.2	Kläranlagen-Ablauf aufdotiert mit Pharmakamischung	78
4.2.1.3	Amidotrizesäure in synthetischem Medium	82
4.2.1.4	Carbamazepin in synthetischem Medium	83
4.2.2	Beurteilung der toxischen Entwicklung	85
4.2.2.1	Einzelsubstanzversuche	85
4.2.2.2	Versuche mit Pharmakamischungen	87
4.3	Verhalten der Aktivkohle	91
4.3.1	Polarisation von Aktivkohle	91
4.3.2	Aktivkohle-Belastungstest	93
4.3.3	Adsorptionsverhalten	94
4.3.3.1	Adsorptionsverhalten von Amidotrizesäure	95
4.3.3.2	Polarisierte Adsorption	97
4.3.4	Verwendung anderer Adsorbentien	98

4.4	Elektrochemische Desorption.....	98
4.4.1	Desorption in einer Laborzelle.....	98
4.4.2	Desorption in nicht-geteilter Zelle	100
4.4.2.1	Desorption von Ibuprofen	100
4.4.2.2	Desorption von Amidotrizoensäure	102
4.4.3	Desorption in geteilter Zelle.....	103
4.4.4	Desorption von nicht-ionischen Substanzen am Beispiel Sulfamethoxazol....	105
4.5	Kombinierte Adsorption - Desorption in technischer Zelle	106
4.5.1	Konstruktion der technischen Zelle (DFI).....	107
4.5.2	Messungen in technischer Zelle (DFI)	109
4.5.3	Kombination von Adsorption/Desorption und elektrochemischer Umsetzung zur Elimination von Arzneimittelrückständen in synthetischen Wässern (TZW)	114
4.5.4	Kombinierte Adsorption – Desorption in geteilter Laborzelle.....	118
4.5.4.1	Leistungsfähigkeit der Desorption	119
4.5.4.2	Langzeitstabilität des Systems	120
4.6	Effekt von Polarisation und elektrochemischen Reaktionen auf die Biofilmbildung	122
4.7	Abbau und Mechanismus-Aufklärung von Amidotrizoensäure.....	125
4.7.1	Spektroelektrochemische Messungen von Amidotrizoensäure.....	126
4.7.2	Reduktive Deiodierung von Amidotrizoensäure	127
4.7.3	Identifizierung der Abbau-Produkte	129
4.7.4	Cyclovoltammetrie von Amidotrizoensäure.....	131
4.8	Ableitung von Gesetzmäßigkeiten.....	133
4.9	Betriebskostenkalkulation.....	133
5	Zusammenfassung.....	135
6	Ausblick.....	137
7	Literatur.....	138

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Diamantelektroden [15].	15
Abbildung 2: Schematische Darstellung des technischen Moduls und der Verfahrensschritte Adsorption (A) und elektrochemische Desorption (B).	18
Abbildung 3: Fotografie der Plexiglaszelle für die Elektrolyseversuche.....	28
Abbildung 4: Fotografie der GK- und BDD-Elektroden.....	28
Abbildung 5: Funktionsprinzip der bipolaren Membran [39].	29
Abbildung 6: Fotografie der Versuche zum elektrochemischen Abbau	30
Abbildung 7: Versuchsschema zur Untersuchung des Abbaus und der Desorption von ATS in einer Durchflusszelle	33
Abbildung 8: Versuchsschema zur Untersuchung des Einflusses der Polarisierung auf die Biofilmbildung in einer Durchflusszelle	35
Abbildung 9: OxiTop-System [Quelle: www.wtw.de]	36
Abbildung 10: Cyclovoltammogramm der Sulfamethoxazol-Lösung an Platin, 20mV/s, entgast.	43
Abbildung 11: Cyclovoltammogramm der Carbamazepin-Lösung an Glaskohlenstoff, 20mV/s, entgast.	43
Abbildung 12: Spektroelektrochemische Messung (Differenz-Spektrum) in einer Carbamazepin-Lösung bei Polarisation mit +2 mA/cm ² für 90 min an Ti-Pt.	44
Abbildung 13: Potentialabhängiger Abbau von Carbamazepin an GC bei anodischer Polarisation. Rote Kurve: Extinktion von Carbamazepin, grüne Kurven: Extinktionen von Produkten.....	45
Abbildung 14: Abnahme von Carbamazepin bei Polarisation mit 1200mV vs Ag/AgCl an GC. Darstellung der UV/Vis-Spektren und HPLC-Analyse.....	46
Abbildung 15: Abnahme von Carbamazepin bei Polarisation mit 1800mV vs Ag/AgCl an GC. Darstellung der UV/Vis-Spektren und HPLC-Analyse.....	46
Abbildung 16: Konzentrationsverläufe der zudosierten Pharmaka bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen (GK).	48
Abbildung 17: Metabolitenbildung während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuchs mit ATS (hohe LF; GK)	49
Abbildung 18: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; GK).	50
Abbildung 19: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; GK).....	51
Abbildung 20: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; GK).....	52
Abbildung 21: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; GK)	53

Abbildung 22: Abbaurate von Carbamazepin bei galvanostatischer Polarisation mit +2mA/cm ² an verschiedenen Elektroden (BDD: grün, GC: schwarz, Ti-Pt: blau).....	54
Abbildung 23: Abnahme von Carbamazepin bei galvanostatischer Polarisation mit 2 mA/cm ² bezogen auf die verrichtete elektrische Arbeit.	55
Abbildung 24: Abnahme von Amidotrizoesäure bei galvanostatischer Polarisation mit 2mA/cm ² bezogen auf die Zeit.....	56
Abbildung 25: Abnahme von Amidotrizoesäure bei galvanostatischer Polarisation mit 2mA/cm ² bezogen auf die elektrische Arbeit.....	56
Abbildung 26.: HPLC-Peaks nach Abbau von Amidotrizoesäure an BDD.....	56
Abbildung 27: HPLC-Peaks nach Abbau von Amidotrizoesäure an GC.....	56
Abbildung 28: Konzentrationsverlauf von CBZ beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch (hohe LF; BDD).....	57
Abbildung 29: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch mit CBZ (hohe LF; BDD).....	58
Abbildung 30: Konzentrations- und pH-Verlauf von DCF beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch (niedrige LF; BDD).....	59
Abbildung 31: Konzentrationsverläufe von ATS bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen (niedrige LF; BDD).	60
Abbildung 32: Verlauf der gemessenen DOC-Gehalte bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen mit ATS (niedrige LF; BDD).....	61
Abbildung 33: Metabolitenbildung während der elektrochemischen Einzelsubstanzversuche mit ATS_1 und ATS_2 (niedrige LF; BDD).....	61
Abbildung 34: Metabolitenbildung während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches mit ATS_3 (niedrige LF; BDD).....	62
Abbildung 35: Bilanzierung der tatsächlichen und berechneten Iodid-Freisetzung aus dem ATS-Molekül während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches von ATS_1 (niedrige LF; BDD).	63
Abbildung 36: : Bilanzierung der tatsächlichen und berechneten I-Freisetzung aus dem ATS-Molekül während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches von ATS_2 (niedrige LF; BDD).	64
Abbildung 37: : Konzentrationsverläufe von ATS in den jeweiligen Kammern während des elektrochemischen Abbauversuchs und dem Einsatz der bipolaren Membran (niedrige LF; BDD).....	65
Abbildung 38: Verlauf der gemessenen DOC-Gehalte in den jeweiligen Kammern während des elektrochemischen Abbauversuches von ATS und dem Einsatz der bipolaren Membran (niedrige LF; BDD).....	65
Abbildung 39: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; BDD) und pH-Verlauf.	67
Abbildung 40: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; BDD).	68

Abbildung 41: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; BDD) und pH-Verlauf.....	69
Abbildung 42: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; BDD).	69
Abbildung 43: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf (BDD).....	70
Abbildung 44: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf (BDD).	71
Abbildung 45: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Ausgangskonzentration beim Abbau von Amidotrizoesäure an BDD.	75
Abbildung 46: Konzentrationsverlauf der Pharmaka im Mix-Versuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).	76
Abbildung 47: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Mix Versuch zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).....	77
Abbildung 48: Sauerstoffverbrauchskurven der fünf Ansätze im Abbaueversuch zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit eines elektrochemisch vorbehandelten Pharma-Mix. EC: elektrochemisch vorbehandelte Probe; OEC: ohne elektrochemische Vorbehandlung; PK: Positivkontrolle; BL: Blank-Ansatz; ST: Sterilkontrolle.....	78
Abbildung 49: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka im Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau)	79
Abbildung 50: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Mix Versuch mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).....	80
Abbildung 51: Sauerstoffverbrauchskurven der fünf Ansätze im Abbaueversuch zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit eines elektrochemisch vorbehandelten Pharma-Mix mit Kläranlagen-Ablauf. EC: elektrochemisch vorbehandelte Probe; OEC: ohne elektrochemische Vorbehandlung; PK: Positivkontrolle; BL: Blank-Ansatz; ST: Sterilkontrolle. ...	80
Abbildung 52: Konzentrationsverlauf des Arzneimittels ATS im Einzelsubstanzversuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).....	82
Abbildung 53: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Einzelsubstanzversuch mit ATS zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).	83

Abbildung 54: Konzentrationsverlauf des Arzneimittels CBZ im Einzelsubstanzversuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).....	84
Abbildung 55: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Einzelsubstanzversuch mit CBZ zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).	84
Abbildung 56: Toxische Entwicklung beim Arzneimittel CBZ zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).	86
Abbildung 57: Toxische Entwicklung beim Arzneimittel ATS zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).	87
Abbildung 58: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches Nr. 16 zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA).	88
Abbildung 59: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches Nr. 15 zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen Behandlung (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).....	89
Abbildung 60: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).....	90
Abbildung 61: Polarisation von frischer Aktivkohle (Aquacarb). Entstehung eines UV/Vis-Signals bei 205 nm in Abhängigkeit vom Potential.	92
Abbildung 62: Polarisation von frischer Aktivkohle (Hydraffin CC) bei +1500 mV. Entstehung eines UV/Vis-Signals bei 205 nm.	93
Abbildung 63: Adsorption von Amidotrizoesäure (pink) und Ibuprofen (grün) an Aktivkohle. 96	
Abbildung 64: UV/Vis-Messungen bei polarisierter (blaue Kurve) und nicht-polarisierter Adsorption (grüne Kurve) von Ibuprofen.....	97
Abbildung 65: Foto der Laborzelle.....	99
Abbildung 66: UV/Vis-Messungen der Polarisation von Ibuprofen-beladener Aktivkohle bei -1500mV: Desorption und Produktbildung.	101
Abbildung 67: UV/Vis-Messungen der Polarisation von Ibuprofen-beladener Aktivkohle bei +1500mV: keine Desorption, keine Produktbildung.	101
Abbildung 68: Änderung charakteristischer UV/Vis-Signale bei der Desorption von Ibuprofen mit unterschiedlichen Potentialen und Gegenelektroden. Grüne Kurve: Ibuprofen (220nm), rote Kurve: Produkt (256nm).	102

Abbildung 69: Änderung charakteristischer UV/Vis-Signale bei der Desorption von Amidotrizoesäure mit unterschiedlichen Gegenelektroden. Grüne Kurve: Amidotrizoesäure (237nm), rote Kurve: Produkt (300nm).	103
Abbildung 70: Foto der geteilten Zelle.	103
Abbildung 71: Desorption von Sulfamethoxazol von Aktivkohle bei -1500mV vs Ag/AgCl. Gegenelektrode: Titan. Blau: keine Polarisierung, rot: Polarisierung bei -1500mV	106
Abbildung 72: Foto der technischen Zelle.....	108
Abbildung 73: Verteilung von Farbstoff in der Zelle.	109
Abbildung 74: UV/Vis-Messung in technischer Zelle während des Einpumpens von 0,1M Na ₂ SO ₄ -Lösung bei einem Volumenstrom von 100mL/min.	110
Abbildung 75: UV/Vis-Signal von Ibuprofen während der Adsorption an Aktivkohle in technischer Zelle im Kreislaufbetrieb. Volumenstrom: 100mL/min.	111
Abbildung 76: UV/Vis-Signal von Amidotrizoesäure bei 237nm während der Adsorption an Aktivkohle in technischer Zelle. Volumenstrom: 100mL/min.	112
Abbildung 77: UV/Vis-Signal von Amidotrizoesäure während der kathodischen Polarisierung der Aktivkohle.....	112
Abbildung 78: UV/Vis-Signale bei Desorption von Ibuprofen bei 50mL/min nach Adsorption in umgekehrter Flussrichtung. Grüne Kurve: Ibuprofen, blaue Kurve: Produkt.	114
Abbildung 79: Foto der Durchflusszelle nach Entfernung des auf der A-Kohle angebrachten Geoflieses.	115
Abbildung 80: Spannung und Stromstärke in einer Durchflusszelle mit BDD zur Untersuchung der Desorption und des Abbaus von ATS.....	115
Abbildung 81: ATS, Jodid, Jodat und DOC im Ablauf der Durchflusszelle im Versuchsverlauf.	116
Abbildung 82: Metabolitenbildung in der Durchflusszelle gemessen im Ablauf.	117
Abbildung 83: ATS-Äquivalente Stoffmengenkonzentrationen entlang der Fließstrecke nach 96h.	118
Abbildung 84: UV/Vis-Spektren von 5mM Ibuprofen-Lösung vor (hellgrün) und nach 16h Adsorption (dunkelgrün).	119
Abbildung 85: Darstellung der Desorption von Ibuprofen anhand des UV/Vis-Signals bei 265nm.	120
Abbildung 86: Vergleich von 4 aufeinanderfolgenden Adsorptionen.	121
Abbildung 87: Gesamtkeimzahlen im Durchflusszellenablauf.	122
Abbildung 88: Gesamtkeimzahlen aus der Mitte der A-Kohleschüttung.....	123
Abbildung 89: Gesamtkeimzahlen aus der A-Kohle zu Versuchsende.....	123
Abbildung 90: Biologischer Sauerstoffbedarf im OxiTop-Versuch (Übersicht der Ansätze in Tabelle 23).	124
Abbildung 91: UV/Vis-Messung in Amidotrizoesäure-Lösung während positiver Polarisierung an Glaskohlenstoff (Gegenelektrode abgetrennt).	125

Abbildung 92: UV/Vis-Messung in Amidotrizoesäure-Lösung während negativer Polarisierung an Glaskohlenstoff (Gegenelektrode abgetrennt).	125
Abbildung 93: Aufnahme von UV/Vis-Spektren während der Polarisierung von 0,5mM Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff bei -1400mV vs. Kalomel.	127
Abbildung 94: Aufnahme von UV/Vis-Spektren während der Polarisierung von 0,5mM Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff bei -1800mV vs. Kalomel.	127
Abbildung 95: Amidotrizoesäure-Abbau und Produktbildung in geteilter Zelle (HPLC-Messungen).....	129
Abbildung 96: CV's einer 2mM Amidotrizoesäure-Lösung an Glaskohlenstoff (blaue, grüne und rote Kurven), aufgenommen mit 50mV/s. Schwarze Kurve: CV in Natriumsulfat.	131
Abbildung 97: Schematische Darstellung der stufenweisen Deiodierung von Amidotrizoesäure.	132

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestimmungsgrenze, Kalibrierbereich sowie Retentionszeiten HPLC.	21
Tabelle 2: Technische Daten IC-Gerät und Zusammensetzung der mobilen Phase	22
Tabelle 3: Bandenlage und Extinktionskoeffizienten der Leitsubstanzen bei UV/Vis-Charakterisierung.	26
Tabelle 4: HPLC-Methode	27
Tabelle 5: Versuchsübersicht elektrochemische Abbauversuche.	32
Tabelle 6: Betriebsbedingungen Durchflusszelle - Abbau und Desorption von ATS	34
Tabelle 7: Betriebsbedingungen Durchflusszelle – Einfluss der Polarisierung auf den Biofilm	35
Tabelle 8: Zusammensetzung des Mineralsalzmediums.....	37
Tabelle 9: Zusammensetzung der Spurenelementlösung.....	37
Tabelle 10: Inhaltsstoffe der Ansätze für den biologischen Abbau.....	39
Tabelle 11: Ausgewählte Leitsubstanzen.	41
Tabelle 12: pH-Verlauf im Elektrolyt während der elektrochem. Einzelsubstanzversuche (GK).	47
Tabelle 13: Konzentrationsverlauf der Leitsubstanzen während der elektrochemischen Behandlung des Kläranlagen-Ablaufs (BDD).....	73
Tabelle 14: Eingesetzte Konzentrationen, Umsatz und Stromausbeute beim galvanostatischen Abbau von Amidotrizoesäure an BDD.	74
Tabelle 15: Konzentrationsverlauf der Pharmazeutika im nicht elektrochemisch behandelten Ansatz.....	76

Tabelle 16: Tatsächlich gemessener und berechneter AOX bei der elektrochemischen und biologischen Behandlung des Kläranlagen-Ablaufs aufdotiert mit den fünf Leitsubstanzen. .81	
Tabelle 17: Auflistung der verwendeten Aktivkohlen.....	91
Tabelle 18: Behandlungen der Aktivkohle Hydriffin CC zur Messung einer elektrochemischen Beanspruchung.....	94
Tabelle 19: Adsorption von Ibuprofen und Amidotrizoesäure an 300mg Aktivkohle nach 17 bis 19 Stunden in ruhender Lösung.....	96
Tabelle 20: HPLC-Analysen nach Desorption von Ibuprofen in geteilter (links) und nicht-geteilter Zelle (rechts).....	104
Tabelle 21: HPLC-Analysen nach Desorption von Amidotrizoesäure in geteilter und nicht-geteilter Zelle.....	105
Tabelle 22: Daten der technischen Zelle.	109
Tabelle 23: Übersicht der OxiTop Ansätze.	124
Tabelle 24: Elektrodenreaktionen bei Abbau von Amidotrizoesäure mit und ohne AgNO ₃ als Fällungsmittel.	128
Tabelle 25: HPLC-Messungen nach Polarisierung von Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff in geteilter Zelle.....	130
Tabelle 26: Identifizierung der Produkte und Zuordnung zu HPLC-Peaks.	130

Abkürzungsverzeichnis

AOP	Advanced oxidation process
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen
ATS	Amidotrizoesäure
BDD	bordotierte Diamant-Elektroden
BG	Bestimmungsgrenze
BL	Blank
BPI	Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie
BS	Belebtschlamm
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
c	Konzentration
CBZ	Carbamazepin
DCF	Diclofenac
DFI	DECHEMA-Forschungsinstitut
DOC	Dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
EC	Elektrochemisch behandelte Probe
ECA	Elektrochemischer Abbau
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FAc	Ameisensäure (formic acid)
GC	Gaschromatograph
GK/GC	Glaskohlenstoff-Elektroden
HPLC	High performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IBU	Ibuprofen
IC	Ionenchromatographie
DFI	DECHEMA Forschungsinstitut in Frankfurt
LF	Leitfähigkeit
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
n.u.	nicht untersucht
OEC	Ohne elektrochemische Behandlung
p.a.	pro analysi
PK	Positivkontrolle
RT	Retentionszeit
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
SMX	Sulfamethoxazol
ST	Sterilkontrolle
TZW	Technologiezentrum Wasser
UF	Utilization Factor

1 Einleitung

Arzneimittelrückstände und antibiotikaresistente Mikroorganismen im Wasser stellen wachsende Umweltbelastungen dar und können zur Minderung der Qualität des Trinkwassers führen [1, 2, 3, 4, 5].

In Deutschland sind ca. 9450 Arzneimittel mit ca. 3000 Wirkstoffen und einem jährlichen Wirkstoffumsatz von ca. 31.000 t für die Anwendung beim Menschen zugelassen (Stand 2006, [6]). Arzneimittel können im Körper durch Stoffwechselprozesse umgewandelt werden, wobei der Grad der Metabolisierung von der unveränderten Ausscheidung bis zur vollständigen Mineralisierung reichen kann. Für einige Antibiotika und hormonell wirksame Stoffe liegen die Ausscheidungsraten bei über 70% [7]. Der Haupteintrag der Humanarzneimittel und ihrer Metabolite erfolgt über das Abwasser in die Oberflächengewässer. In einer Untersuchung aus dem Jahr 2003 konnten für das Antiepileptikum Carbamazepin und das Röntgenkontrastmittel Iopamidol Spitzenwerte von über 1 µg/l in Oberflächengewässern nachgewiesen werden [8]. Hinzu kommen die Tierarzneimittel, vor allem Antibiotika, die über den Wirtschaftsdünger in die Umwelt eingetragen werden. Für das Jahr 2003 wurde für Deutschland der Verbrauch an Antibiotika in der Veterinärmedizin auf ca. 668,8 t geschätzt [9]. Derzeit sind bereits ca. 120 Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt, teilweise sogar im Grundwasser, nachgewiesen [3, 7, 10]. Transportwege und Abbauverhalten in der Umwelt sind nur für wenige Wirkstoffe und sehr wenige ihrer Metabolite bekannt. In den mechanischen und biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen werden viele Arzneimittel, beispielsweise Carbamazepin und Diclofenac, nicht oder nur unzureichend abgebaut [7]. Die ökotoxikologische Wirkung dieser Stoffe ist nur wenig untersucht. Erschwert wird die Einschätzung der Toxizität durch die weitgehend unbekanntes Langzeitwirkungen und durch das meist unbekanntes Zusammenspiel mehrerer Wirkstoffe, deren kombinierte Wirkung deutlich höher sein kann, als eine rein additive Wirkung der einzelnen Stoffe [11].

1.1 Stand der Forschung

Zur Eliminierung der Arzneimittelrückstände werden derzeit verschiedene Lösungsansätze diskutiert. Nachfolgend sind die Ansätze erläutert, die für vorliegendes Projekt relevante Verfahren anwenden.

Eine Literaturstudie der Universität Duisburg-Essen und des IWW Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserforschung kommt zu dem Schluss, dass die biologische Abwasserreinigung zur vollständigen Eliminierung von umweltrelevanten Arzneistoffen nicht ausreicht [12]. Eine physikalisch-chemische Nachbehandlung ist erforderlich. Ozon wird als geeignet vorgeschlagen, wenngleich die meisten Arzneistoffe damit nur teilweise abgebaut werden. Mit einer Kombination von Wasserstoffperoxid und Ozon können Röntgenkontrastmittel besser abgebaut werden als durch Ozon allein. Auch Aktivkohle wird als sehr effizient eingeschätzt.

Mit der kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen befasste sich die TU Berlin [13]. Für einige Arzneimittelrückstände konnten gute Abbauraten erzielt werden. Allerdings erwiesen sich die untersuchten Röntgenkontrastmittel auch bei hohen Ozonkonzentrationen als nicht abbaubar. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte die Abbaurate für einige Stoffe verbessert werden.

Das in 2004 abgeschlossene europäische Forschungsprojekt POSEIDON hatte u. a. zum Inhalt, Verfahren zur Verminderung von Arzneimittelrückständen im Abwasser und im Trinkwasser zu untersuchen [14]. Es wurde gezeigt, dass die Ozonung von Abwasser, wobei das Ozon mit Hilfe eines Ozonisators erzeugt wurde, sehr effektiv beim Abbau von Arzneimitteln sein kann. Bei ionischen Röntgenkontrastmitteln war die Abbaurate jedoch unbefriedigend (< 14%). Die Untersuchungen zeigten, dass jene Stoffe, die mit Ozon nur ungenügend reagieren, durch OH-Radikale (advanced oxidation process AOP) gut abgebaut werden. Die Studie zeigte auch, dass viele Arzneimittel gut an Aktivkohle gebunden werden. Für die Trinkwasseraufbereitung empfiehlt die Studie eine Kombination aus Ozonung, AOP und Aktivkohle.

Ozon kann durch UV-Bestrahlung, im elektrischen Lichtbogen und bei der Elektrolyse von Wasser erzeugt werden. Die elektrolytische Ozonerzeugung kann im Gegensatz zu dem anderen Herstellungsverfahren in situ im zu behandelnden Wasser erfolgen.

Hier sind vor allem die besonderen Eigenschaften von neuen Elektrodenmaterialien wie Bor-dotiertem Diamant (BDD) zu erwähnen. An Diamant-Elektroden können Ozon (O₃) oder hochreaktive OH-Radikale (•OH) gebildet werden. Ozon wird im Reinst- und Trinkwasserbereich mit geringer Leitfähigkeit und bei hohen Stromdichten erzeugt (Gleichung 1).



Im Abwasserbereich bei einer höheren Leitfähigkeit entstehen dagegen hauptsächlich OH-Radikale (siehe Abbildung 1) [15], die eine hohe Reaktivität und somit, jedoch nur eine geringe Lebensdauer aufweisen (advanced oxidation process AOP) [16]. Die OH-Radikale wirken entweder direkt oder über die Bildung von Persulfat und Percarbonat auf die organische Verunreinigungen und Mikroorganismen [17].

Des Weiteren kann sich an der Anode auch Wasserstoffperoxid bilden. Der Anteil an gebildeten Hydroxyl-Radikalen, Ozon und Wasserstoffperoxid hängt von der Stromdichte und den hydrodynamischen Bedingungen ab.

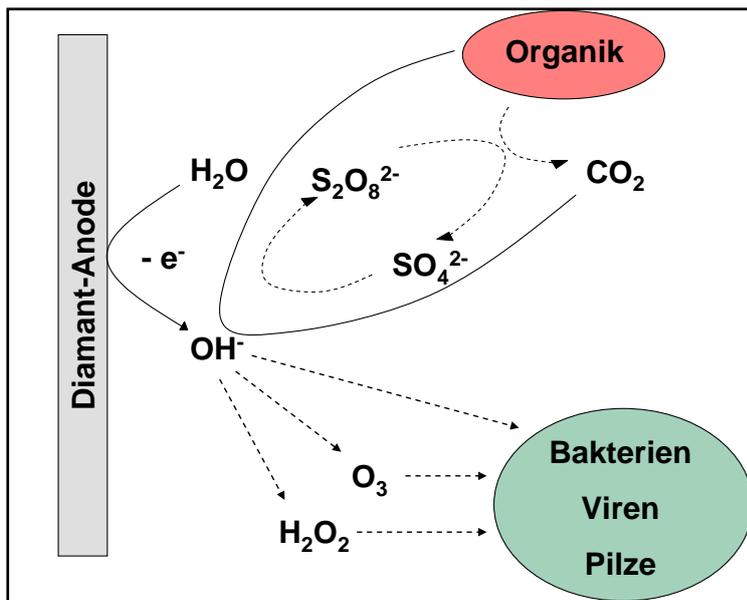


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Diamantelektroden [15].

Die elektrochemische Wasserbehandlung ist darüber hinaus auch eine vielversprechende Alternative in der Wasserdesinfektion durch Bildung vieler verschiedener Oxidationsmittel [18]. Die Wasserdesinfektion war allerdings nicht Gegenstand dieser Untersuchungen.

Die Frage, ob Arzneimittelrückstände dezentral, z. B. im Ablauf von Krankenhäusern bei höheren Konzentrationen und kleinen Volumenströmen, oder zentral im Klärwerk bei sehr niedrigen Konzentrationen und hohen Volumenströmen beseitigt werden sollen, ist stark umstritten [19], nicht zuletzt weil dies eine Frage der Kostenträgerschaft ist. Mehrere Untersuchungen zeigen, dass ein großer Teil der Arzneimittelreste, z. B. Röntgenkontrastmittel und Zytostatika, auch im häuslichen Abwasser zu finden sind. Ursache hierfür sind die kurzen Krankenhausaufenthalte und der Trend zur ambulanten

Behandlung. Folglich erscheint eine ausschließliche Fokussierung der Eliminierungsmaßnahmen auf Krankenhausabwässer nicht zielführend zu sein.

Die Eliminierung von Arzneimittelrückständen ist ein aktuelles Problem mit zunehmender Bedeutung. Obwohl mehrere Arbeitsgruppen sich mit dieser Problematik befassen, ist ein wissenschaftlich und ökonomisch überzeugender Lösungsansatz derzeit noch nicht gefunden. Die oben beschriebenen Lösungsansätze führten bislang zu keinen befriedigenden Resultaten.

2 Aufgabenstellung

In diesem Forschungsprojekt sollte ein verfahrenstechnisch neuer Ansatz untersucht werden. Das neue Verfahren besteht aus zwei Schritten und ist vielseitig anwendbar. Es kann sowohl zur Behandlung von kommunalem und industriellem Abwasser als auch zur Aufbereitung von Trinkwasser, z. B. in mobilen Anlagen in unterentwickelten Regionen oder in Katastrophengebieten, eingesetzt werden. Im ersten Schritt erfolgt die Aufkonzentrierung der Arzneimittelrückstände durch Adsorption an Aktivkohle. Im zweiten Schritt wird die Aktivkohle mit dem Ziel polarisiert, die Aktivkohle zu regenerieren und dabei die adsorbierten Arzneimittelrückstände soweit möglich elektrochemisch abzubauen. Schwer abbaubare Stoffe können elektrochemisch an Bor-dotierten Diamantelektroden weiter abgebaut werden. Ziel der Oxidation ist die Mineralisierung der Arzneimittel oder wenigsten die Umwandlung in biologisch leicht abbaubare Stoffe. Auch dieses neue Verfahren setzt die bereits als sehr effizient nachgewiesene Behandlungsmethoden der Adsorption an Aktivkohle und der Oxidation mit Ozon und OH-Radikalen ein. Es unterscheidet sich von bisherigen Ansätzen jedoch in wesentlichen Punkten. Die Adsorption an der Aktivkohle im Durchfluss und die anschließende Desorption in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen führt zu einer Aufkonzentrierung der Arzneimittelrückstände und ermöglicht höhere Abbauraten bei der anschließenden Elektrolyse mit Bor-dotierten Diamantelektroden [20]. Des Weiteren senkt dieser Ansatz die Kosten, da keine permanente Elektrolyse bei hohen Stromstärken erforderlich ist. Außerdem wird die Standzeit der Aktivkohle verlängert und somit das Abfallaufkommen verringert.

Die Möglichkeit der elektrochemischen Regenerierung von Aktivkohle wurde für Phenol [21, 22], Toluol [23] und Industrieabwässer [24] im Labor bereits gezeigt. Der oxidative Abbau der Arzneimittelrückstände soll vor allem durch OH-Radikale erfolgen, die an der BDD-Elektrode erzeugt werden. Mit Bor-dotierten Diamantelektroden konnte die Möglichkeit der Mineralisierung organischer Verbindungen für einige Carbonsäuren [25] und Phenol [26] bereits gezeigt werden. Weitere Abbau-Mechanismen von Arzneimitteln an Bor-dotiertem Diamant ergeben sich durch Ozon, das an der Elektrode entstehen kann, oder durch direkten elektrochemischen Abbau an der Elektrodenoberfläche. Am Beispiel von Trichlorethen wurde gezeigt, dass an Bor-dotierten Diamantelektroden auch kathodische Dehalogenierungen möglich sind [27]. Dies ist besonders für den Abbau persistenter, iodierter Röntgenkontrastmittel von Interesse.

Eine Besonderheit der BDD-Elektroden sind die große Korrosionsbeständigkeit und elektrochemische Stabilität und die hohen kathodischen (-1,2 V vs. SHE) und anodischen Überspannungen (+2,6 V vs. SHE) für die Wasserelektrolyse [28]. Damit besitzen BDD das

größte bisher bekannte Potentialfenster in wässrigen Lösungen und bieten sich für eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. in der Wasser- und Abwasser-Behandlung, an [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

Im Verlauf des Projektes sollte eine technische Zelle entwickelt werden, die die oben beschriebenen Verfahrensschritte kombiniert.

Entgegen der ursprünglichen Idee, ein intern schaltbares Modul mit zwei Aktivkohle-Kammern und einer gemeinsamen Gegenelektrode zu bauen, soll nun ein einstufiges Modul (Zelle) eingesetzt werden. Die Vorteile dieser einstufigen Bauweise gegenüber dem ursprünglich angedachten Modell sind der Verzicht auf eine teure Membran zur Trennung der Kammern und der flexiblere Einsatz.

Die Zelle besteht aus einem Aktivkohlefestbett und einer Gegenelektrode aus Streckmetall. In einer solchen Zelle können Adsorption und Desorption nacheinander durchgeführt werden. Die beiden Verfahrensschritte sind vereinfacht in Abbildung 2 dargestellt. Zuerst erfolgt die Adsorption der organischen Verunreinigungen aus Rohwasser im Durchfluss (Bild A). Die Adsorption ist stromlos möglich. Das Festbett kann allerdings auch polarisiert werden, wenn sich die polarisierte Adsorption als geeignet erweist.

Nach einiger Zeit wird vom Durchfluss- auf Kreislaufbetrieb umgeschaltet und die Elektroden werden polarisiert (Bild B). Durch die Spannung, die zwischen dem Aktivkohle-Festbett und der Gegenelektrode anliegt, wird die Aktivkohle regeneriert und adsorbierte Substanzen werden desorbiert.

Zwei, oder mehr, solcher Zellen können miteinander verbunden werden, um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten.

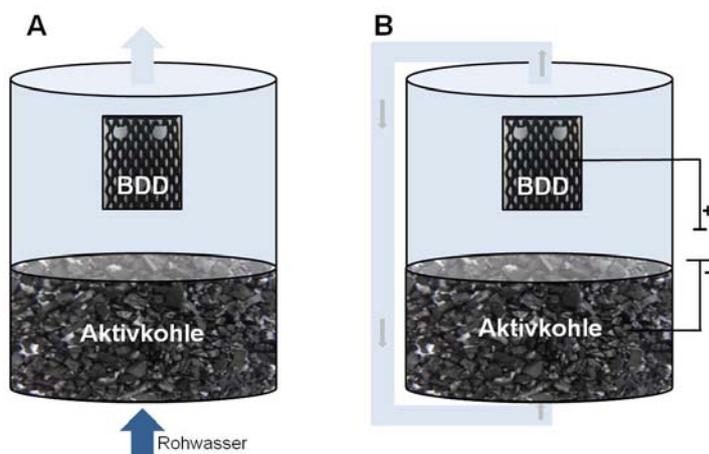


Abbildung 2: Schematische Darstellung des technischen Moduls und der Verfahrensschritte Adsorption (A) und elektrochemische Desorption (B).

2.1 Forschungsziele

In diesem Projekt soll die elektrochemische Umsetzung von ausgewählten Arzneimitteln untersucht und die elektrochemischen Parameter optimiert werden.

Die elektrochemischen Abbauprodukte sollen auf ihre Ökotoxizität und biologische Abbaubarkeit untersucht werden.

Das Adsorptionsverhalten der Arzneimittel an Aktivkohle soll bestimmt werden. Hierzu werden verschiedene Aktivkohlen verglichen. Nachfolgend sollen die adsorbierten Stoffe desorbiert werden. Hierbei gilt es, die elektrochemischen Parameter zu optimieren.

Im Verlauf des Projektes soll eine technische Zelle gebaut werden, die zur kombinierten Adsorption und Desorption eingesetzt werden soll. Untersuchungen in dieser Zelle sollen in synthetischen und realen Wässern durchgeführt werden.

Der Effekt der Polarisierung auf Biofilmbildung und Sorptionskapazität der Aktivkohle soll untersucht werden.

Abschließend sollen wichtige Gesetzmäßigkeiten zusammengestellt und eine Betriebskostenkalkulation durchgeführt werden.

Das Projekt wurde in Kooperation zwischen dem DECHEMA-Forschungsinstitut und dem Technologiezentrum Wasser bearbeitet.

Forschungsstelle 1:

DECHEMA-Forschungsinstitut, Stiftung bürgerlichen Rechts (DFI)

Arbeitsgruppe Elektrochemie

Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Projektleitung: Dr. Klaus-Michael Mangold

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. (FH) Stefanie Hild, Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Schuster

Forschungsstelle 2:

DVGW e.V. Technologiezentrum Wasser (TZW)

Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten

Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Projektleitung: Dr. Andreas Tiehm

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. (FH) Tobias Augenstein, Marc Boxler, Heico Schell

3 Experimentelles

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Chemikalien (DFI)

Alle eingesetzten Chemikalien werden in den gebräuchlichen Qualitäten (meist p.a.) von den gängigen Firmen (Sigma-Aldrich, Riedel, Fluka,...) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die eingesetzten Arzneimittel werden, wenn nicht anders erwähnt, in Form 0,1mM wässriger Lösungen verwendet. Als Leitsalz wurde 0,1M Na₂SO₄ zugesetzt.

3.1.2 Geräte und Materialien (DFI)

Unterschiedliche Aktivkohlen der Firmen Donau Carbon und Chemvicon Carbon wurden verwendet. Die Aktivkohlen liegen in Form gepresster Pellets oder als Granulat vor und sind leitfähig. Die Kohlen müssen vor dem Einsatz mindestens über Nacht gewässert werden, um Kohlenstaub und andere Verunreinigungen zu entfernen, sowie Luft und CO₂ aus den Poren zu treiben.

Als Elektrodenmaterialien diente Platin-Folie (Goodfellow), Glaskohlenstoff (HTW, Sigradur G), Bordotierter Diamant (Condias), Titan-Streckmetall und platiniertes Titan-Streckmetall. Die Streckmetalle mit den Maschenweiten 4 x 2,0 x 0,5 x 0,5 (Maschenlänge x Maschenbreite x Stegbreite x Stegdicke; alles in mm) wurden von der Firma METAKEM GmbH bezogen. Die Elektrodengrößen betragen jeweils ca. 2 cm². In der technischen Zelle wurde 3,5*12,8 cm² Titan-Streckmetall und eine BDD-Elektrode im Durchmesser von 6cm eingesetzt.

Die verwendeten Zellen im Labormaßstab wurden vom Glasbläser der Firma Fischer Labortechnik nach eigenen Angaben angefertigt.

Die technische Zelle wurde aus Plexiglas in der Werkstatt des DFI gebaut.

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Jaissle Potentiostat oder einem Zahner-Potentiostat und einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Alle angegebenen Potentiale wurden gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessen.

Für spektroskopische Messungen wurde ein UV/Vis-Spektrometer von j&m tidas und eine Tauchsonde von Hellma verwendet.

Die HPLC-Analytik wurde mit einem Gerät der Firma Shimadzu durchgeführt.

3.1.3 Angewandte Analyseverfahren (TZW)

3.1.3.1 Nachweis Arzneimittelstoffe (und Metabolite??) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Messung der Arzneimittelkonzentrationen erfolgte durch einen Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC 1200 Series) der Firma Agilent Technologies mit DAD/FLD-Detektoren. Als Messmethode wurde eine vom TZW entwickelte Methode zur chromatographischen Auftrennung verwendet, die auf dem Prinzip der Gradientenelution basiert. Die HPLC-Messmethode mit der Eluentenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit ist im Anhang 3 dargestellt. Es werden 50 µl Probe entnommen und mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,2 ml/min und einem Maximaldruck von 380 bar über eine 250 mm lange Trennsäule mit einem Durchmesser von 2 mm (Luna – Agilent Technologies) geschickt.

Für die fünf Leitsubstanzen bestehen unterschiedliche Bestimmungsgrenzen, Kalibrierbereiche und Retentionszeiten, welche aus Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Tabelle 1: Bestimmungsgrenze, Kalibrierbereich sowie Retentionszeiten HPLC.

Substanz	Retentionszeit [min]	Niedriger Kalibrierbereich		Hoher Kalibrierbereich	
		Untere Grenze [mg/l]	Obere Grenze [mg/l]	Untere Grenze [mg/l]	Obere Grenze [mg/l]
Amidotrizoesäure	7,2	0,24	4,85	4,85	24,24
Sulfamethoxazol	12,8	0,24	4,81	4,81	24,05
Carbamazepin	15,7	0,24	4,83	4,83	24,14
Diclofenac	30,6	0,24	4,85	4,85	24,24
Ibuprofen	31,4	0,24	4,82	4,82	24,10

Zur Probenahme wurde über einen Polyethersulfon–Membranfilter (Porenweite 0,45 µm, Hersteller: Pall), welcher zunächst mit ca. 3 ml filtrierter Probe vorgespült wird, ca. 5 ml filtriert und in ein 10 ml Schraubdeckelgläschen gefüllt. Die Proben wurden daraufhin bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt und bei der anschließenden Weiterverarbeitung in 2 ml Braunglas-Vials für die Messung umgefüllt. Die Rückstellproben wurden im Tiefkühlschrank bei -20 °C aufbewahrt.

3.1.3.2 Ionenchromatographie (IC)

Bei der Betrachtung der chemischen Struktur der zwei Leitsubstanzen Amidotrizoesäure und Diclofenac erkennt man, dass diese Substanzen ein oder mehrere Halogene (Iod, Chlor) enthalten, die beim elektrochemischen Abbau freigesetzt werden können und dann in ionischer Form in der Probe vorliegen können. Die Ionenanalytik wurde mit einem Ionenchromatograph (761 Compact) der Firma Metrohm durchgeführt. Die eingesetzte Trennsäule (MetrohmA-Supp-5) zur Ionenbestimmung hatte einen Durchmesser von 4 mm und eine Länge von 150 mm. Mit Hilfe des Ionenaustauscher-Prinzips erfolgte die Trennung der Ionen in der Säule und ihre Quantifizierung fand mittels eines Leitfähigkeitsdetektors statt. Eine Pufferlösung aus 3,2 mmol Natriumcarbonat und 1 mmol Natriumhydrogencarbonat mit einem Zusatz von 2 % Aceton diente als mobile Phase (Eluent). Der Regenerent bestand aus 0,1 % Schwefelsäure. Die Betriebsbedingungen und Bestandteile der Lösungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Technische Daten IC-Gerät und Zusammensetzung der mobilen Phase

Trennsäule	Metrosep A Supp 5 (Länge 150 mm, ø 4 mm)
Suppressor	Metrohm Suppressor Modul (MSM)
Eluent	3,2 mmol/L Na ₂ CO ₃ / 1 mmol/l NaHCO ₃ / 2 % Aceton
Regenerent	H ₂ SO ₄ (0,1 %-ig)
Durchflussgeschwindigkeit	0,7 ml/min
Temperatur	35 °C
Druck	8,0 MPa
erf. Probenvolumen	4 ml
Injektionsvolumen	20 µl

Zur Probenahme wurden ca. 6 ml über einen Rotrand-Filter (Schleicher&Schüll) mit einer Porenweite von 0,2 µm in ein Schraubdeckelgläschen filtriert und noch am Tag der Probenahme gemessen oder bis zur Analyse im Tiefkühlschrank bei -20 °C aufbewahrt.

3.1.3.3 Ermittlung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts (DOC)

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts ermöglichte Rückschlüsse auf eine Mineralisierung der elektrochemisch behandelten Arzneimittel und deren Metabolite. Dabei erfolgte die Analyse mit dem Gerät vario TOC cube der Firma elementar. Hierbei werden Kohlenstoffverbindungen vollständig zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) umgewandelt und anschließend quantifiziert. Für die Messdurchführung musste vor der Messung das gelöste anorganische CO₂ mittels Belüftung ausgetrieben werden. Dies erfolgte ebenfalls durch das Gerät vario TOC cube. Durch die Zugabe von zwei bis drei Tropfen halb-konzentrierter Salzsäure vor der Messung der Probe konnte zum einen eine Stabilisierung der Probe erreicht werden und zum anderen wurde der gelöste anorganische Kohlenstoff in strippbares CO₂ überführt.

Während der Probenahme war es wichtig, dass kein partikulärer Kohlenstoff in die Probe gelangt. Um dies zu unterbinden, wurde die Probe direkt nach der Probenahme über einen Polyethersulfon-Membranfilter (Porenweite 0,45 µm, Hersteller: Pall) filtriert und in ein 10 ml Schraubdeckelgläschen gefüllt, in welches zuvor zwei bis drei Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure hinein gegeben wurden. Die Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme gemessen, oder bei 4 °C im Kühlschrank gelagert.

3.1.3.4 Elektrodenmessung

Für die Ermittlung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit, der Temperatur und des Redoxpotentials kam das Messgerät Multi 350i der Firma WTW zum Einsatz. Der pH-Wert wurde mit der Elektrode SenTix 41 gemessen. Zur Absicherung der Messgenauigkeit wurde die Elektrode regelmäßig anhand einer Pufferlösung kontrolliert und bei Bedarf mit einer Zweipunktkalibrierung (pH 4 und pH 7) neu eingestellt.

Bei der Durchführung der elektrochemischen Versuche wurde eine Natriumsulfatlösung als Elektrolyt verwendet und deren Leitfähigkeit mittels einer LF-Messelektrode (TetraCon 325) gemessen. Zusätzlich wurde mit der gleichen Elektrode die Temperatur gemessen. Die Messung des Redoxpotentials fand mit Hilfe einer Sensolyt Pt-Elektrode statt.

Zur Messung der Parameter wurden 10 ml Elektrolyt aus dem jeweiligen Versuch entnommen und in ein Bechergläschen gefüllt.

3.1.3.5 Überprüfung der Wasserstoffperoxidbildung (H₂O₂)

Während der elektrochemischen Behandlung kann an der Anode Wasserstoffperoxid (H₂O₂) gebildet werden ($O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$). Wasserstoffperoxid kann bei höheren Konzentrationen desinfizierend wirken, wonach es bei Vorhandensein von H₂O₂ bei der Bestimmung der Toxizität mit dem Leuchtbakterienhemmtest (siehe Abschnitt 3.1.3.8) zu toxischen Effekten auf die Leuchtbakterien kommen kann. Um die toxischen Effekte der Arzneimittel und deren Reaktionsprodukte bewerten bzw. von möglicher H₂O₂-Bildung abgrenzen zu können, wurde H₂O₂ im Rahmen der elektrochemischen Abbauprobungen mitbestimmt. Die H₂O₂-Messung wurde mit Hilfe von Teststreifen der Firma Merck durchgeführt. Der Messbereich lag bei 1-100 mg/l.

3.1.3.6 Bestimmung der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen

Bei der elektrochemischen Behandlung organisch belasteter Wässer kann es in Gegenwart von Halogenid-Ionen zur Bildung von organischen Halogenverbindungen kommen [39]. Diese Verbindungen können unter Umständen kritischer sein, als die ursprünglich im Abwasser enthaltenen Substanzen. Um auszuschließen, dass bei der elektrochemischen Behandlung im Rahmen der elektrochemischen Abbauprobungen organische Halogenverbindungen entstehen, wurden diese mit dem Parameter AOX mitbestimmt. Der AOX (Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen mit X = Cl, Br, I) ist ein Summenparameter, der die Belastung von Wasser, Klärschlamm oder Boden mit organischen Halogenverbindungen beschreibt. Die AOX-Messung wurde nach der DIN EN 1485-H14 durchgeführt. Die Messmethodik beruht auf einer Adsorption der organischen Halogenverbindungen an Aktivkohle und deren anschließender Mineralisation durch die Verbrennung bei 950 °C im Sauerstoffstrom. Der dabei gebildete Halogenwasserstoff wird dann microcoulometrisch bestimmt.

3.1.3.7 Jodat-Analytik

Beim elektrochemischen Abbau des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure (ATS) kann es zur Freisetzung der im ATS-Molekül gebundenen Iod-Atome kommen. Durch Oxidationsprozesse kann es zur Bildung von Jodat-Ionen (IO₃⁻) kommen. Die Jodatbestimmung wurde durch die Abteilung Analytik am TZW durchgeführt.

3.1.3.8 Leuchtbakterienhemmtest

Zur Überprüfung der Bildung toxischer Reaktionsprodukte während der elektrochemischen Abbauprobversuche und eines möglichen Rückganges der Toxizität während der mikrobiologischen Versuche wurde der Leuchtbakterienhemmtest durchgeführt. Als Modellorganismus kam das biolumineszente marine Bakterium *Vibrio fischeri* zum Einsatz. Dabei wurde die Leuchtintensität vor und 30 Minuten nach Zugabe der Proben in unterschiedlichen Verdünnungsstufen gemessen. Der hierbei entstandene Zusammenhang zwischen der Konzentration der Probe und der Hemmung der Leuchtintensität ermöglicht einen Rückschluss auf die Kennwerte, wie der LID (Verdünnungsstufe bei der die Hemmung unter 20 % fällt → keine Toxizität). Der Leuchtbakterienhemmtest erfolgte in Anlehnung an EN ISO 11348-1 (2008) mit einem LUMIStox-Photometer mit einer LUMIStherm-Inkubationseinheit der Firma Dr. Lange.

Die Probennahmen wurden vor Beginn und zum Ende einer Versuchsdurchführung durchgeführt und die Proben anschließend bis zur Messung bei -20 °C gelagert.

3.1.4 Analytik (DFI)

Zur Quantifizierung und Qualifizierung wurde UV/Vis-Spektroskopie, sowie HPLC-Analytik verwendet. Die UV/Vis-Spektroskopie wird hauptsächlich als in situ Analytik eingesetzt, während die Quantifizierung der Substanzen durch HPLC-Messungen erfolgt.

3.1.4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die gelösten Substanzen wurden spektroskopisch charakterisiert. Jede Substanz weist eine charakteristische Bande auf, wodurch qualitative Beurteilungen möglich sind. Zur quantitativen Analyse wurden die Extinktionskoeffizienten der Arzneimittel bestimmt.

Die Lage der Banden und deren Extinktionskoeffizienten bei optischen Schichtdicken von 0,1 und 1cm sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Bandenlage und Extinktionskoeffizienten der Leitsubstanzen bei UV/Vis-Charakterisierung.

	λ	ϵ (1cm)	ϵ (0,1cm)
Ibuprofen	220	7,9	7,8
Diclofenac	276	10,2	11,5
Carbamazepin	285	12,1	13,7
Sulfamethoxazol	260	15,4	13,8
Amidotrizoesäure	237	32,2	33,6

Zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Substanzen ist diese Methode ungeeignet, da die Banden dicht beieinander liegen.

Die UV/Vis-Spektroskopie wird zur schnellen Bestimmung der Adsorption, sowie zur in situ-Messung verwendet.

3.1.4.2 HPLC

Eine neue HPLC-Anlage wurde beschafft und in Betrieb genommen und eine Methode entwickelt. Die fünf ausgewählten Leitsubstanzen sind in wässriger Lösung detektierbar, jedoch nicht alle basisliniengetrennt. Dies ist ausreichend, da meist nur einzelne Substanzen untersucht werden. Auch verschiedene, noch nicht identifizierte, Abbauprodukte der Arzneimittel können detektiert werden.

Eine Quantifizierung der Ausgangs-Substanzen wurde durchgeführt.

Die Messmethode ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: HPLC-Methode

Gradient A:	20 mM Ammoniumacetat in Wasser, bidest.
Gradient B:	20 mM Ammoniumacetat in Methanol/Acetonitril (1:2)
Ofentemperatur:	30°C
Flussrate:	0,16 mL/min
Deuterium-Lampe, 190-300 nm, Detektion bei 232nm	

Zeit-Programm:	Zeit	Anteil B in %
	0,01	10
	6,00	100
	14,00	100
	14,50	10
	25,00	10

3.2 Durchführung der Experimente (TZW)

3.2.1 Elektrochemische Abbauprobversuche in einer Elektrolysezelle

3.2.1.1 Aufbau der Elektrolysezelle

Für die elektrochemischen Abbauprobversuche von Arzneimittelrückständen in wässriger Lösung kam eine Plexiglaszelle (7 cm Breite, 21 cm Länge, 7 cm Höhe) mit einem Volumen von ca. 1 Liter zum Einsatz (Abbildung 3). Die Zelle verfügt über eine Abdeckvorrichtung, die mit mehreren kreisrunden Öffnungen versehen ist. Diese dienten der Probenahme während der elektrochemischen Versuche. Des Weiteren sind an der Breitseite sowie an der Längsseite Ports angebracht, die z.B. für Experimente mit einem Durchfluss längs und quer durch die Zelle benutzt werden konnten oder für eine automatische Probenahme dienten. Im Inneren

der Zelle befinden sich drei Einkerbungen, so dass die Zelle entweder in zwei oder drei gleichgroße Kammern mittels Kunststoff-Zwischenwänden unterteilt werden kann.

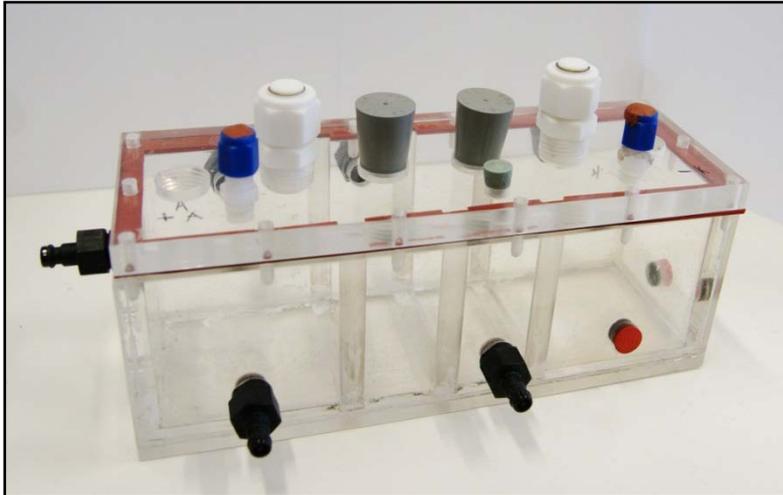


Abbildung 3: Fotografie der Plexiglaszelle für die Elektrolyseversuche

3.2.1.2 Eingesetzte Elektrodenmaterialien

Die Effizienz der elektrochemischen Umsetzung von Arzneimitteln ist neben vielen Parametern, wie der Stromdichte, der Zellkonfiguration, der Elektrolytzusammensetzung auch sehr stark von der Wahl des Elektrodenmaterials abhängig. Die elektrochemischen Eigenschaften und die Stabilität von verschiedenen Elektroden, wie Graphit-, Edelstahl-, Titanium-, Glaskohlenstoff-, Eisen- oder bordotierte Diamant-Elektroden wurden durch frühere Forschungsprojekte am TZW und DFI bereits untersucht. Eine gute elektrochemische Stabilität zeigten vor allem die Glaskohlenstoff- und bordotieren Diamantelektroden. Aus diesem Grund fiel die Wahl auf diese zwei Materialien. Die Maße der Elektroden betragen 5 x 5 cm. Die theoretische effektive Elektrodenfläche betrug somit 25 cm². Da die Elektroden jedoch nicht vollständig in die Lösung eingetaucht wurden, betrug die effektive Elektrodenfläche ca. 20 cm². In der Abbildung 4 sind beide Elektrodentypen dargestellt.

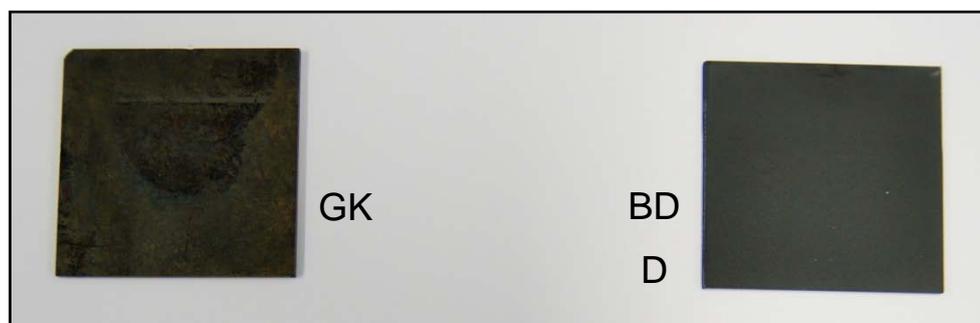


Abbildung 4: Fotografie der GK- und BDD-Elektroden

3.2.1.3 Bipolare Membran

Für elektrochemische Experimente, in denen die anodischen und kathodischen Prozesse an der jeweiligen Elektrode separat untersucht werden sollten, kamen zwei bipolare Membranen (Fumasep FBM, Fumatech) in der Versuchszelle zur Trennung der Elektroden-Kompartimente zum Einsatz. Eine solche bipolare Membran besteht aus einer anionen- und kationenselektiven Schicht, die durch einen sehr dünnen Flüssigkeitsfilm voneinander getrennt werden. Die Anordnung einer bipolaren Membran muss zwischen zwei Elektroden so sein, dass die Kationenaustauschermembran sich auf der Seite der Kathode und die Anionenaustauschermembran sich auf der der Anode zugewandten Seite befindet. Die Kombination beider Schichten ermöglicht es eine Barriere gegen den Ionentransport zu erzeugen. Durch das Induzieren eines elektrischen Feldes wandern die in der Grenzschicht befindlichen Ionen entsprechend ihrer Ladung zur Anode oder Kathode (Kationen (+) → Kathode; Anionen (-) → Anode). Weiterhin findet in der Grenzschicht die Dissoziation der Wassermoleküle statt. Die dabei generierten H^+ - und OH^- -Ionen sorgen für einen Ausgleich der an der Anode erzeugten H^+ -Ionen und an der Kathode erzeugten OH^- -Ionen. Die leitenden Eigenschaften der bipolaren Membran ermöglichen einen Stromfluss auch bei hydraulisch voneinander getrennten Kammern.

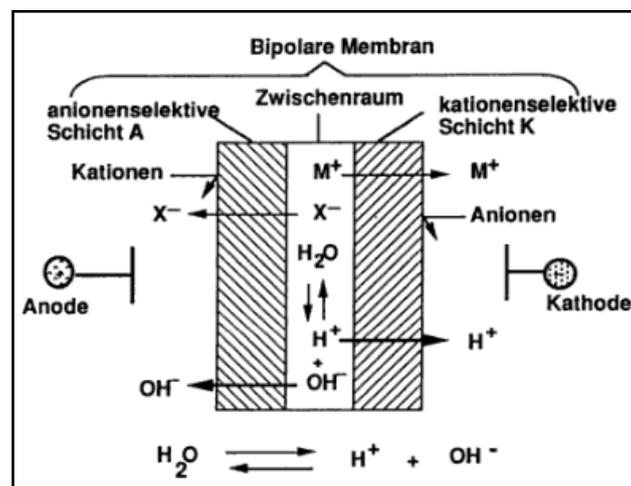


Abbildung 5: Funktionsprinzip der bipolaren Membran [40].

3.2.1.4 Versuchsdurchführung

Es wurden zunächst mehrere Abbauprobversuche in synthetischer Lösung und später mit dem Kläranlagen-Ablauf aus dem Klärwerk Karlsruhe – Neureut durchgeführt. Eine detaillierte Übersicht ist im nächsten Abschnitt 3.2.1.5 dargestellt. Die für die Versuche hergestellten Lösungen wurden jeweils in die Plexiglaszelle überführt und die Zelle auf zwei kleine Magnetrührer gestellt. Für eine gleichmäßige Durchmischung der Lösungen sorgten zwei

kleine Rührfische in der Zelle, die durch die Magnetrührer angetrieben wurden (Abbildung 6). Im nächsten Schritt wurden die Elektroden, die jeweils mittels einer Edelstahl-Kroko-Klemme festgehalten wurden, an den Stirnseiten der Zelle in die Lösung so weit eingetaucht, dass kein direkter Kontakt zwischen der Lösung und den Klemmen entstand. Die Klemmen wurden mit Hilfe von Steckern und Kabeln mit dem Gleichstromgenerator verbunden und durch zwei Kolbenklemmen festgehalten. Die Elektroden wurden so angeordnet, dass stets die linke Elektrode als Anode und die rechte als Kathode fungierte.

Vor Versuchsstart erfolgte eine Startbeprobung. Dabei wurden mit einer Glasspritze ca. 10 ml der Lösung in ein kleines Bechergläschen gefüllt und die Parameter pH-Wert, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotential gemessen. Es folgte die Probenahme für die Analytik der Arzneimittelkonzentrationen, des gelösten organischen Kohlenstoffs, der Toxizität und alle zusätzlichen Parameter, die je nach Versuchsvorgabe gemessen wurden. Nach abschließender Startbeprobung wurde ein elektrisches Feld in der Lösung erzeugt. Hierbei wurde mit Hilfe des Gleichstromgenerators eine konstante Stromstärke von 25 mA eingestellt. Die resultierende Klemmspannung (= Spannung, die zwischen den Elektroden gemessen wird) hing jeweils von der Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. Die Versuchsdauer der elektrochemischen Behandlungen wurde in Abhängigkeit der Arzneimittelkonzentrationen in den Lösungen bestimmt. Für weitere Probenahmen während der Versuche wurde die Stromzufuhr kurz unterbrochen, um keine äußeren Einflüsse, wie z.B. das Einführen der Metallkanüle für die Probenahme, auszuüben. Zum Schluss jedes Versuches wurde eine Endbeprobung (siehe Startbeprobung) durchgeführt und die elektrochemisch behandelte Lösung in einer 1 L-Flasche als Rückstellprobe im Kühlraum bei 4 °C aufbewahrt oder für mikrobiologische Abbaubersuche weiter verwendet.



Abbildung 6: Fotografie der Versuche zum elektrochemischen Abbau

3.2.1.5 Versuchsübersicht

a) Elektrolyseversuche in synthetischer Lösung

Erste elektrochemische Umsetzungen der ausgewählten Arzneimittel fanden zunächst in synthetischer Lösung statt. Zum einen wurden Abbauprobversuche mit je einer Substanz (Einzelsubstanzversuch) und zum anderen mit allen fünf Leitsubstanzen (Pharmaka-Mix-Versuch) durchgeführt. Dabei variierte neben der Wahl des Elektrodenmaterials die Konzentration des Elektrolyts (Natriumsulfat). Es erfolgte eine Festlegung in niedrige (= ca. 1,3 mS/cm entspricht einer Stoffmenge von Na_2SO_4 von 0,05 mM = 710 mg/l) und hohe (= ca. 16 mS/cm = 0,1 M = 14,2 g/l) Leitfähigkeit. Die niedrige Leitfähigkeit orientierte sich an den Werten der Kläranlage Karlsruhe-Neureut (Stand: Oktober 2011).

b) Elektrolyseversuche mit bipolarer Membran in synthetischer Lösung

Eine weitere Untersuchungsvariante entstand durch den Einsatz von zwei bipolaren Membranen, durch welche die Versuchszelle in drei gleichgroße Kammern unterteilt wurde. Mit Hilfe dieser Unterteilung konnten die Oxidations- und Reduktionsreaktionen (direkte / indirekte Oxidation / Reduktion) des persistenten Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure (ATS) getrennt voneinander untersucht werden. Es wurde im Vergleich zu den anderen Versuchen eine hohe Konzentration des Arzneimittels gewählt, um die Abbauprozesse, wie z.B. die Abspaltung der Iod-Atome aus dem ATS-Molekül, genauer zu untersuchen. Die Konzentration des Elektrolyts orientierte sich an der Leitfähigkeit von realem Abwasser (niedrige Leitfähigkeit). Als Elektrodenmaterial kam die bordotierte Diamantelektrode zum Einsatz.

c) Elektrolyseversuche in realem Abwasser (Kläranlagen-Ablauf)

Es wurden auch Abbauprobversuche mit Kläranlagenablauf aus der Kläranlage Karlsruhe-Neureut und den BDD-Elektroden durchgeführt. Die Versuche zum elektrochemischen Abbau in Kläranlagenablauf fanden mit und ohne Aufdotierung der fünf Leitsubstanzen statt. Es erfolgte keine Zugabe von Natriumsulfat. In der folgenden Tabelle 5 ist die Versuchsübersicht dargestellt.

Tabelle 5: Versuchsübersicht elektrochemische Abbauversuche.

Nr.	Versuchstyp	Elektrodenmaterial	Eingesetzte Pharmaka	Randbedingung
1	Einzelsubstanzversuch	GK*	ATS	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
2	Einzelsubstanzversuch	GK*	SMX	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
3	Einzelsubstanzversuch	GK	CBZ	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
4	Einzelsubstanzversuch	GK*	DCF	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
5	Einzelsubstanzversuch	GK	IBU	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
6	Einzelsubstanzversuch	GK	ATS	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
7	Mix-Versuch	GK	Pharma-Mix	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
8	Mix-Versuch	GK	Pharma-Mix	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
9	Einzelsubstanzversuch	BDD	CBZ	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
10	Einzelsubstanzversuch	BDD	DCF	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
11	Einzelsubstanzversuch	BDD	ATS	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
12	Einzelsubstanzversuch	BDD	ATS	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
13	Einzelsubstanzversuch	BDD	ATS	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
14	Einzelsubstanzversuch (Bipolare Membran)	BDD	ATS	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
15	Mix-Versuch	BDD	Pharma-Mix	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
16	Mix-Versuch	BDD	Pharma-Mix	Niedrige Leitfähigkeit (1,3 mS/cm)
17	Mix-Versuch	BDD	Pharma-Mix	Hohe Leitfähigkeit (16 mS/cm)
18	Mix-Versuch	BDD	Pharma-Mix	Kläranlagenablauf (0,5 mS/cm)
19	Original Abwasser	BDD	keine	Kläranlagenablauf (0,5 mS/cm)

GK* = alte Glaskohlenstoff-Elektrode

Es ist hier noch anzumerken, dass Versuch-Nr. 1, 2 und 4 mit einem anderen GK-Elektroden-Paar stattfand, als die restlichen Versuche mit GK. Dabei handelte es sich nicht um die gleichen GK-Typen.

3.2.2 Elektrochemische Abbauversuche in einer Durchflusszelle

3.2.2.1 Aufbau und Betrieb der Durchflusszelle zur Adsorption, Desorption und zum elektrochemischen Abbau von Amidotrizoesäure

In einer Durchflusszelle (Abbildung 7) wurde die Adsorption, die Desorption durch Polarisation und der elektrochemische Abbau von ATS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.5.3 aufgeführt. Die A-Kohleschüttung wurde von beiden Seiten mit Geoflies in der Säule fixiert. Dazu wurde ATS in 0,05 mM Na₂SO₄ gelöst. Die Leitfähigkeit betrug rund 1,3 mS/cm. Bei konstantem Fluss wurde die A-Kohle beladen. Insgesamt wurden 120 L der

Lösung mit insgesamt 1800 mg ATS durch die Zelle gepumpt. Im Ablauf lag die ATS-Konzentration immer unter der BG von 0,24 mg/L. Für den Versuch stand eine rechteckige BDD als Anode zur Verfügung (Tabelle 6).

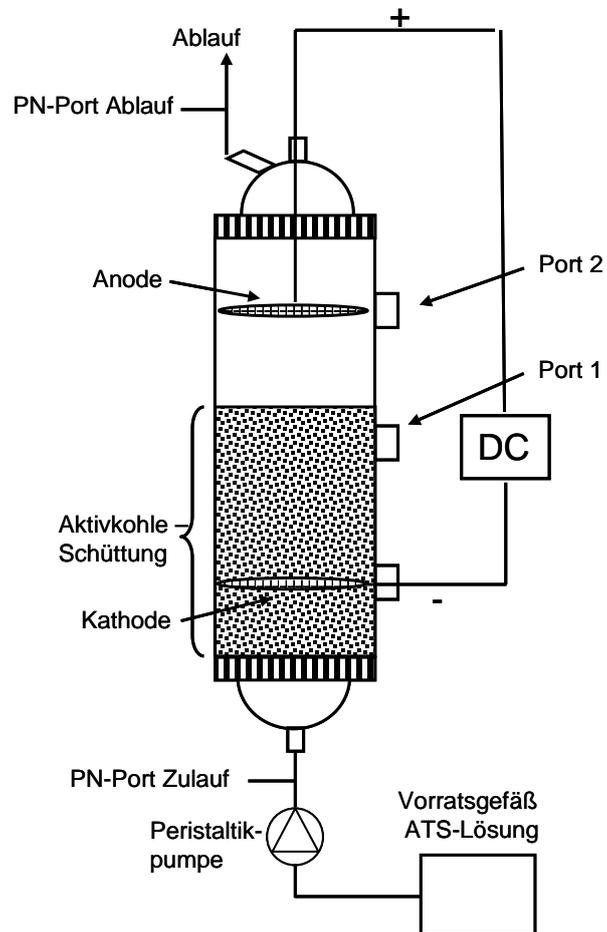


Abbildung 7: Versuchsschema zur Untersuchung des Abbaus und der Desorption von ATS in einer Durchflusszelle

Tabelle 6: Betriebsbedingungen Durchflusszelle - Abbau und Desorption von ATS

Parameter	Einheit	Wert
ATS-Konzentration Zulauf (Vorratsgefäß)	mg/L	18,5
Säulendurchmesser	mm	35
A-Kohle		Hydraffin CC 8x30
Höhe der A-Kohleschüttung	mm	110
Höhe des nicht befüllten Anodenraums	mm	100
Anode (Rechteck)		BDD
Anodenabmessungen	mm	70x25
Kathode (kreisförmig)		Edelstahl
Kathodendurchmesser	mm	30
Abstand der Elektroden	mm	80-140
Stromstärke (const.)	mA	50
Durchfluss	mL/d	500

3.2.2.2 Aufbau und Betrieb der Durchflusszelle zur Untersuchung des Einflusses der Polarisation auf Biofilme

In Abbildung 8 ist ein Verfahrensschema des Durchflusssystems dargestellt. Eine Glassäule wurde mit granulierter Aktivkohle befüllt, auf deren Oberfläche bereits Mikroorganismen angesiedelt waren. Diese Aktivkohle war mehrere Monate zur Reinigung von Ablauf einer kommunalen Kläranlage mit hohem Anteil industrieller Abwässer in Betrieb. In die Aktivkohleschüttung wurde die Kathode eingebaut. Über der Schüttung befindet sich die Anode im nur mit wässriger Phase erfüllten restlichen Säulenvolumen. Die Säule wurde mit Mineralmedium (Tabelle 8 in Kapitel 3.2.3.3) durchströmt. Die Aktivkohle wurde negativ polarisiert. Eine gleich aufgebaute zweite Säule ohne Anlegen eines elektrischen Feldes diente als Kontrolle.

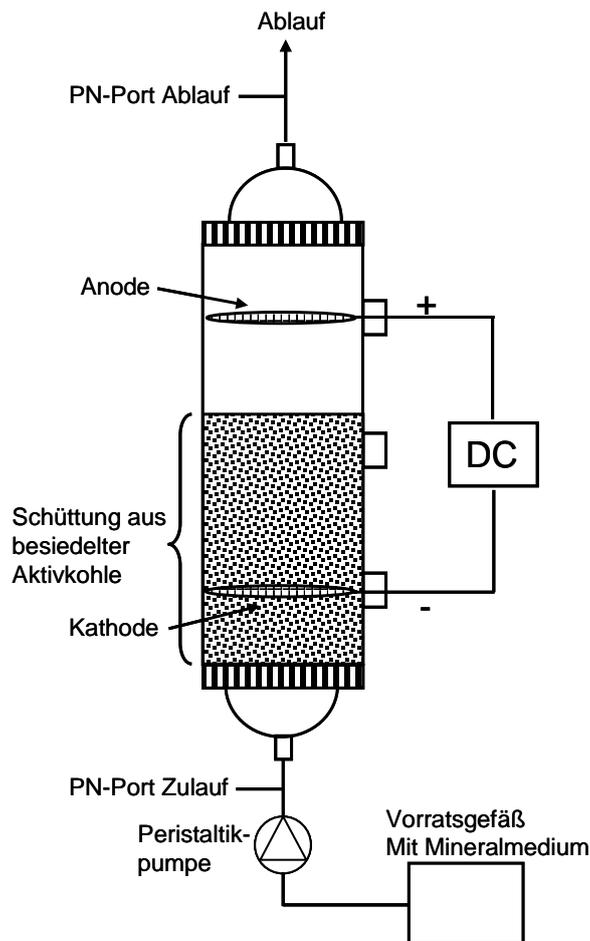


Abbildung 8: Versuchsschema zur Untersuchung des Einflusses der Polarisierung auf die Biofilmbildung in einer Durchflusszelle

In Tabelle 7 sind die Abmessungen und Betriebsbedingungen aufgeführt.

Tabelle 7: Betriebsbedingungen Durchflusszelle – Einfluss der Polarisierung auf den Biofilm

Parameter	Einheit	Wert
Säulendurchmesser	mm	35
Höhe der A-Kohleschüttung	mm	190
Anode		Edelstahl
Kathode		Edelstahl
Elektrodendurchmesser	mm	30
Abstand der Elektroden	mm	100
A-Kohle		Norit NRS GA 0,5-2,5mm
Stromstärke (const.)	mA	50
Durchfluss	mL/h	100

3.2.3 Mikrobiologische Abbauversuche

3.2.3.1 Untersuchte Parameter

Bei den mikrobiologischen Abbauversuchen wurde die biologische Abbaubarkeit der elektrochemisch gebildeten Metabolite untersucht. Die Abbaubarkeit wurde mittels biologischem Sauerstoffbedarf (BSB), HPLC-Analyse und DOC bestimmt. Für die Bestimmung des BSB kam das OxiTop-System der Firma WTW zum Einsatz, welches in der Abbildung 9 dargestellt ist. Des Weiteren wurde die Entwicklung der Toxizität mittels Leuchtbakterienhemmtest verfolgt und die Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen.



Abbildung 9: OxiTop-System [Quelle: www.wtw.de]

3.2.3.2 Messprinzip des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB)

Die Messung des biologischen Sauerstoffbedarfs mit dem OxiTop-System beruht auf einer Druckmessung in einem geschlossenen System. Die in der Versuchsprobe befindlichen Mikroorganismen verbrauchen den Sauerstoff und bilden dabei CO_2 . Das gebildete CO_2 wird mit NaOH absorbiert, welches in einem Gummi-Köcher direkt unter dem Messkopf im Gasraum der Versuchsflasche gelagert ist. Durch die Absorption entsteht ein Unterdruck, mit dem der BSB bestimmt werden kann.

3.2.3.3 Zusammensetzung der synthetischen Medien

Die Zusammensetzung des bei den mikrobiologischen Abbauversuchen eingesetzten Mineralmediums ist in der Tabelle 8 zu finden. Durch den Einsatz eines Phosphatpuffers aus K_2HPO_4 und KH_2PO_4 konnte der pH-Wert im neutralen Milieu eingestellt werden. Des

Weiteren wurde eine Spurenelementlösung eingesetzt, welche für die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen diente. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Mineralsalzmediums.

Substanz	Menge
K_2HPO_4 (bzw. $K_2HPO_4 \times 3 H_2O$)	8.000 mg/l (bzw. 10.500 mg/l)
KH_2PO_4	2.000 mg/l
NH_4NO_3	1.000 mg/l
$MgSO_4 \times 7 H_2O$	400 mg/l
$CaCl_2 \times 2 H_2O$	200 mg/l
Spurenelementlösung	10 ml/l

Tabelle 9: Zusammensetzung der Spurenelementlösung

Substanz	Menge
$ZnSO_4 \times 7 H_2O$	10 mg/l
$FeSO_4 \times 7 H_2O$	200 mg/l
$MnCl_2 \times 4 H_2O$	3 mg/l
H_3BO_3	30 mg/l
$CoCl_2 \times 6 H_2O$	20 mg/l
$CuSO_4 \times 2 H_2O$ (bzw. $CuSO_4 \times 5 H_2O$)	10 mg/l (bzw. 12,75 mg/l)
$NiCl_2 \times 6 H_2O$ (bzw. $NiCl_2$)	6 mg/l (bzw. 3,2 mg/l)
$Na_2MoO_4 \times 2 H_2O$	3 mg/l
H_3PO_4 (konz.)	2 ml/l

3.2.3.4 Inokulum

Die für die biologischen Abbaubersuche eingesetzten Mikroorganismen stammen aus dem Belebtschlamm des Belebungsbeckens aus der Kläranlage Karlsruhe-Neureut. Es wurde jeweils am 14.11.2011 und am 20.01.2012 ein Liter entnommen. Zur Entfernung des im Belebtschlamm befindlichen gelösten organischen Kohlenstoffs wurde eine Teilmenge in mehrere Zentrifugenröhrchen umgefüllt und für fünf Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde abgeschüttet und die Röhrchen mit dem abgesetzten Belebtschlamm mit Leitungswasser aufgefüllt und durch Rühren und Schütteln homogenisiert. Dieser Vorgang wurde vier bis fünfmal wiederholt. Der gespülte Belebtschlamm wurde anschließend mit einem Belüfter für mindestens 24 Stunden belüftet. Der Trockensubstanzgehalt des Belebtschlammes betrug bei der Entnahme aus dem Belebungsbecken am 14.11.2011 4,3 g/l und am 20.01.2012 3,2 g/l.

3.2.3.5 Versuchsbeschreibung

Nach Beendigung der elektrochemischen Behandlung wurde die Lösung inokuliert und der biologische Abbau der verbliebenen Pharmaka und deren elektrochemischen Abbauprodukte im OxiTop-Versuch untersucht. Pro Versuchsablauf wurden insgesamt fünf Versuchsansätze erstellt:

1.) Elektrochemisch behandelt (EC):

Überprüfung auf eine mögliche mikrobiologische Umsetzung der elektrochemisch behandelten Arzneimittel und deren Metabolite.

2.) Ohne Elektrochemie (OEC):

Überprüfung und Vergleich auf eine mögliche mikrobiologische Umsetzung der Ausgangssubstanzen. Die Stoffmengenkonzentration der Arzneimittel war dieselbe Konzentration, wie bei dem Ansatz EC vor der Elektrolyse.

3.) Positivkontrolle (PK):

Diente der Kontrolle, ob überhaupt eine mikrobiologische Aktivität gegeben ist. Als Kohlenstoffquelle wurden 23 mg/l Pepton zudosiert.

4.) Sterilkontrolle (ST):

Durch die Zugabe der toxischen Substanz Quecksilberchlorid ($c = 1 \text{ g/l}$) wurden die Mikroorganismen abgetötet. Mit der Sterilkontrolle wurde die Adsorption der Arzneimittel (gleiche Stoffmengenkonzentrationen wie beim OEC-Ansatz) am Belebtschlamm untersucht.

5.) Blank (BL):

Mit dem Blank wurde der O_2 -Verbrauch durch den Belebtschlamm untersucht. Außerdem konnte beobachtet werden, welche Peaks bei der HPLC-Analytik auf Reaktionsprodukte der Arzneimittel und welche auf die zudosierten Substanzen für den OxiTop-Versuch zurückzuführen sind.

Die zudosierten Substanzen und Lösungen der fünf Ansätze sind in der Tabelle 10 dargestellt:

Tabelle 10: Inhaltsstoffe der Ansätze für den biologischen Abbau

Bez.	Pharmaka	Na ₂ SO ₄	Pepton	Mineralmedium	Spurenelemente	Nitrifikationshemmer	BS	HgCl ₂
EC	x	x		x	x	x	x	
OEC	x	x		x	x	x	x	
PK		x	x	x	x	x	x	
ST	x	x		x	x	x	x	x
BL		x		x	x	x	x	

Bei allen Ansätzen wurden zuerst die Lösungen in je eine 500 ml Braunglasflasche mit Rührfisch abgefüllt. Da je nach Ansatz unterschiedliche Volumina für die Startbeprobung benötigt wurden, variierte das Lösungsvolumen zwischen 431 und 462 ml. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 43 ml des Mineralmediums mittels einer 50 ml Glasspritze. Es folgten 2,2 ml Spurenelemente, 9 Tropfen des Nitrifikationshemmers (N-Allylthioharnstoff) und 22 ml des gespülten und belüfteten Belebtschlammes. Während die Lösungen gut durchmischt wurden, erfolgte die Entnahme der Proben, so dass zum Schluss alle Ansätze das gleiche Volumen enthielten (435 ml). Nach der Probenahme wurden je zwei NaOH-Plätzchen in einen Gummiköcher, welcher sich im Gasraum der OxiTop-Flasche befand, gegeben und die Flaschen im Anschluss mit dem OxiTop-Messkopf fest zugeschraubt. Die Aufbewahrung der Ansätze während der 22 bis 28-tägigen Versuchslaufzeit erfolgte im Thermoschrank bei konstanten 20 °C. Das Starten, Überprüfen und Beenden der Versuche wurde mittels OxiTop-Kontroller und dessen Infrarot-Schnittstelle durchgeführt.

In Bezug auf die Vorgehensweise bei der zuvor durchgeführten elektrochemischen Behandlung, wurde angestrebt, die mikrobiologisch schwer abbaubaren Arzneimittel elektrochemisch komplett umzusetzen und gleichzeitig ein Maximum an den entstandenen Reaktionsprodukten zu erhalten. Diese Reaktionsprodukte sollten dann mikrobiologisch umgesetzt werden. Die Ermittlung der optimalen Dauer für die elektrochemische Behandlung stellte jedoch eine Schwierigkeit dar, da der Verlauf der kompletten Arzneimittelumsetzung und die maximale Metabolitenentstehung nie auf den gleichen Behandlungszeitraum zurückgeführt werden konnten.

3.2.3.6 Versuchsübersicht

Insgesamt wurden vier biologische Abbauprobversuche mit zuvor elektrochemisch behandelten Proben durchgeführt. Bei allen vier elektrochemischen Behandlungen wurde die BDD-Elektrode eingesetzt.

a) Pharmaka-Mix in synthetischer Lösung

Die Startkonzentration der fünf Leitsubstanzen vor der elektrochemischen Behandlung betrug 0,05 mM. Die Elektrolytkonzentration orientierte sich an der niedrigen Leitfähigkeit (1,3 mS/cm = 710 mg/l Na₂SO₄). Die Arzneimittel wurden zunächst acht Stunden elektrolysiert. Der anschließende mikrobiologische Abbauprobversuch wurde auf 28 Tage angesetzt. Für diesen Versuch wurde der Belebtschlamm vom 14.11.2011 als Inokulum eingesetzt.

b) Kläranlagen-Ablauf aufdotiert mit Pharmaka-Mix

Die Startkonzentration der fünf Leitsubstanzen vor der elektrochemischen Behandlung betrug 0,05 mM. Es wurde kein Na₂SO₄ zugegeben. Die Elektrolyse betrug 28 Stunden. Der anschließende mikrobiologische Abbauprobversuch wurde auf 26 Tage angesetzt. Für diesen Versuch wurde der Belebtschlamm vom 20.01.2012 als Inokulum eingesetzt.

c) Amidotrizoesäure in synthetischer Lösung

Die Startkonzentration an Amidotrizoesäure vor der elektrochemischen Behandlung betrug 0,08 mM. Es wurde eine niedrige Leitfähigkeit angesetzt. Die elektrochemische Behandlung von ATS betrug 28 Stunden. Der anschließende biologische Abbauprobversuch dauerte 22 Tage. Für diesen Versuch wurde der Belebtschlamm vom 20.01.2012 als Inokulum eingesetzt.

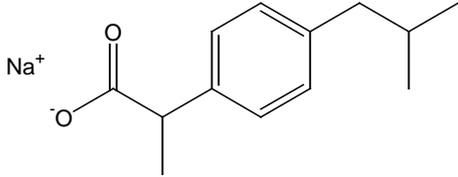
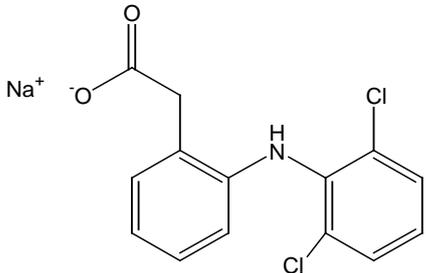
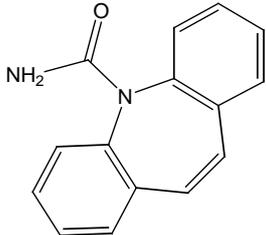
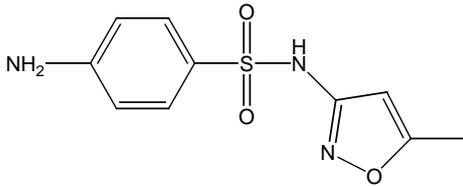
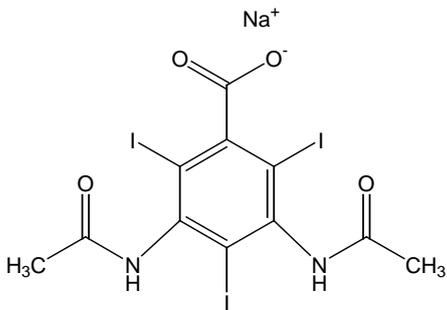
d) Carbamazepin in synthetischer Lösung

Die Startkonzentration an Carbamazepin vor der elektrochemischen Behandlung betrug 0,08 mM. Es wurde eine hohe Leitfähigkeit angesetzt (16 mS/cm = 14,2 g/l Na₂SO₄). Die elektrochemische Behandlung von CBZ betrug 28 Stunden. Der anschließende biologische Abbauprobversuch dauerte 26 Tage. Für diesen Versuch wurde der Belebtschlamm vom 20.01.2012 als Inokulum eingesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Fünf verschiedene Arzneimittel wurden als Leitsubstanzen ausgewählt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Ausgewählte Leitsubstanzen.

Leitsubstanz		Arzneimittelklasse
Ibuprofen (Natrium-Salz)		Schmerzmittel
Diclofenac (Natrium-Salz)		Schmerzmittel
Carbamazepin		Antiepileptikum
Sulfamethoxazol		Antibiotikum
Natrium- Amidotrizoat (Amidotrizoessäure)		Röntgenkontrastmittel

Ibuprofen ist leicht abbaubar und wird daher als Referenz verwendet. Die anderen vier Substanzen sind teilweise bis gar nicht abbaubar. Sie alle werden bereits in Grund- und Oberflächengewässern detektiert [7, 12] vor allem Carbamazepin, das als Marker zur Grundwasserbelastung genutzt wird. [41].

Von den fünf Leitsubstanzen wurden 0,1mM wässrige Lösungen mit 0,1M Na₂SO₄ als Leitsalz hergestellt. In dieser Konzentration sind Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol sehr schwer wasserlöslich und müssen mittels Ultraschallbehandlung in Lösung gebracht werden.

4.1 Elektrochemisches Verhalten der Arzneimittel

Sofern nicht anders erwähnt wurden die Substanzen in Konzentrationen von 0,1mmol/L in wässriger 0,1 molarer Natriumsulfatlösung eingesetzt. Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (GC), platinisiertes Titan-Streckmetall (Ti-Pt) und Bordotierter Diamant (BDD) verwendet. Glaskohlenstoff ist als Elektrodenmaterial in einer späteren technischen Anwendung nicht relevant, wird hier aber verwendet, da es genauso wie Aktivkohle aus Kohlenstoff besteht und damit die beste Vergleichsmöglichkeit bietet und für grundlegende elektrochemische Untersuchungen besser geeignet ist als Aktivkohle. Das platinisierte Titan-Streckmetall dient später in der technischen Zelle als Kontaktelektrode (siehe Kapitel 4.5.1).

Die Messungen erfolgten in der Regel in Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode mit einem Potential von 200mV gegen Normalwasserstoff.

4.1.1 Cyclovoltammetrie

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme (CVs) an zwei verschiedenen Elektrodenmaterialien (Platin und Glaskohlenstoff) in sauerstofffreier Lösung gemessen. An beiden Elektrodenmaterialien und bei allen 5 Leitsubstanzen sind elektrochemische Signale vor allem bei anodischen Potentialen zu beobachten, die auf einen möglichen Abbau der Substanz hinweisen. Als Beispiele sind CVs von Sulfamethoxazol an Platin (Abb. 10) und Carbamazepin an Glaskohlenstoff (Abb. 11) gezeigt.

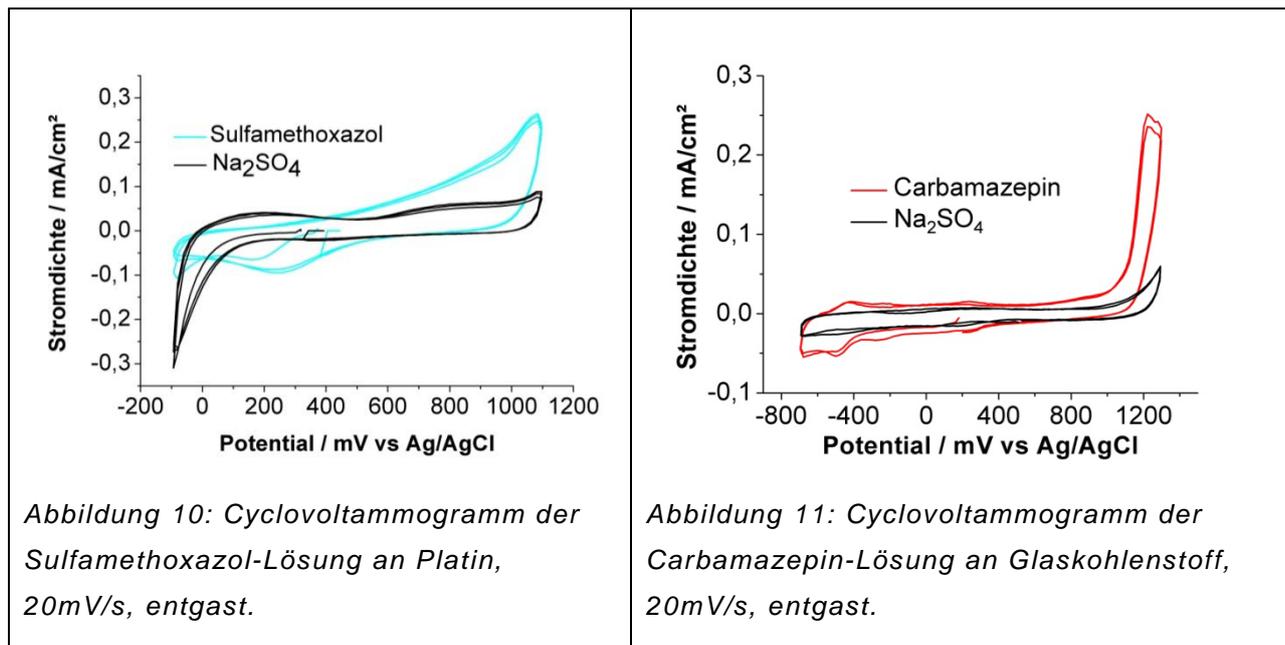


Abbildung 10: Cyclovoltammogramm der Sulfamethoxazol-Lösung an Platin, 20mV/s, entgast.

Abbildung 11: Cyclovoltammogramm der Carbamazepin-Lösung an Glaskohlenstoff, 20mV/s, entgast.

Die schwarzen Kurven zeigen den jeweiligen Grundstrom des 0,1 molaren Na_2SO_4 -Elektrolyten.

4.1.2 Abbau der Substanzen – Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die fünf Leitsubstanzen wurden spektroelektrochemisch (SEC) an verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Zu Beginn der spektroelektrochemischen Messungen wurde festgestellt, dass die Substanzen durch Bestrahlung mit UV-Licht teilweise photochemisch abgebaut werden. An Tageslicht sind jedoch alle Substanzen stabil. Angesetzte Lösungen wurden dunkel und kühl aufbewahrt, um möglichen Abbau zu vermeiden.

SEC-Versuche fanden in kleinen Lösungsvolumina (2 mL) mit vergleichsweise großen Elektroden (ca. 2 cm²) in einer Küvettenzelle statt. Während der Polarisation wurden in kurzen Zeitabständen (wenige Minuten) UV/Vis-Spektren aufgenommen, um den zeitlichen Verlauf des Substanz-Abbaus darzustellen. Die Platin-Gegenelektrode befand sich in der Zelle und war von der Arbeitselektrode nicht abgetrennt.

Zunächst wurden die 0,1 millimolaren Lösungen jedes Arzneimittels galvanostatisch bei +2mA/cm² für 90 min polarisiert, um den oxidativen Abbau der Substanzen zu zeigen. Die Messungen erfolgten in mit Stickstoff gespülter, gerührter Lösung. Eine spektroelektrochemische Messung von Carbamazepin an einer platinieren Titan-Elektrode (Ti-Pt) ist in Abbildung 12 dargestellt.

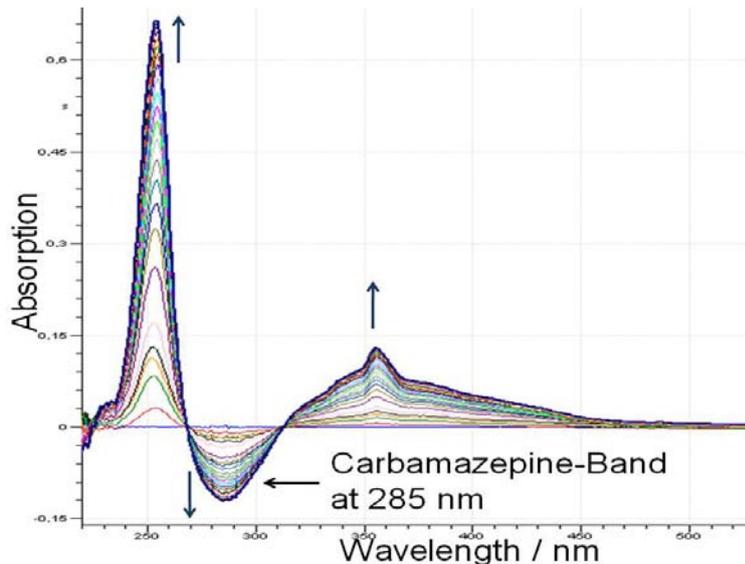


Abbildung 12: Spektroelektrochemische Messung (Differenz-Spektrum) in einer Carbamazepin-Lösung bei Polarisation mit $+2 \text{ mA/cm}^2$ für 90 min an Ti-Pt.

An Ti-Pt-Elektroden ist eine Abnahme der charakteristischen Carbamazepin-Bande bei 285nm mit gleichzeitiger Entstehung neuer Banden zu beobachten, was mit dem Abbau von Carbamazepin und der Entstehung von Produkten zu erklären ist. Das Vorliegen von Schnittpunkten der einzelnen Spektren (isosbestische Punkte) weist auf eine einstufige Reaktion hin, was jedoch nicht näher untersucht wurde.

An der Elektrode stellte sich ein Potential von ca. 1700mV vs Ag/AgCl ein.

An GC- und BDD-Elektroden hingegen konnte keine Produktbildung, sondern nur Abbau der Ausgangssubstanz gezeigt werden. Die Potentiale an diesen Elektroden betragen ca. 1900mV vs Ag/AgCl an GC und ca. 2600mV an BDD. Dieses Verhalten wurde an BDD-Elektroden an allen 5 Substanzen beobachtet. An GC-Elektroden wurden nur Ibuprofen und Carbamazepin untersucht.

4.1.3 Einfluss des Potentials

Bisherige Abbau-Versuche wurden galvanostatisch durchgeführt. In weiteren spektroelektrochemischen Messungen soll der Einfluss des Potentials untersucht werden. Als Elektrodenmaterial wird GC verwendet, um die Ergebnisse auf die spätere Polarisation der Aktivkohle übertragen zu können. Das Material ist in beiden Fällen Kohlenstoff, auch wenn sich die Struktur grundlegend unterscheidet. Weiterhin wird hier die Substanz Carbamazepin verwendet. Auch hier wurde in einer Küvettenzelle polarisiert.

Die Polarisation von Carbamazepin an Glaskohlenstoff erfolgte zunächst anodisch. Hierbei wurde das Potential stufenweise zwischen 500 und 1800mV erhöht. Währenddessen wurden

UV/Vis-Spektren aufgenommen. Um den Einfluss der Gegenelektrode auszuschließen, wurde diese über eine Fritte abgetrennt.

In Abbildung 13 sind die gemessenen Extinktionen der Carbamazepin-Bande bei 285nm (rot) und zwei nicht identifizierten Produkt-Banden bei 255nm (hellgrün) und 355nm (dunkelgrün) in Abhängigkeit vom Potential dargestellt.

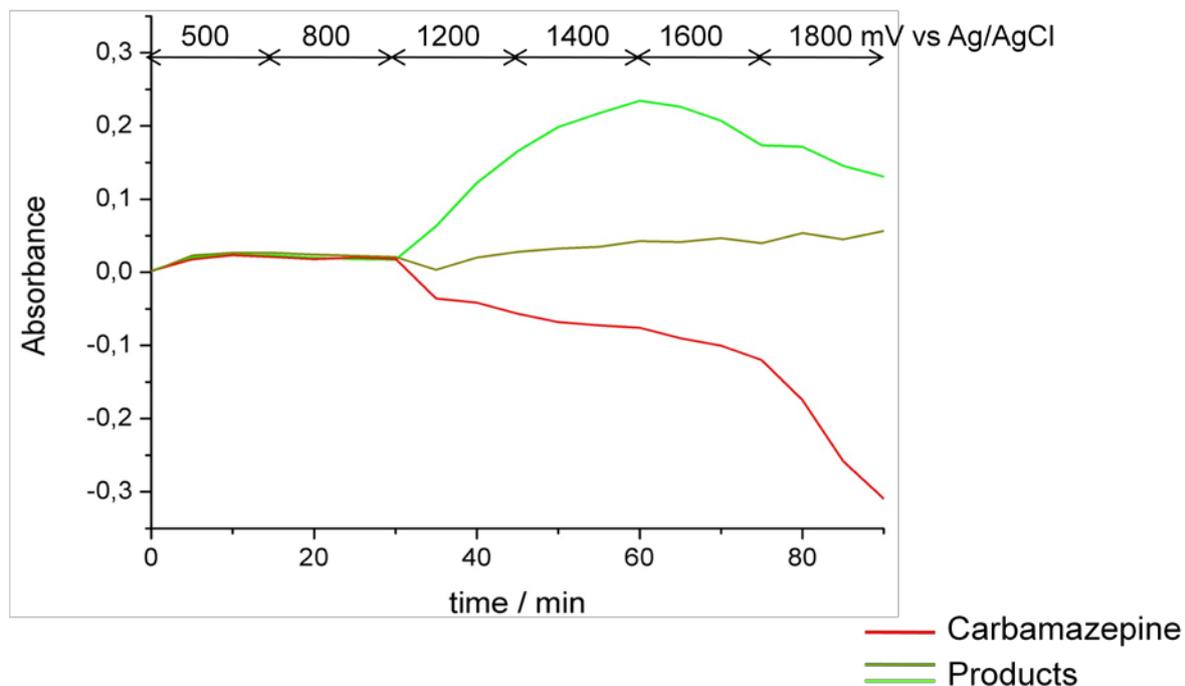
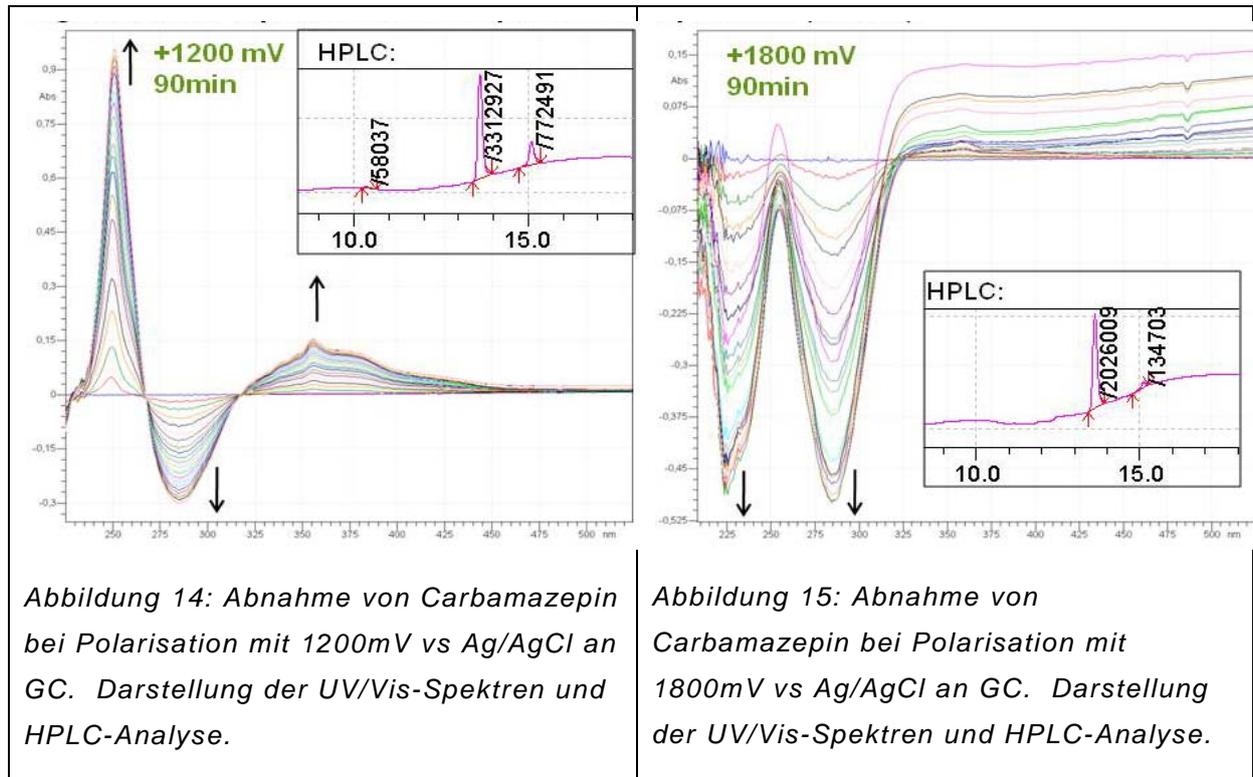


Abbildung 13: Potentialabhängiger Abbau von Carbamazepin an GC bei anodischer Polarisation. Rote Kurve: Extinktion von Carbamazepin, grüne Kurven: Extinktionen von Produkten.

Ab 1200mV vs Ag/AgCl ist eine Abnahme der Carbamazepin-Konzentration (rot) mit gleichzeitiger Entstehung von zwei neuen Banden (grün) zu beobachten, was auf die Entstehung von Reaktionsprodukten hinweist. An dem Absinken der Extinktion (hellgrün) bei 1600mV ist zu erkennen, dass ein Abbau der Produkte oder eines Produktes stattfindet. Bei 1800mV findet verstärkter Carbamazepin-Abbau statt, was an dem steileren Verlauf der roten Kurve zu erkennen ist.

Der anodische Abbau von Carbamazepin lässt sich demnach in drei Potentialbereiche gliedern: unter 1200mV findet kein Abbau statt, zwischen ca. 1200 und 1500mV wird Carbamazepin abgebaut während Abbauprodukte entstehen und ab ca. 1600mV findet eine Zersetzung des Ausgangsstoffes ohne messbare Produktbildung statt. Diese Ergebnisse wurden mittels potentiostatischer Spektroelektrochemie-Messungen bei einem niedrigen und einem hohen Potential reproduziert. Im Anschluss an die Messungen wurden die Lösungen

mittels HPLC analysiert. Die UV/Vis-Spektren und HPLC-Ergebnisse der Polarisationen bei 1200mV und 1800mV vs Ag/AgCl sind in Abbildung 14 und 15 dargestellt.



Die Entstehung von neuen UV/Vis-Banden bei der Polarisation mit 1200mV weist auf die Bildung von Produkten hin. Die Carbamazepin-Bande nimmt ab. Zusätzlich wurden in HPLC-Analysen neue zwei Peaks (bei 10,5 und 15min) gefunden. Der Peak bei 13,6min ist nicht umgesetztes Carbamazepin.

Bei der Polarisation mit 1800mV entstehen keine neuen Banden und auch nur ein sehr kleiner neuer HPLC-Peak wurde detektiert. Carbamazepin wird demnach zu Produkten abgebaut, die spektroskopisch nicht mehr detektiert werden können.

Die Abbauprodukte und der Abbaumechanismus wurden nicht bestimmt. Die Möglichkeit der Toxizität dieser Produkte muss untersucht werden.

Des Weiteren wurde die Carbamazepin-Lösung kathodisch polarisiert. Hierbei ist im Potentialbereich von -100 bis -1200mV keine signifikante Änderung der Lösungszusammensetzung erkennbar. In weiteren Versuchen mit Carbamazepin kann also auch auf das Abtrennen der Gegenelektrode verzichtet werden, da an ihr keine Reaktion mit der Substanz erwartet wird.

Ibuprofen verhält sich ähnlich wie Carbamazepin. Auch hier findet bei positiven Potentialen Abbau und Produktbildung statt, während bei negativen Potentialen kein Abbau erkennbar ist. Bei Amidotrizesäure ist sowohl oxidativer, wie reduktiver Abbau zu beobachten. Der Abbau von Amidotrizesäure wird in Kapitel 4.7 eingehend beschrieben.

Aufgrund oben gezeigter Ergebnisse ist es schwierig, einen geeigneten Potentialbereich zum Abbau von verschiedenen Arzneimitteln zu finden. Bei niedrigeren Potentialen können, wie hier gezeigt, Nebenprodukte entstehen, die möglicherweise toxisch sind. Allerdings ist der Energieaufwand bei höheren Potentialen deutlich größer. Zwischen diesen Faktoren muss ein geeigneter Mittelweg gefunden werden.

4.1.4 Elektrochemische Umsetzung mittels GK-Elektroden (TZW)

4.1.4.1 Einzelsubstanzversuche

Die Konzentrationsverläufe in den Einzelsubstanzversuchen der fünf ausgewählten Leitsubstanzen mit den Rahmenbedingungen einer niedrigen Arzneimittelstoffmenge (25 µmol), einer hohen Leitfähigkeit (16 mS/cm) und einer konstanten Stromstärke (25 mA) sind in Abbildung 16 dargestellt (Versuch-Nr.: 1 bis 5; 4). Die eingesetzten Verfahren und die Versuchsbedingungen dieser am TZW durchgeführten Versuche sind in den Abschnitten 3.1.3 und 3.2.1 beschrieben. Zunächst ist anzumerken, dass es zu einer Streuung der Startkonzentrationen kam. Die Ursache für die Streuung ist auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der eingesetzten Pharmazeutika zurückzuführen und der Schwierigkeit per Einwaage die exakte Menge zu erhalten. Ziel dieser Untersuchungen war es zunächst die Abbaubarkeit der ausgewählten Pharmazeutika durch die GK-Elektroden zu überprüfen.

Tabelle 12: pH-Verlauf im Elektrolyt während der elektrochem. Einzelsubstanzversuche (GK).

Bezeichnung	pH _{Start}	pH _{Ende}
Amidotrizesäure (ATS)	4,7	3,9
Sulfamethoxazol (SMX)	5,5	4,3
Carbamazepin (CBZ)	6,3	4,2
Diclofenac (DCF)	5,7	4,4
Ibuprofen (IBU)	5,2	4,1

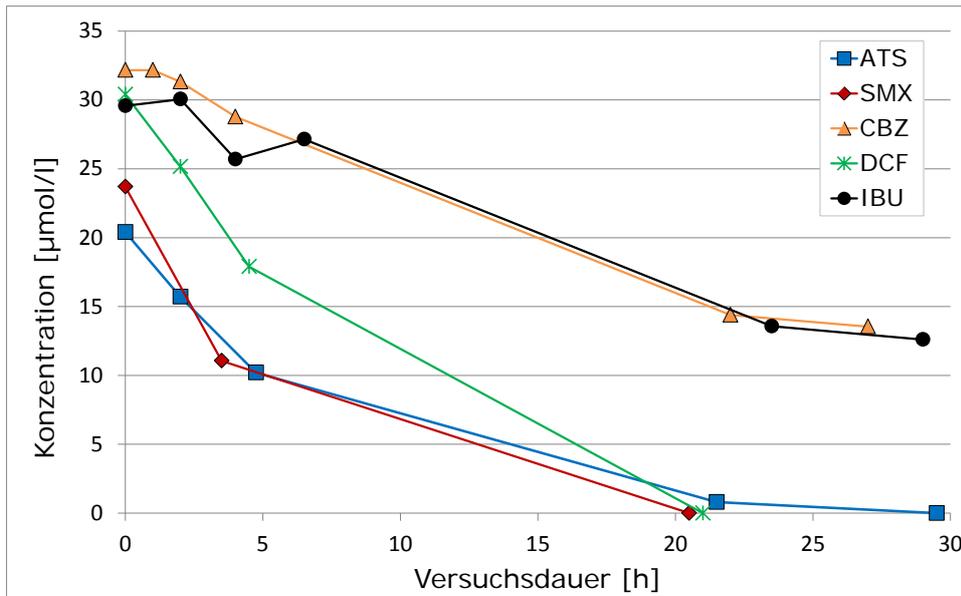


Abbildung 16: Konzentrationsverläufe der zudosierten Pharmaka bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen (GK).

Bei allen Versuchen konnte eine Abnahme der Arzneimittelkonzentrationen beobachtet werden. Bei drei der fünf Arzneimittel (SMX, DCF und ATS) fiel bis zum Versuchsende (nach ca. 21 Stunden bzw. 29 Stunden) die Konzentration unter die Bestimmungsgrenze. Bei CBZ und IBU wurde nach fast 30 Stunden Behandlung ein fast linearer Rückgang von ca. 50 % identifiziert. Die bessere Abbaubarkeit von ATS, SMX und DCF ist vermutlich auf den Einsatz eines anderen GK-Elektroden-Typs zurückzuführen. Ein besonderes Augenmerk in Bezug auf die Abbaueffektivität muss dabei auf das Schmerzmittel DCF gelegt werden. Untersuchungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit zeigten bei DCF eine pH-Abhängigkeit: Ab einem pH-Wert kleiner 5 fiel die Substanz aus und konnte dadurch nicht analysiert werden. Der pH-Verlauf während der Elektrolyse von DCF fiel nach ca. 12 Stunden Versuchsdauer unter den Wert 5. Dies lässt vermuten, dass der DCF-Umsatz nicht vollständig stattgefunden hat. Alle Start- und Endwerte der pH-Messungen sind in der Tabelle 12 dargestellt.

Die elektrochemische Abbaubarkeit von ATS mit einer niedrigen Leitfähigkeit (5 mM Na₂SO₄ = 1,3 mS/cm) wurde ebenfalls untersucht (Versuch Nr. 6; Tabelle 4). Bei einer Stoffmengenkonzentration von 24 µmol/l (= 14,8 mg/l) zu Beginn des Experiments konnte innerhalb von 29 Stunden kein nennenswerter Rückgang verzeichnet werden (Vergleich ATS-Abbau in Abbildung 17). Die Fortführung des Versuches auf 48 Stunden ergab einen maximalen ATS-Rückgang von 14 % (3 µmol/l = 1,9 mg/l).

Weiterhin wurde die Bildung einer oder mehrerer Metabolite anhand der Ausbildung von neuen Peaks in den Chromatogrammen nachgewiesen.

Zusätzlich muss noch beigefügt werden, dass die Aufnahme und Auswertung der UV-/Vis-Spektren auf Grund zu geringer Signalstärken nicht möglich war und im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht erwähnt werden. Die Peakflächen der Metabolite waren im Vergleich zu den Peakflächen der Arzneimittel meistens sehr klein. Mit steigender Elektrolysedauer wurde eine Zunahme bis hin zu einem Rückgang der Peakflächen der Metabolite registriert. In der Abbildung 17 sind beispielsweise die Entstehung und der Rücklauf von zwei ATS-Metaboliten während der Elektrolysebehandlung dargestellt (Versuch Nr.: 1). Zu sehen sind die Peakflächenverläufe der zwei Reaktionsprodukte (Peak 1 und Peak 2) und des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoessäure. Peak 1 wurde mit einer Retentionszeit von 6,6 Minuten und Peak 2 mit einer Retentionszeit von 10,1 Minuten detektiert. Das Röntgenkontrastmittel ATS mit einer Retentionszeit von 7,2 Minuten lag zwischen beiden Metaboliten. Der Nachweis beider Reaktionsprodukte erfolgte bei der ersten Messung nach zwei Stunden Elektrolysedauer. Während der ersten fünf Stunden, in denen ATS den stärksten Rückgang verzeichnete, stiegen die Peakflächen beider Produkte an. Vermutlich verlagerte sich daraufhin das Abbaupotential der Elektrolyse, sodass die Reaktionsprodukte umgesetzt wurden und der ATS-Rückgang gleichzeitig etwas abflachte.

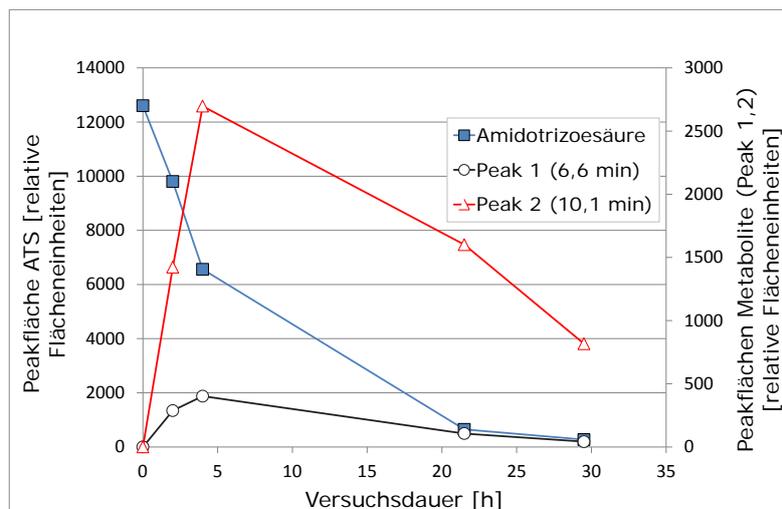


Abbildung 17: Metabolitenbildung während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuchs mit ATS (hohe LF; GK)

4.1.4.2 Versuche mit Substanzgemisch

Nachdem die Abbaubarkeit in den elektrochemischen Experimenten mit je einer Arzneimittelsubstanz untersucht wurde, erfolgten die Mixversuche. Die eingesetzten Verfahren und die Versuchsbedingungen dieser am TZW durchgeführten Versuche sind in den Abschnitten 3.1.3 und 3.2.1 beschrieben. Dabei wurden zwei Versuche durchgeführt, die sich in der Konzentration des Leitsalzes (niedrige und hohe Leitfähigkeit) und in der

Stoffmengenkonzentration unterschieden. In der Abbildung 18 ist der Konzentrationsverlauf aller fünf Arzneimittel im elektrochemischen Versuch mit einer niedrigen Leitfähigkeit dargestellt (Versuch Nr. 7; Tabelle 5). Die Stoffmengenkonzentration zu Beginn des Versuches war auf 25 $\mu\text{mol/l}$ festgelegt worden.

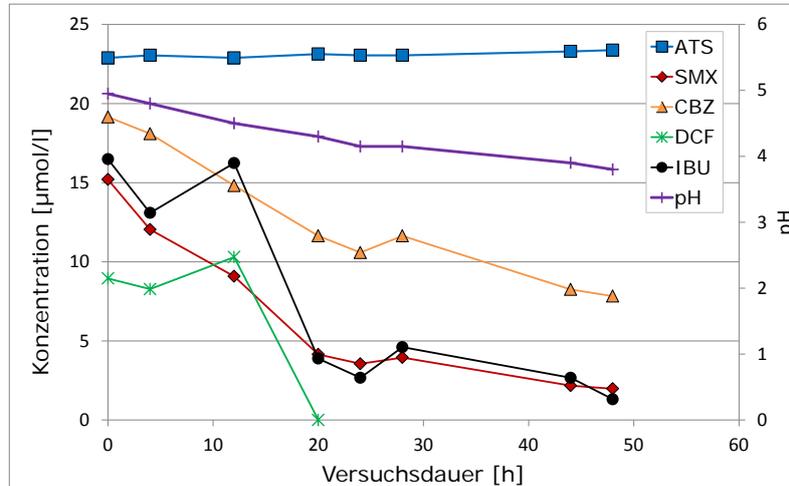


Abbildung 18: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; GK).

Zunächst ist anzumerken, dass bei den Schmerzmittelsubstanzen DCF und IBU ein vergleichsweise ähnlicher Konzentrationsanstieg nach 12 Stunden beobachtet wurde, der wahrscheinlich auf die pH-Abhängigkeit beider Substanzen zurückzuführen ist. Der pH-Verlauf zeigte bereits in den ersten vier Stunden der Elektrolysebehandlung einen Wert kleiner 5. In den darauf folgenden Stunden fiel der pH-Wert weiterhin ab und es kam womöglich zu einer Präzipitation der Substanzen, so dass bei DCF ein Minderbefund nach 20 Stunden festgestellt wurde. Weiterhin ist bei den Substanzen CBZ, IBU und SMX zwischen 24 und 28 Stunden Behandlungsdauer ein leichter Konzentrationsanstieg festzustellen, der wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. Die Streuung der Startkonzentrationen ist auf das bereits erwähnte Problem der Löslichkeit zurückzuführen, wobei bei DCF auch die Möglichkeit besteht, dass ein Teil der Substanz vor Versuchsbeginn bereits ausgefällt war.

Insgesamt betrachtet wurde bei diesem Elektrolyseversuch nach 48 Stunden ein Konzentrationsrückgang bei allen Substanzen außer bei ATS festgestellt. Der Rückgang von SMX lag nach 48 Stunden bei 86 %. Das Antiepileptikum CBZ erreichte nach 48 Stunden einen fast linearen Rückgang von 60 %. Dies korreliert mit den Einzelsubstanzversuchen von SMX und CBZ in synthetischer Lösung mit hoher Leitfähigkeit. Der höhere Zeitbedarf für die Elektrolyse im Vergleich zu den Einzelsubstanzversuchen ist darauf zurückzuführen, dass eine größere Stoffmenge abzubauenen Substanzen in der Lösung vorlag als bei den Einzelsubstanzversuchen.

Des Weiteren wurde die Bildung von Metaboliten untersucht. In den Chromatogrammen der HPLC war ein Sammelsurium mit teilweiser Überlappung an Peaks zu sehen, so dass ein Vergleich mit den Reaktionsprodukten aus den Einzelsubstanzversuchen nicht immer möglich war. Die Bildung von Metaboliten war vermutlich dafür verantwortlich, dass die Umsetzungseffizienz beim Mix-Versuch geringer war als in den Einzelsubstanzversuchen.

Des Weiteren wurde die Bildung von Metaboliten untersucht. In den Chromatogrammen der HPLC war ein Sammelsurium mit teilweiser Überlappung an Peaks zu sehen, so dass ein Vergleich mit den Reaktionsprodukten aus den Einzelsubstanzversuchen nicht immer möglich war. Die Bildung von Metaboliten war vermutlich dafür verantwortlich, dass die Umsetzungseffizienz beim Mix-Versuch geringer war als in den Einzelsubstanzversuchen.

Bei Betrachtung des DOC-Verlaufes in Abbildung 19 wird ersichtlich, dass nach 48 Stunden lediglich ein DOC-Rückgang von 17 % beobachtet wurde. Die Ausfällung der Schmerzmittel DCF und IBU sowie die Bildung vieler Metabolite mit nur geringem Rückgang erklären diesen schwachen Rücklauf des DOC-Wertes. Der anhand der Konzentrationswerte aller Substanzen während der Elektrolyse berechnete theoretische DOC zeigt zwischen den ersten zwei Messpunkten einen starken Rückgang. Dies ist vor allem auf die mögliche Ausfällung der Schmerzmittel zurückzuführen, die nach Ausfällung nicht mehr durch die HPLC detektiert werden.

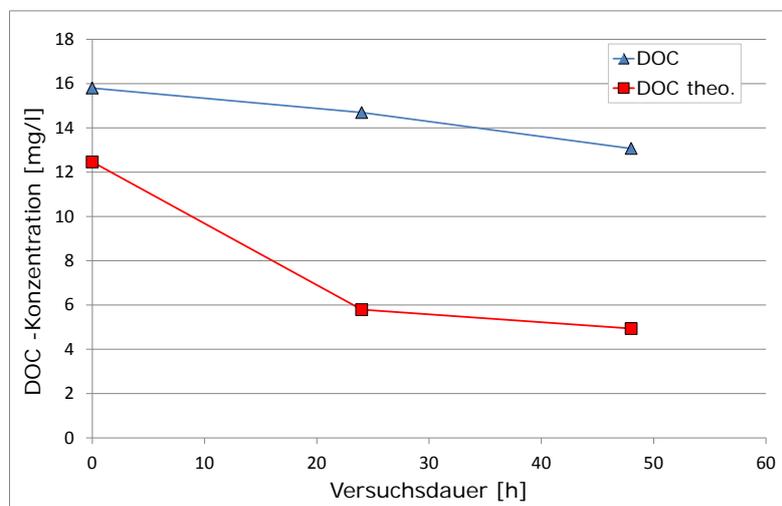


Abbildung 19: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; GK)

Die Konzentrationsverläufe des Elektrolyseexperimentes im Pharmaka-Mix mit einer hohen Leitfähigkeit sind in der folgenden Abbildung 20 dargestellt (Versuch Nr. 8; Tabelle 5). Die bei diesem Versuch gegebenen Startkonzentrationen beliefen sich auf 4,5 bis 9 $\mu\text{mol/l}$ (ca. 1,2 – 5,5 mg/l). In den 48 Stunden Versuchsdauer fiel der pH-Wert von 5,2 auf 4,4. Die Klemmspannung in der Zelle betrug auf Grund der hohen Leitfähigkeit im Schnitt 4 Volt.

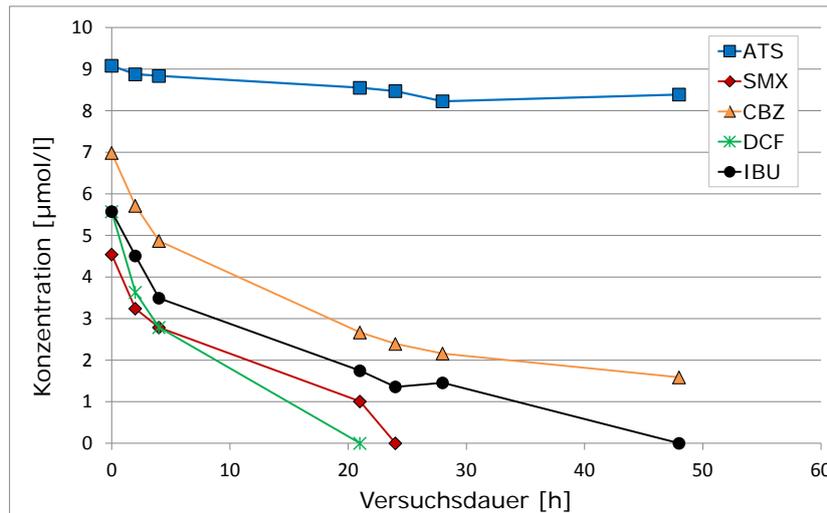


Abbildung 20: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; GK)

Wie in dem vorherigen Versuch, verlief auch hier die ATS-Umsetzung nur sehr schwach ab (ca. 7 % Rückgang). Dies führt zu der Annahme, dass die Substanz ATS durch den Einsatz von GK-Elektroden zu keiner zufriedenstellenden Umsetzung im Pharmaka-Mix führt. Alle anderen Substanzen wiesen einen exponentiellen Rückgang auf. Am schnellsten erfolgte die Umsetzung von DCF innerhalb 22 Stunden (Nachweis <BG), jedoch muss auch hier auf die Problematik der pH-Abhängigkeit hingewiesen werden. Nach 24 Stunden fiel die Konzentration des Antibiotikums SMX unter der Bestimmungsgrenze. Es folgten IBU (<BG) und CBZ (80 % Rückgang). Der Vergleich beider Mix-Versuche zeigt einen Trend hinsichtlich der Umsetzungseffizienz der einzelnen Substanzen auf: DCF und SMX wurden am schnellsten abgebaut, danach folgte IBU, CBZ und schließlich ohne nennenswerte Umsetzung ATS.

Die DOC-Analyse (21) zeigt einen DOC-Anstieg in den ersten 20 Stunden. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich um Messungenauigkeiten handelt.

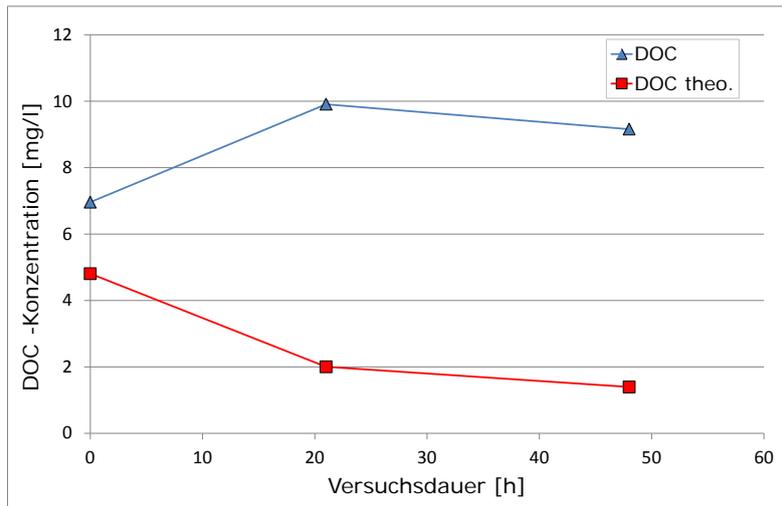


Abbildung 21: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; GK)

Im Laufe der elektrochemischen Behandlung zeigte die Lösung zum einen eine immer stärkere werdende braun / gelbe Färbung und zum anderen kleine schwarze Partikel. Die Verfärbung ist auf die Korrosion der Kroko-Klemmen zurückzuführen, die zwischenzeitlich mit der Lösung in Kontakt kamen. Die Partikel stammen von der Anode, bei der es bedingt durch die elektrochemische Beanspruchung zu Abnutzungserscheinungen kam.

4.1.5 Einfluss des Elektrodenmaterials (DFI)

In der technischen Zelle soll eine BDD-Elektrode zum vollständigen Abbau der Substanzen eingesetzt werden. Der Unterschied zwischen BDD- und anderen Elektroden, und daraus resultierend die Notwendigkeit einer BDD-Elektrode, wird im Folgenden an Carbamazepin und Amidotrizoesäure untersucht.

4.1.5.1 Abbau von Carbamazepin an BDD und Glaskohlenstoff

Carbamazepin-Lösung wurde wie in vorherigen Versuchen in einer Küvettenzelle polarisiert. Als Elektroden wurden BDD-, GC- und Ti-Pt-Elektroden mit je ca. 2cm² verwendet. Der Abbau erfolgte galvanostatisch bei 2mA/cm² und wurde spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 22 sind die Abbaugeschwindigkeiten von Carbamazepin an verschiedenen Elektroden dargestellt. Als Maß für die Carbamazepin-Konzentration dient die Extinktion der charakteristischen UV/Vis-Bande bei 285nm.

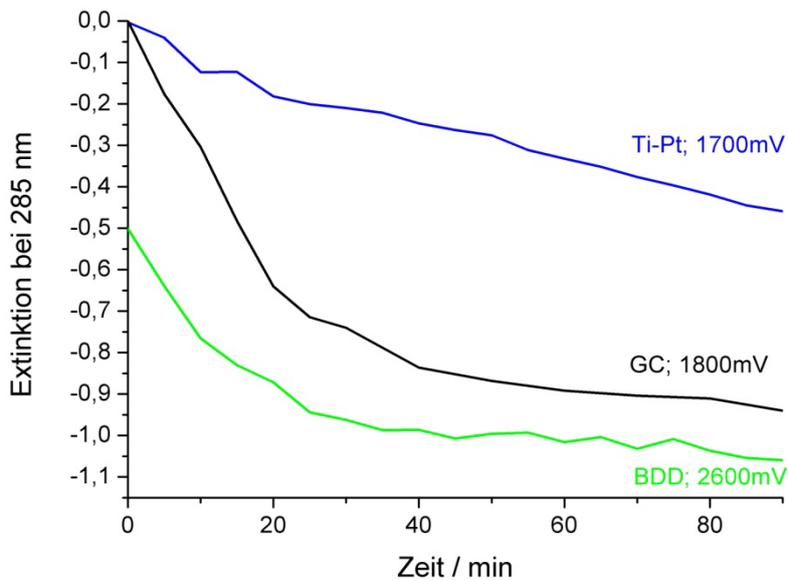


Abbildung 22: Abbaurate von Carbamazepin bei galvanostatischer Polarisation mit $+2\text{mA}/\text{cm}^2$ an verschiedenen Elektroden (BDD: grün, GC: schwarz, Ti-Pt: blau).

Wie in der Grafik zu erkennen ist, wird Carbamazepin an Ti-Pt am langsamsten und in 90 min nicht vollständig abgebaut, wohingegen an BDD schon nach 40 min ein vollständiger Abbau erreicht wurde. Allerdings muss beim Vergleichen der Elektrodenmaterialien auch das unterschiedliche Potential berücksichtigt werden, dass sich bei der galvanostatischen Polarisation einstellt. Das Potential fließt nach Gleichung (2) ebenso wie die Ladung in die elektrische Arbeit ein. Folglich wird für den Abbau der Substanzen an unterschiedlichen Elektroden auch unterschiedlich viel elektrische Arbeit verrichtet.

$$W = Q * U \quad (2)$$

W = Elektrische Arbeit, Q = Ladung, U = Potential

In Abbildung 23 ist der Abbau von Carbamazepin an Glaskohlenstoff (schwarz) und BDD (grün) bezogen auf die elektrische Arbeit dargestellt.

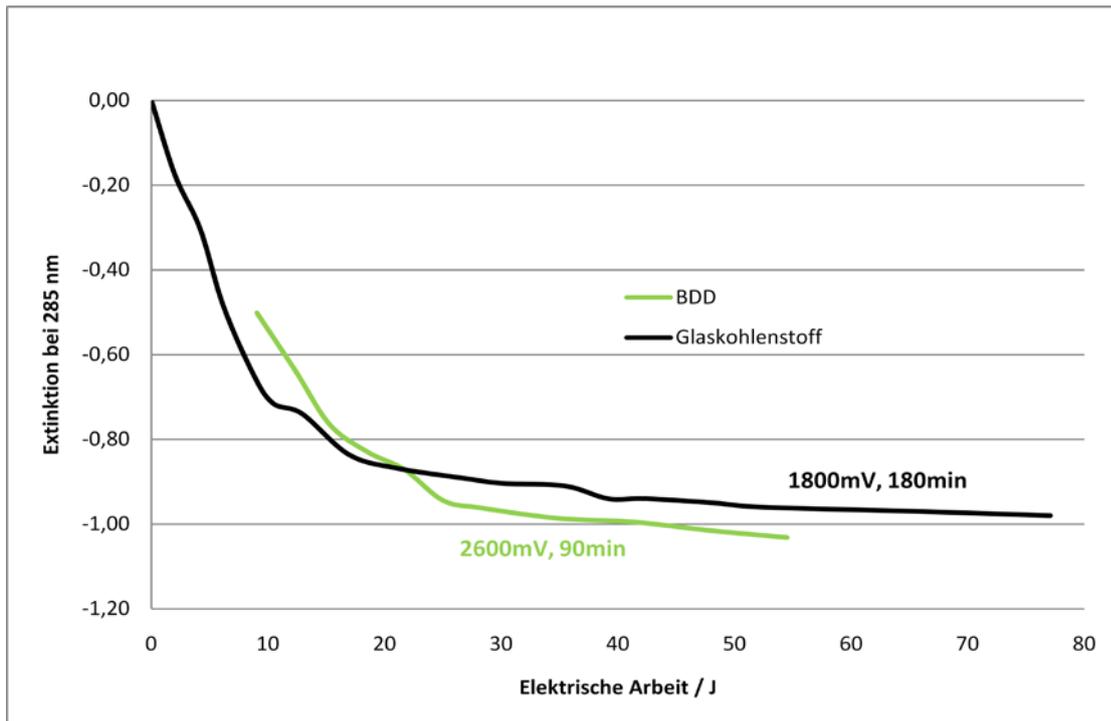


Abbildung 23: Abnahme von Carbamazepin bei galvanostatischer Polarisation mit 2 mA/cm² bezogen auf die verrichtete elektrische Arbeit.

Hierbei wird deutlich, dass das Elektrodenmaterial (GC und BDD) im Fall von Carbamazepin keine Rolle beim Abbau spielt. Lediglich die Abbaugeschwindigkeit wird durch den Einsatz von BDD erhöht.

4.1.5.2 Abbau von Amidotrizoesäure an BDD und Glaskohlenstoff

Die Abbauleistung von BDD wurde zusätzlich an der schwer abbaubaren Substanz Amidotrizoesäure untersucht. Die Versuche wurden genauso wie die Versuche mit Carbamazepin in einer Küvettenzelle bei 2mA/cm² durchgeführt. In Abbildungen 24 und 25 ist der Abbau von Amidotrizoesäure (Extinktion bei 245nm) in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 24) und von der elektrischen Arbeit (Abb. 25) dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Abbau an BDD signifikant schneller und effizienter abläuft.

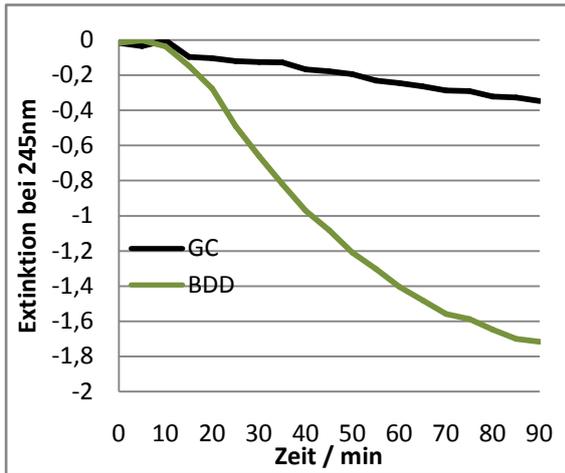


Abbildung 24: Abnahme von Amidotrizoesäure bei galvanostatischer Polarisation mit $2\text{mA}/\text{cm}^2$ bezogen auf die **Zeit**.

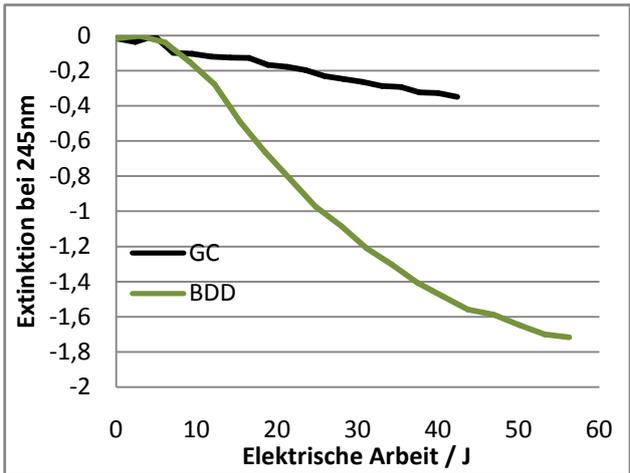


Abbildung 25: Abnahme von Amidotrizoesäure bei galvanostatischer Polarisation mit $2\text{mA}/\text{cm}^2$ bezogen auf **die elektrische Arbeit**.

HPLC-Analysen der Lösungen nach der Polarisation zeigen, dass bei Polarisation an BDD weniger detektierbare Produkte entstehen (Abbildung 26), als an GC (Abbildung 27).

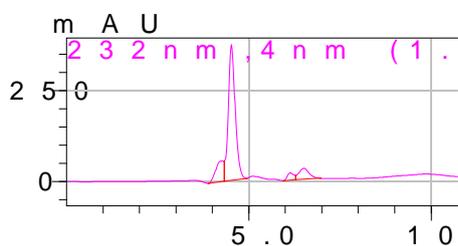


Abbildung 26.: HPLC-Peaks nach Abbau von Amidotrizoesäure an BDD

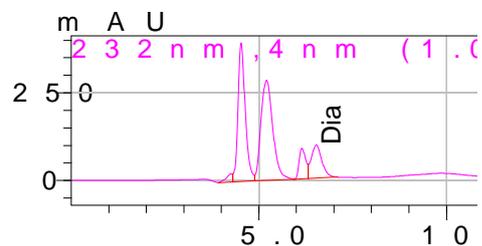


Abbildung 27: HPLC-Peaks nach Abbau von Amidotrizoesäure an GC.

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass der Einsatz von BDD-Elektroden für den Abbau stabiler Verbindungen unverzichtbar ist.

Die HPLC-Ergebnisse weisen darauf hin, dass komplizierte Abbau-Mechanismen bei Amidotrizoesäure stattfinden. Die Untersuchungen dieser Mechanismen werden ausführlich in Kapitel 4.7 beschrieben.

4.1.6 Elektrochemische Umsetzung mittels BDD-Elektroden (TZW)

Die eingesetzten Verfahren und die Versuchsbedingungen dieser am TZW durchgeführten Versuche sind in den Abschnitten 3.1.3 und 3.2.1 beschrieben.

4.1.6.1 Elektrochemische Carbamazepin-Umsetzung

In der Abbildung 28 ist der Konzentrationsverlauf von CBZ im elektrochemischen Abbauversuch mit BDD-Elektroden dargestellt (Versuch Nr. 9; Tabelle 5).

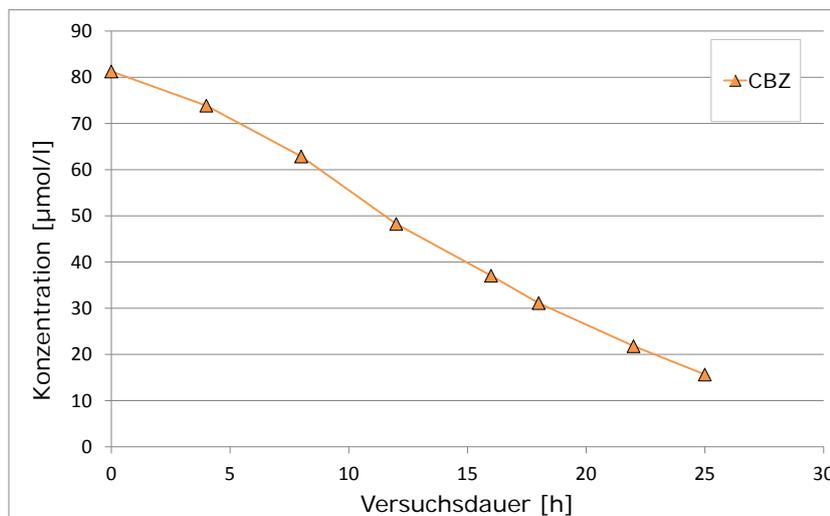


Abbildung 28: Konzentrationsverlauf von CBZ beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch (hohe LF; BDD)

Der Versuch wurde mit einer hohen Leitfähigkeit durchgeführt ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 = 16 \text{ mS/cm}$) und die Klemmspannung betrug im Schnitt 4-5 Volt. Bei 80 µmol/l ($19,2 \text{ mg/l}$) Startkonzentration konnte bei CBZ eine fast lineare Umsetzung von 81 % auf $15,7 \text{ µmol/l}$ nach 25 Stunden beobachtet werden. Betrachtet man ab einer Versuchsdauer von 18 Stunden den Konzentrationsverlauf bis zum Versuchsende ($31,1 \text{ µmol/l} \rightarrow 15,7 \text{ µmol/l}$) so wird deutlich, dass die Abbaueffizienz durch den Einsatz von BDD-Elektroden im Vergleich zu GK-Elektroden größer ist. Der Einzelsubstanzversuch von CBZ mit GK-Elektroden benötigte bei einer Startkonzentration von 33 µmol/l ca. 22 Stunden für einen 50 %-igen CBZ-Umsatz. Für den gleichen Umsatz benötigte die BDD-Elektrode lediglich ca. ein Drittel der Zeit (7 Stunden). Auf Grund des großen Potentialfensters bzw. der hohen Überspannung von BDD-Elektroden ist im Vergleich zu GK-Elektroden vermutlich die größere Menge an gebildeten Hydroxylradikalen an der Anode (direkte Oxidation / anodische Oxidation) für eine größere Effizienz bei der Umwandlung von CBZ verantwortlich. Interessanterweise stieg während der ganzen Versuchsdauer der pH-Wert von 5,3 auf den Wert 6,5 an. Ein pH-

Anstieg bei den Versuchen, in denen die GK-Elektrode zum Einsatz kam, wurde nicht beobachtet. Die pH-Erhöhung könnte womöglich als Folge der Bildung von Hydroxyl-Ionen durch die höhere Wasserstoffentwicklung an der BDD-Kathode erklärt werden. Bei der Bildung von Metaboliten kann gesagt werden, dass sowohl beim Versuch mit den GK-Elektroden, als auch beim Versuch mit den BDD-Elektroden, die gleichen Reaktionsprodukte detektiert wurden. Der erste Peak wurde nach einer Retentionszeit von 12,2 Minuten beobachtet. Es folgte Peak 2 bei 12,7 Minuten Retentionszeit und CBZ nach 15,2 Minuten Retentionszeit.

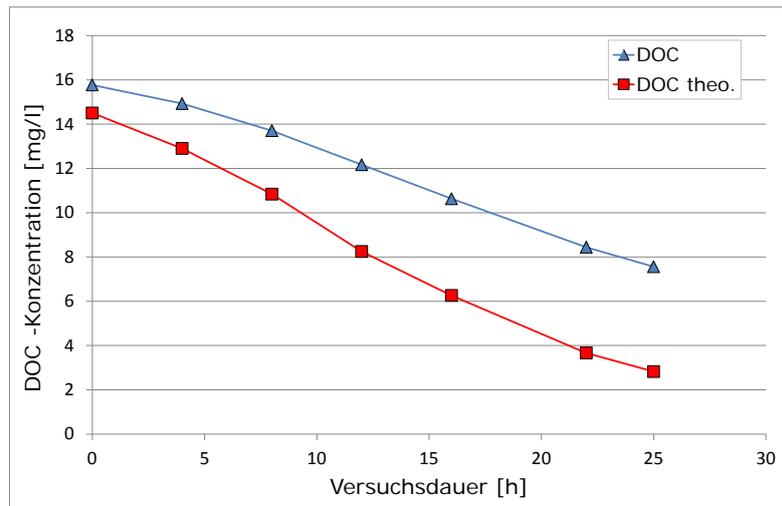


Abbildung 29: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch mit CBZ (hohe LF; BDD)

Der DOC-Verlauf während der Elektrolyse von CBZ zeigt in 29 eine Mineralisation von ca. 50 %. Die immer größer werdende Diskrepanz zwischen dem theoretischen und tatsächlichen DOC im Verlauf der Behandlungszeit ist auf die Bildung der oben erwähnten Metabolite zurückzuführen.

4.1.6.2 Elektrochemische Diclofenac-Umsetzung

Die Umsetzung von DCF im elektrochemischen Abbauersuch mit dem Einsatz von BDD-Elektroden unter Berücksichtigung einer pH-Regulierung mittels Natriumhydroxid (NaOH) ist in der Abbildung 30 dargestellt ((Versuch Nr. 10; Tabelle 5)).

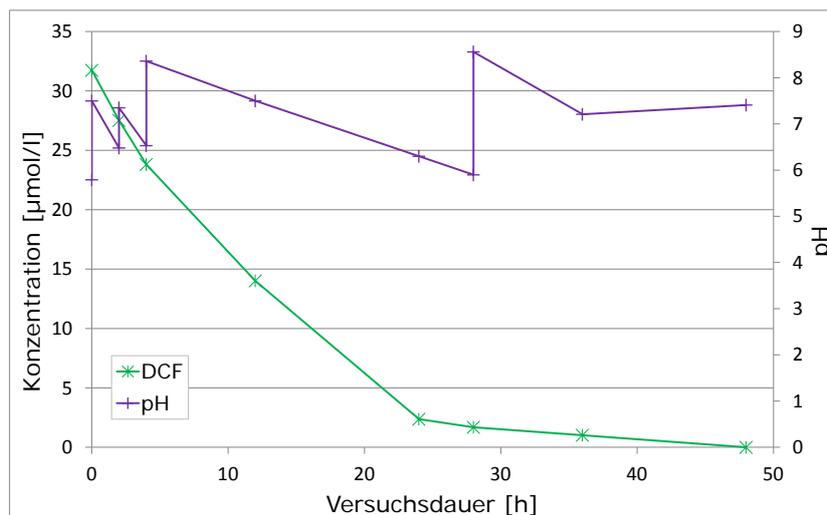


Abbildung 30: Konzentrations- und pH-Verlauf von DCF beim elektrochemischen Einzelsubstanzversuch (niedrige LF; BDD)

Zunächst ist in Bezug auf die pH-Regulierung anzumerken, dass vor Beginn der elektrochemischen Behandlung der pH-Wert der Versuchslösung von 5,8 auf 7,5 eingestellt wurde. In den ersten vier Stunden Versuchsdauer und bei $t = 28$ Stunden erfolgte die pH-Regulierung. Insgesamt betrachtet fiel der pH-Wert nie unter den Wert 5,9 und somit war keine DCF-Ausfällung (pH-Wert < 5) gegeben.

Bei einer konstanten Stromstärke von 25 mA und einer durchschnittlichen Klemmspannung von 15 Volt (niedrige Leitfähigkeit) kam es zu einer exponentiellen DCF-Umsetzung innerhalb von 48 Stunden ($< BG$). Der stärkste Rückgang (94 %) wurde in den ersten 24 Stunden beobachtet, bei dem die DCF-Stoffmengenkonzentration von 32 µmol/l (9,4 mg/l) auf 2 µmol/l (0,7 mg/l) fiel.

Die DOC-Messung im Rahmen der elektrochemischen Behandlung von DCF mit BDD-Elektroden fand ebenfalls statt. Jedoch ergaben die Messungen keine plausiblen Ergebnisse. Da die DOC-Proben vor der Analyse mit halb-konzentrierter Salzsäure angesäuert werden müssen (Vergleich Abschnitt 3.1.3.3), führte der daraus resultierende saure pH-Wert zu einer Ausfällung von DCF und somit konnte die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in den Proben nicht richtig erfolgen.

In diesem Versuch mit DCF wurden durch die HPLC-Analyse zwei Peaks (RT 21,3 Min., RT 22,3 Min.) gefunden, die auf mögliche Metabolite hinweisen.

4.1.6.3 Elektrochemische Amidotrizoesäure-Umsetzung

Die ATS-Umsetzung durch den Einsatz von BDD-Elektroden in synthetischer Lösung wurde anhand von drei Versuchen untersucht (Abbildung 31) (Versuch Nr. 11-13; Tabelle 5). Alle drei Versuche wurden mit einer niedrigen Leitfähigkeit durchgeführt

(5 mM Na₂SO₄ = 1,3 mS/cm). Die ersten beiden Versuchslösungen (ATS_1; ATS_2) wurden jeweils mit einer hohen Stoffmengenkonzentration angesetzt (ca. 80 µmol/l = 50 mg/l), die dritte Lösung (ATS_3) enthielt ein Viertel der hohen Konzentration (ca. 20 µmol/l = 12,5 mg/l). Durch die unterschiedlichen Konzentrationsansätze wurde die Abbaueffizienz verglichen. Außerdem wurde auf eine mögliche Iodid-Bildung in der Lösung durch die Abspaltung von Iod aus dem ATS-Molekül, der Verlauf des gelösten Kohlenstoffs und die Veränderung der Toxizität während der Elektrolyse hin untersucht.

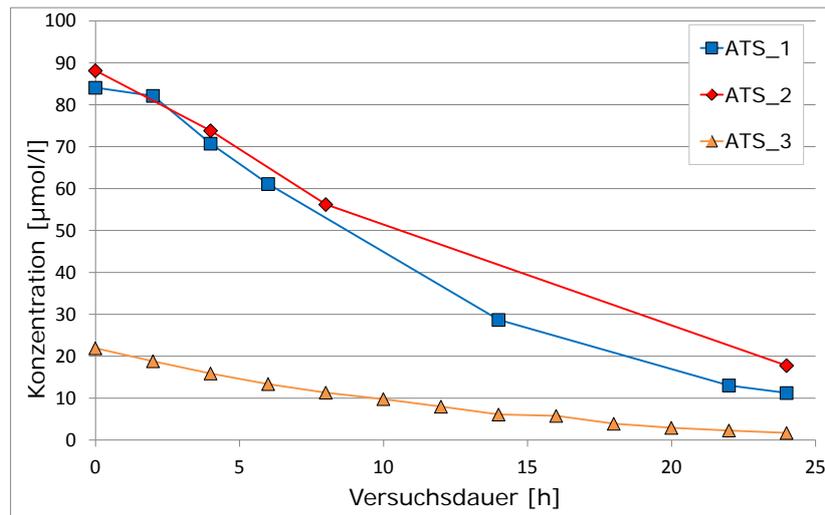


Abbildung 31: Konzentrationsverläufe von ATS bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen (niedrige LF; BDD).

Der Konzentrationsverlauf von ATS in den ersten zwei Versuchen mit einer hohen Stoffmengenkonzentration war annähernd identisch. Nach 24 Stunden konnte ein Konzentrationsrückgang von 87 % (ATS_1) bzw. 85 % (ATS_2) beobachtet werden. Ebenfalls eine hohe Umsetzungsrate von ca. 92 % ergab der dritte Versuch (ATS_3) nach 24 Stunden. Die Klemmspannungen während den drei Versuchen beliefen sich auf ca. 16 (ATS_1 und ATS_2) bzw. 18,5 Volt (ATS_3). Der pH-Wert zu Beginn der ersten zwei Versuche lag im leicht sauren Milieu bei 4 bzw. 4,5 und fiel im Verlauf der Elektrolyse auf 3,5 bzw. 4. Der dritte Ansatz mit einer niedrigen Konzentration ergab zu Versuchsbeginn den Wert 5,2 und stieg nach 24 Stunden auf 7,2. Warum es hier zu einem pH-Anstieg kam, kann anhand der Untersuchungsergebnisse nicht erklärt werden.

Vergleicht man die Umsetzungseffizienz mit dem Versuch, bei denen die GK-Elektroden zum Einsatz kamen (niedrige Leitfähigkeit), so wird deutlich, dass eine höhere Effizienz bei Verwendung von BDD-Elektroden für das Röntgenkontrastmittel gegeben ist. Vermutlich kommt es hier, wie beim Abbauexperiment von CBZ mittels BDD-Elektroden, zu einer stärkeren Bildung von Hydroxylradikalen (direkte Oxidation / anodische Oxidation) und von Oxidantien (z.B. Ozon) (indirekte Oxidation) an der BDD-Anode.

Der DOC-Abbau (Abbildung 32) wies bei allen drei Versuchen einen ähnlichen Verlauf auf. Bei den ersten zwei Versuchsreihen (hohe Startkonzentration) ergaben die DOC-Messungen nach 24 Stunden einen Rückgang von 43 % bzw. 52 %. Der Ansatz mit der niedrigen Startkonzentration ergab einen Rückgang von 39 %. Der DOC-Wert beim vierten Messpunkt ist wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen.

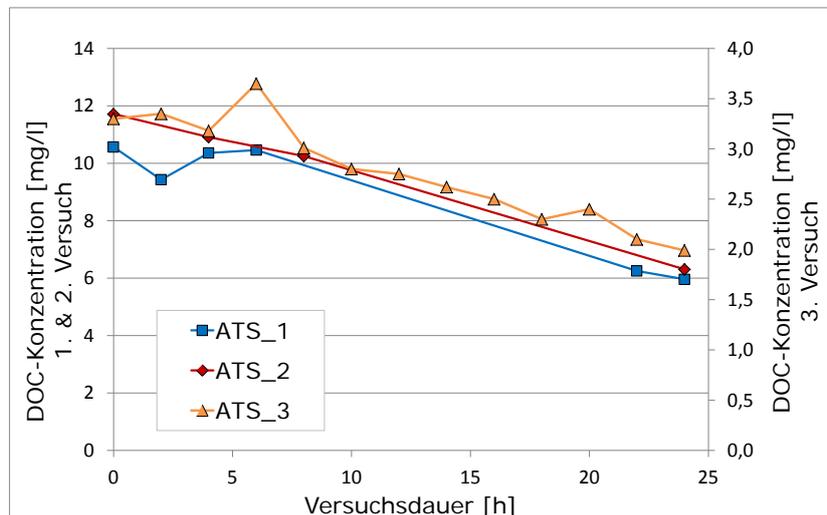


Abbildung 32: Verlauf der gemessenen DOC-Gehalte bei den elektrochemischen Einzelsubstanzversuchen mit ATS (niedrige LF; BDD)

Der 40 bis 50 %-ige DOC-Rückgang und die somit nicht vollständige Mineralisierung der ATS-Substanz ist höchstwahrscheinlich auf die Entstehung der zwei bereits im Einzelsubstanzversuch mit GK-Elektroden beobachteten Metaboliten zurückzuführen. Diese Metabolite konnten auch mit BDD-Elektroden beobachtet werden.

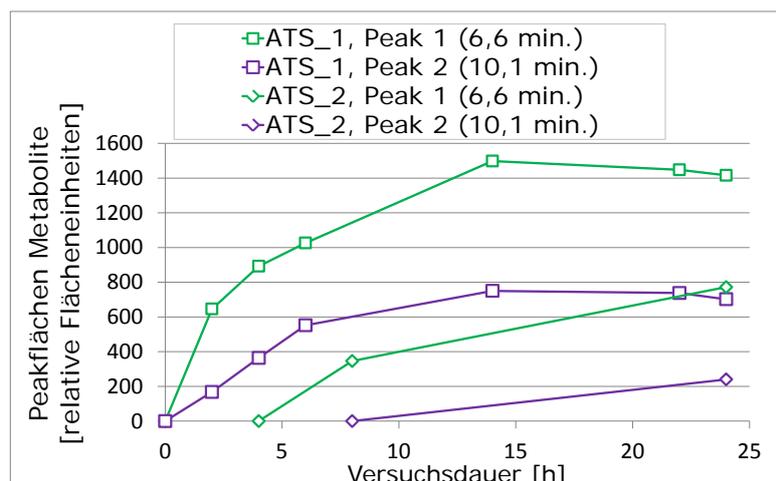


Abbildung 33: Metabolitenbildung während der elektrochemischen Einzelsubstanzversuche mit ATS_1 und ATS_2 (niedrige LF; BDD)

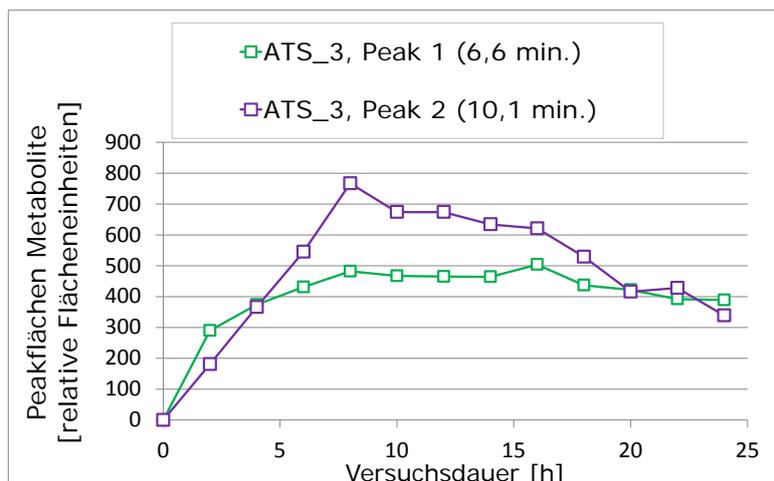


Abbildung 34: Metabolitenbildung während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches mit ATS_3 (niedrige LF; BDD).

Obwohl der erste und zweite Versuch in ihren Versuchskonstellationen fast identisch waren, zeigt der Vergleich der jeweiligen Reaktionsprodukte in Abbildung 33 zum einen einen Unterschied bei der zeitlichen Entstehung der jeweiligen Metabolite und zum anderen einen Unterschied bei der Größenordnung der Peakflächen. Interessanterweise ist der Metabolit bei RT 6,6 Min. bei den ersten zwei Versuchen (ATS_1 + ATS_2) größer, als der zweite Metabolit bei RT 10,1 Min. Auf der anderen Seite zeigte der dritte Versuch mit einer niedrigen Startkonzentration den umgekehrten Fall (Abbildung 34). Eine mögliche Erklärung ist anhand der vorhandenen Daten nicht möglich. Das Auftreten der gleichen Peaks in allen Versuchen zeigt, dass es sich sehr wahrscheinlich um Metabolite von ATS handelt.

Die Freisetzung der in den ATS-Molekülen gebundenen Iod-Atome wurde anhand der Versuche ATS_1 und ATS_2 ebenfalls untersucht. Die jeweilige ATS-Umsetzung während der Versuche wurde auf 100 % gesetzt. In der Abbildung 35 sind für ATS_1 die Entstehung von Iodid (I⁻) und der theoretische Iodidgehalt prozentual dargestellt.

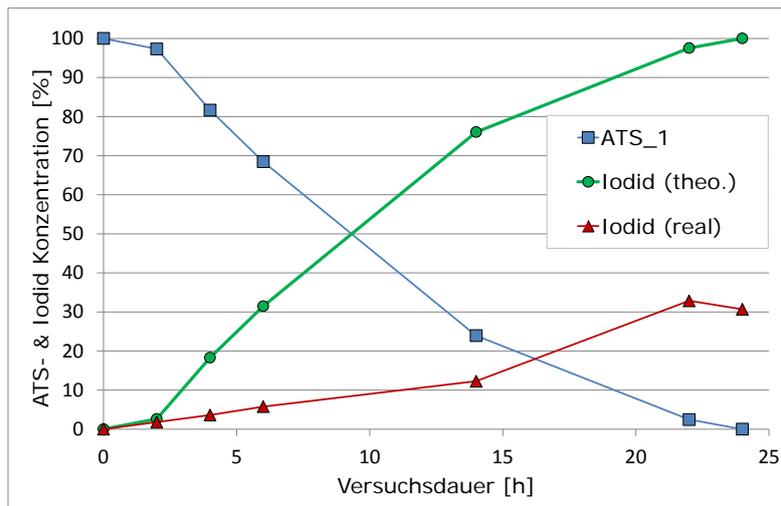


Abbildung 35: Bilanzierung der tatsächlichen und berechneten Iodid-Freisetzung aus dem ATS-Molekül während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches von ATS_1 (niedrige LF; BDD).

Der erste Versuch (ATS_1) ergab bei einer ATS-Umsetzung von 44,7 mg/l (= 72,8 $\mu\text{mol/l}$ = 100 %) nach 24 Stunden eine Iodid-Konzentration von 8,5 mg/l (= 30 %). Theoretisch hätten bei einer vollständigen Freisetzung aller im ATS-Molekül gebundenen Iod-Atome 27,7 mg/l (= 100 %) Iodid entstehen können. Der große Unterschied zwischen theoretischer und tatsächlicher Iodidmenge kann dadurch erklärt werden, dass während des Experimentes höchst wahrscheinlich Iod-haltige Metaboliten gebildet wurden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass neben Iodid auch Iodat (IO_3^-) entstanden ist. Iodat wurde allerdings bei dem ersten Versuch (ATS_1) nicht untersucht.

Auf Grundlage der Ergebnisse des ersten Versuchs zum elektrochemischen Abbau von ATS wurde beim zweiten Versuch (ATS_2) neben der Iodid-Analyse die Iodat-Bildung mit berücksichtigt (Abbildung 3636). Nach 24 Stunden Versuchsdauer lag die Iodid-Konzentration bei 5,2 mg/l (= 20,4 % des theoretischen Iodid-Gehaltes) und die Iodat-Konzentration bei 23 mg/l. Anhand der molaren Masse von Iod (= 127 mg/mol) und O (= 16 mg/mol) lässt sich der Anteil an Iod-Atomen im Iodat berechnen (ca. 72,5 % der Iodat-Konzentration). Somit ergaben 23 mg/l Iodat 16,7 mg/l in Iodat gebundene Iod-Atome. Bei Addition der gemessenen und der im Iodat gebundenen Menge an Iod-Atomen liegt die nachgewiesene Freisetzung der im ATS-Molekül gebundenen Iod-Atome bei ca. 82 % (Summe Iodid + Iod im IO_3^- = 21,9 mg/l \leftrightarrow 26,8 mg/l = Iod in ATS gebunden (theoretisch)).

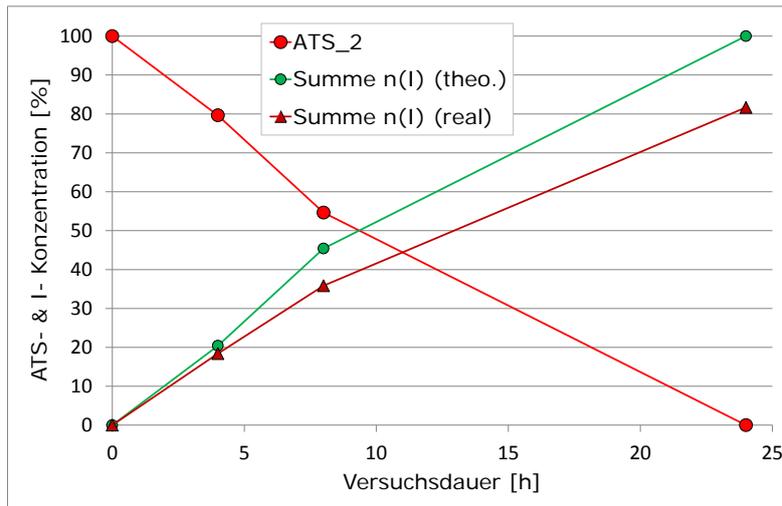


Abbildung 36: : Bilanzierung der tatsächlichen und berechneten I-Freisetzung aus dem ATS-Molekül während des elektrochemischen Einzelsubstanzversuches von ATS_2 (niedrige LF; BDD).

Zusätzlich zu der Iodid- und Iodat-Analyse wurde eine Iodprobe mittels einer Stärkelösung zum Nachweis von Iod (I_2) angewendet. Beim Vorhandensein von I_2 erhält die Probe eine blauviolette bis schwarze Färbung. Eine solche Färbung konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Insgesamt wurden somit 82 % der in den umgesetzten ATS-Molekülen gebundenen Iod-Atome wieder gefunden. Die restlichen 18 % lagen womöglich in den entstandenen ATS-Metaboliten vor.

4.1.6.4 Elektrochemische Amidotrizoesäure-Umsetzung mit bipolarer Membran

Durch die räumliche Aufteilung der Versuchszelle mit zwei bipolaren Membranen konnten mögliche Oxidations- und Reduktionsprozesse und deren Auswirkungen auf die ATS-Konzentration beobachtet werden. Der Konzentrationsverlauf von ATS in den einzelnen Kammern (Anodische, Mittlere und Kathodische Kammer) ist in der Abbildung 37 (Versuch Nr. 14; Tabelle 5) dargestellt.

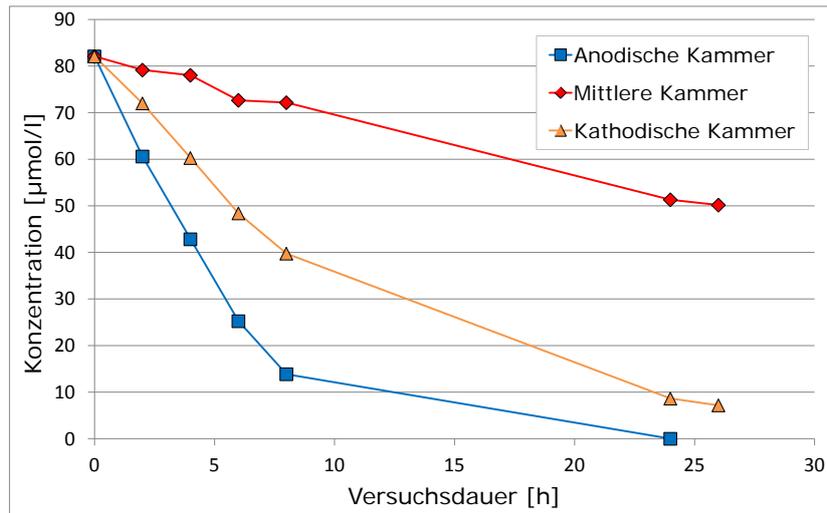


Abbildung 37: : Konzentrationsverläufe von ATS in den jeweiligen Kammern während des elektrochemischen Abbauersuchs und dem Einsatz der bipolaren Membran (niedrige LF; BDD)

Die stärkste und schnellste ATS-Umsetzung fand in der anodischen Kammer statt. Während der elektrochemischen Behandlung fiel in 24 Stunden die ATS-Konzentration exponentiell unter die Bestimmungsgrenze. In der kathodischen Kammer konnte innerhalb von 26 Stunden ein exponentieller ATS-Rückgang von 92 % beobachtet werden. In der mittleren Kammer waren nach 26 Stunden 39 % des Arzneimittels umgesetzt. Bei der Betrachtung des DOC-Verlaufes in den jeweiligen Kammern (Abbildung 38) wird ersichtlich, dass zu Beginn der elektrochemischen Behandlung der DOC ansteigt.

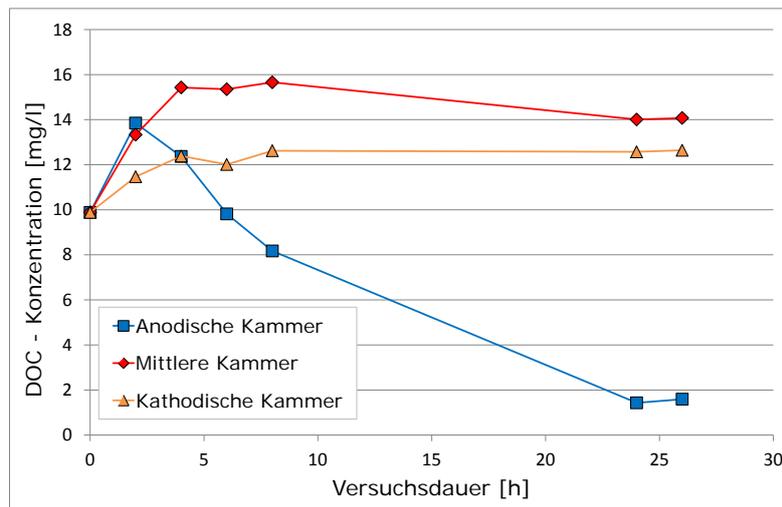


Abbildung 38: Verlauf der gemessenen DOC-Gehalte in den jeweiligen Kammern während des elektrochemischen Abbauersuches von ATS und dem Einsatz der bipolaren Membran (niedrige LF; BDD)

Dabei verbuchte die DOC-Konzentration in der anodischen Kammer in den ersten 2 Stunden einen Anstieg von 10 mg/l auf 14 mg/l. Danach folgte ein kontinuierlicher Rückgang bis zur

24. Stunde Versuchsdauer auf 1,4 mg/l (= 90 %). In der kathodischen Kammer stieg der DOC in den ersten 4 Stunden Behandlungszeit zunächst um 2,4 mg/l auf 12,4 mg/l an und blieb während der restlichen Zeit auf diesem Niveau. Die mittlere Kammer verzeichnete den höchsten Anstieg. In den ersten 4 Stunden kam es zu einem DOC-Anstieg von 5,4 mg/l auf 15,4 mg/l. Ab 8 Stunden bis zum Schluss der Behandlung fiel der DOC auf 14 mg/l. Im Falle der Metabolitenbildung konnte in der anodischen Kammer die Entstehung eines Peaks (RT 10,1 Min.) während den ersten 8 Stunden Versuchsdauer beobachtet werden. Im weiteren Verlauf des Versuches verschwand jedoch dieser Peak. In der mittleren Kammer wurden keine Metabolite gefunden. In der kathodischen Kammer wurden während der kompletten Versuchsdauer zwei Peaks gefunden, die auch bei den anderen ATS-Versuchen als mögliche Metabolite detektiert wurden (RT 6,6 und 10,1 Min.). Dabei erfolgte ein kontinuierlicher Peakflächenanstieg während des Versuches bis zum Schluss.

Die stärkste Arzneimittelumsetzung erfolgte somit in der anodischen Kammer. Auf Grund der direkten und indirekten Reaktionsmechanismen durch die Anode wurde im diesem Segment ATS und der gebildete Metabolit nahezu vollständig mineralisiert. Der abschließende DOC-Gehalt von 1,4 mg/l in der anodischen Kammer ist womöglich auf die Undichtigkeit der Zwischenwände zurückzuführen und der dadurch erzeugten Vermischung der Lösungen. Dies würde auch den Konzentrationsrückgang von ATS und des DOC-Wertes in der mittleren Kammer erklären, da man in diesem Bereich konstante Werte erwartet hätte. Weiterhin fällt auf, dass die ATS-Umsetzung und der DOC-Rückgang in der Anodenkammer stärker sind, als in der ungeteilten Zelle bei den Versuchen ATS_1 und ATS_2 (Vergleich Abschnitt 4.1.6.3). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei geteilter Zelle das Volumen der Kammern entsprechend kleiner ist. Dadurch kommt es bei gleicher Menge elektrochemisch erzeugter Oxidantien (Hydroxylradikale, Ozon, usw.) zu einem höheren Stoffumsatz.

Wie anhand der DOC-Werte zu sehen ist, kam es in der kathodischen Kammer trotz des 92 %igen ATS-Rückganges zu keiner vollständigen Mineralisation. Hier kommt es zur Bildung von Metaboliten (RT 6,6 und 10,1 Min.). Zusätzlich wurde in der kathodischen Kammer nach 26 Stunden Versuchsdauer eine Iodid-Konzentration von 14,5 mg/l gemessen. Somit kommt es neben der Spaltung des ATS-Moleküls in andere organische Verbindungen auch zu einer Freisetzung von Iodid. Die Iodat-Bestimmung fand in dieser Phase der Arbeit noch nicht statt. In den restlichen zwei Kammern wurde kein Iodid vorgefunden. Wie groß das Verhältnis an freigesetzten Iod-Atomen bzw. an gebildeten Iodat-Molekülen und der Anteil an Iod-haltigen organischen ATS-Bruchstücken bei diesem Versuch ist, muss zusätzlich untersucht werden.

4.1.6.5 Elektrochemische Umsetzung einer Pharmakamischung in synthetischem Medium

In der Abbildung 39 ist der Konzentrationsverlauf aller fünf Arzneimittel im elektrochemischen Versuch mit einer niedrigen Leitfähigkeit dargestellt (Versuch Nr. 16; Tabelle 5). Die Stoffmengenkonzentration zu Beginn des Versuches war auf 25 $\mu\text{mol/l}$ festgelegt worden, jedoch gab es auch bei diesem Mix-Versuch Probleme mit der Löslichkeit der Substanzen, so dass es erneut zu einer leichten Streuung der Startkonzentrationen kam. Bei diesem Versuch fand eine pH-Regulierung mit NaOH zur Beibehaltung eines neutralen Milieus statt.

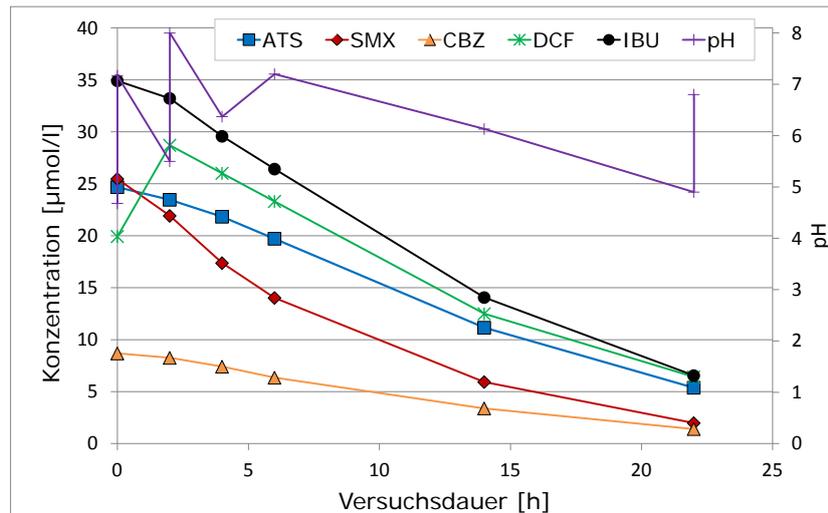


Abbildung 39: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; BDD) und pH-Verlauf.

Trotz der teilweise unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen ist ein deutlicher Trend hin zu einem gleichmäßigen elektrochemischen Abbau der fünf Substanzen bei einer durchschnittlichen Klemmspannung von 16 Volt zu sehen. Den stärksten exponentiellen Rückgang hatte SMX mit 92 % zu verzeichnen. Es folgte CBZ mit 84 %, IBU (81 %), ATS (78 %) und DCF (68 %). Beim Vergleich mit dem Versuch Nr. 7 (Mix-Versuch, GK-Elektrode, kleine Leitfähigkeit) zeigt sich, dass der Einsatz der BDD-Elektroden eine schnellere und effizientere Umsetzung der Pharmazeutika aufweist. Bei Betrachtung des DOC-Verlaufs (Abbildung 40) während des Experiments ist ein DOC-Rückgang von 51 % zu sehen. Dies bestätigt die größere Effizienz der BDD-Elektroden im Vergleich zu den GK-Elektroden (17 % DOC-Rückgang –Abbildung 19).

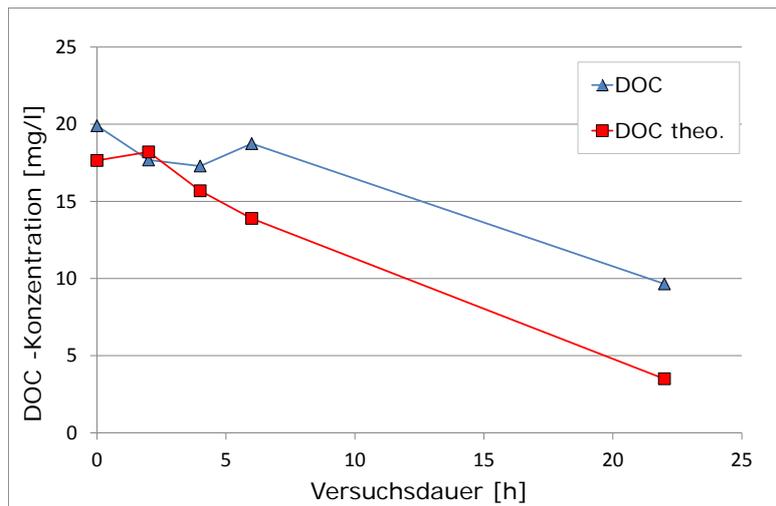


Abbildung 40: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (niedrige LF; BDD).

Der leichte Anstieg der DOC-Konzentration zwischen den dritten und vierten Messpunkten ist vermutlich auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen. Beim theoretischen DOC ist zu Beginn ein leichter Anstieg zu sehen, welcher die Konzentrationszunahme von DCF wiedergibt. Obwohl eine pH-Regulierung vor der elektrochemischen Behandlung von 4,7 auf 7,2 stattfand, erfolgte bei der ersten Konzentrationsmessung ein Minderbefund von DCF mit einer anschließenden Konzentrationserhöhung. Da nach der pH-Regulierung die Probenahme durchgeführt wurde, war der zeitliche Abstand möglicherweise nicht ausreichend genug, um den ausgefallenen DCF-Anteil wieder vollständig in Lösung zu bringen. Der Unterschied zwischen dem tatsächlichen und theoretischen DOC ist auf die entstandenen Metabolite zurückzuführen.

Ergänzend wurde auch mit den BDD-Elektroden ein Mix-Versuch mit einer hohen Leitfähigkeit durchgeführt (Abbildung 41) (Versuch Nr. 17; Tabelle 5). Bei diesem Versuch fand ebenfalls eine pH-Regulierung mit NaOH zur Beibehaltung eines neutralen Milieus statt. Mit einer erzeugten Klemmspannung von 4 Volt konnte bei allen fünf Substanzen ein exponentieller Rückgang beobachtet werden. Innerhalb der ersten 22 Stunden wurde bei DCF ein Rückgang von 97 % verzeichnet. Es folgte IBU (96 %), SMX (93 %) und schließlich ATS (70 %). Nach 28 Stunden fiel die Konzentration von SMX und CBZ unter die Bestimmungsgrenze. Zehn Stunden später konnten die Schmerzmittel DCF und IBU nicht mehr nachgewiesen werden. Einzig ATS blieb auch nach 45 Stunden knapp über der Bestimmungsgrenze mit einem Rückgang von 96 %.

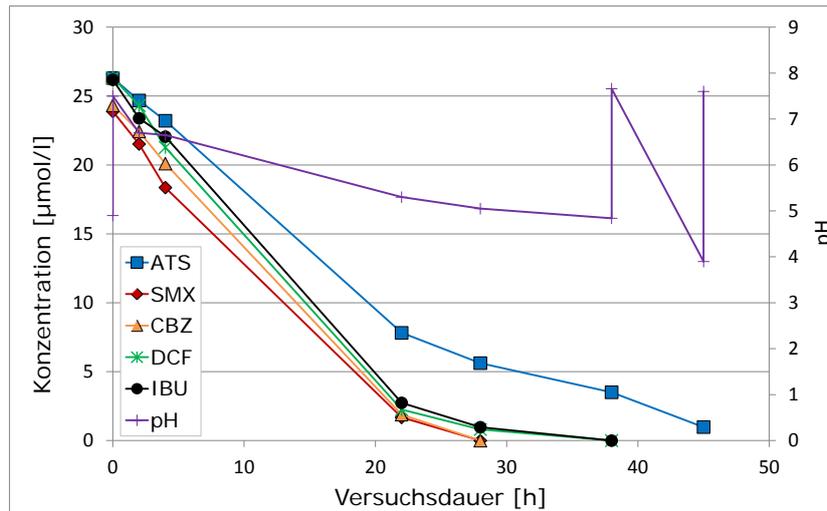


Abbildung 41: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; BDD) und pH-Verlauf.

Der Vergleich mit dem Mix-Versuch (Nr. 16, Abbildung 39) zeigt eine erhöhte Effektivität in der Umsetzung von DCF und IBU, welche vermutlich auf den höheren Salzgehalt in der Lösung zurückzuführen ist. Bei CBZ ist eine Gegenüberstellung auf Grund der geringen Stoffmenge zu Beginn des vorherigen Versuches (9 μmol und 84 % Rückgang) nicht möglich. Die Arzneimittel ATS und SMX ergaben eine ähnliche Umsetzungseffizienz wie im Mix-Versuch mit einer kleinen Leitfähigkeit.

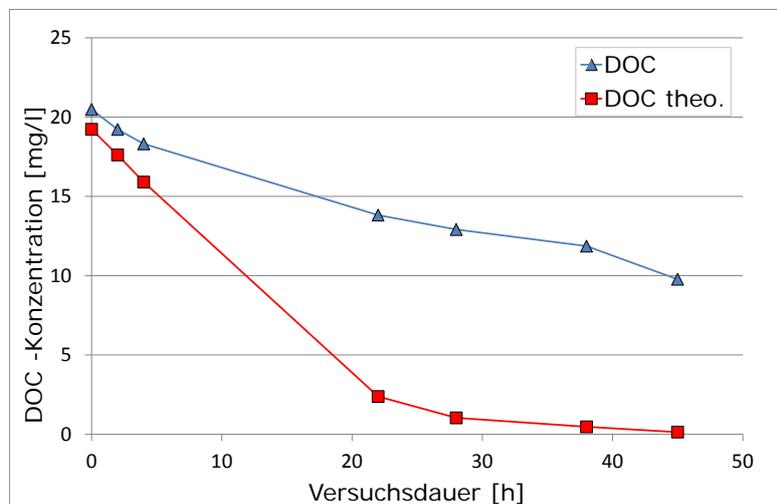


Abbildung 42: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch (hohe LF; BDD).

Der DOC-Verlauf während des Experiments wies einen Rückgang von 20,5 mg/l auf 9,8 mg/l (52 %) und ist somit identisch dem vorherigen Versuch (kleine Leitfähigkeit).

4.1.6.6 Elektrochemische Umsetzung einer Pharmakamischung in Kläranlagenablauf

Beim diesem Versuch wurde reales Abwasser (Kläranlagen-Ablauf) als Versuchslösung eingesetzt und dieses mit den fünf Leitsubstanzen aufdotiert (Abbildung 43) (Versuch Nr. 18; Tabelle 5). Das Ziel bei diesem Versuch war es, zu prüfen, wie der elektrochemische Abbau durch den Einsatz von realem Abwasser und der Aufdotierung verläuft und inwiefern sich die erzeugten Metabolite anschließend im biologischen Abbauversuch umsetzen lassen. Um möglichst große Mengen der Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde eine hohe Startkonzentration gewählt (50 $\mu\text{mol/l}$).

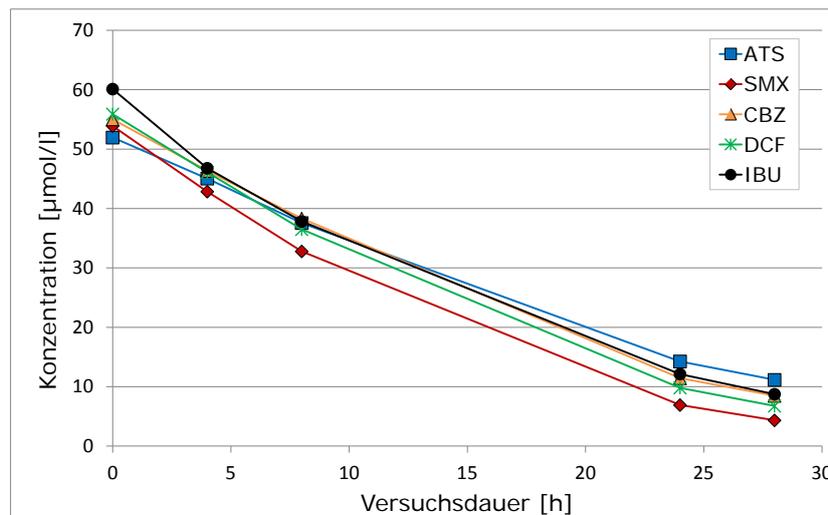


Abbildung 43: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka beim elektrochemischen Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf (BDD).

Die elektrochemische Behandlung erfolgte mit einer konstanten Stromstärke von 25 mA. Die gemessene Leitfähigkeit von 0,5 mS/cm lag um ca. die Hälfte niedriger, als die definierte niedrige Leitfähigkeit mit 1,3 mS/cm. Dadurch wurde eine erhöhte Klemmspannung gemessen, die während der gesamten Versuchsdauer von 28 auf 33 Volt anstieg. Auf Grund der Pufferkapazität des Kläranlagenablaufs befand sich der pH während des gesamten Experiments auf einem konstanten Wert von 7,5. Auch bei diesem Versuch konnte innerhalb von 28 Stunden Versuchsdauer eine exponentielle Umsetzung der Arzneimittelstoffe beobachtet werden. Am effektivsten war der SMX-Rückgang mit 93 %. Danach folgte DCF (88 %), CBZ und IBU (85 %) und zum Schluss ATS (79 %). Der DOC-Rückgang (Abbildung 44) belief sich auf 53 %. Durch die Bildung mehrerer Metabolite entstand somit die Diskrepanz zwischen dem tatsächlichen und dem theoretischen DOC.

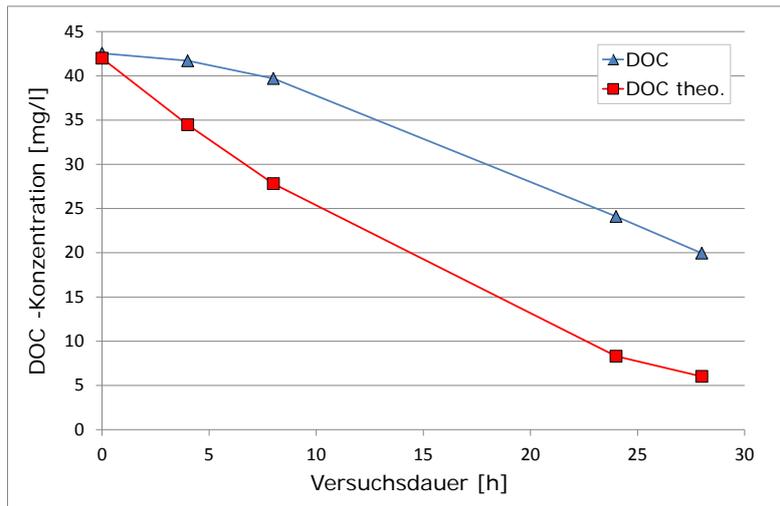


Abbildung 44: Verlauf des gemessenen und theoretisch berechneten DOC-Gehaltes beim elektrochemischen Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf (BDD).

Nach der elektrochemischen Behandlung wurde an der Kathode eine kleine Kalkschichtbildung beobachtet. Die Kalkbildung kann dadurch erklärt werden, dass durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode Hydroxyl-Ionen gebildet werden, die zur lokalen Erhöhung des pH-Wertes führen. Zusätzlich kommt es durch die Anwesenheit von z.B. Magnesium oder Calcium und Hydrogencarbonat-Ionen im Abwasser zur Ausbildung von schwerlöslichen Verbindungen wie Kalk, die sich dann an der Kathode ablagern. Zusätzlich wird diese Erklärung durch den Spannungsanstieg bekräftigt, da durch die Kalkbildung ein erhöhter Widerstand gegeben war.

Die Messung des AOX-Wertes bei diesem Versuch ergab vor der elektrochemischen Behandlung eine Konzentration von 8 mg/l. Bei dem gleichen Kläranlagen-Ablauf ohne Aufdotierung resultierte der AOX bei einer Konzentration von 30 µg/l. Somit ist die hohe AOX-Konzentration in diesem Versuch auf die Arzneimittel ATS und DCF zurückzuführen, da diese Halogene (Iod und Chlor) in ihren Molekülen enthalten. Dieses Erkenntnis konnte auch mit der theoretischen AOX-Konzentration betätigt werden, welche anhand der Ausgangskonzentrationen der Pharmazeutika ATS und DCF berechnet wurde. Dabei ergab die Berechnung der theoretischen AOX-Konzentration 9 mg/l. Am Ende des Experiments ergab die AOX-Messung eine Konzentration von 5,2 mg/l und somit ein Rückgang von 2,8 mg/l. Bei einer vollständigen Mineralisation der elektrochemisch umgesetzten Arzneimittelmengen von ATS und DCF lag der theoretische AOX-Rückgang bei ca. 7,7 mg/l. Der geringe tatsächliche AOX-Rückgang im Vergleich zum theoretischen Wert, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass ATS und DCF nur sehr schlecht mineralisiert worden sind. Eine weitere Möglichkeit könnte sein, dass die organischen Abwasserinhaltsstoffe mit den durch die elektrochemische Behandlung freigesetzten Halogene reagierten und dadurch neue organische Halogenverbindungen entstehen

konnten. Weiterhin wurde während der elektrochemischen Behandlung die Chlorid-Konzentration gemessen. Die Ausgangskonzentration des im Kläranlagen-Ablauf befindlichen Chlorids lag bei ca. 38 mg/l. Nach 28 Stunden Versuchsdauer wurde ein Rückgang von 17 mg/l auf ca. 21 mg/l gemessen. Eine weitere mögliche Erklärung für den geringen AOX-Rückgang könnte damit erklärt werden, dass aus dem Chlorid des Kläranlagen-Ablaufs während der elektrochemischen Behandlung möglicherweise organische Chlor-Verbindungen entstanden sind, die für eine Erhöhung des AOX sorgten. Gleichzeitig hätte eine Mineralisation von ATS und DCF stattgefunden, die zu einem AOX-Rückgang führte. Für eine exakte Klärung der Vorgänge sind weitere Untersuchungen notwendig. Dabei müssen die Metabolite genau identifiziert und die anorganischen Chlor-Verbindungen (z.B. Chlorat, Hypochlorid) gemessen werden.

4.1.6.7 Elektrochemische Umsetzung von Kläranlagenablauf

Im Folgenden wird ein Experiment mit Kläranlagen-Ablauf ohne Zugabe der fünf Leitsubstanzen beschrieben. Durch die elektrochemische Behandlung sollte überprüft werden, inwieweit sich die im Ablauf befindlichen Arzneimittelstoffe im Spurenstoffbereich elektrochemisch umsetzen lassen.

Die Analyse des Kläranlagen-Ablaufs vor der elektrochemischen Behandlung ergab einen Befund unterschiedlichster pharmazeutischer Wirkstoffe im ng/l-Bereich. Einige Röntgenkontrastmittel, wie Iomeprol, Iohexol und Iopamidol wiesen sogar Konzentrationen im µg/l-Bereich auf. Die fünf Leitsubstanzen wurden ebenfalls gemessen und sind mit ihren Konzentrationen in der Tabelle 13 dargestellt. Der pH-Wert zu Beginn des Versuches lag bei 7 und stieg innerhalb von 24 Stunden auf 8,1 an. Wie beim vorherigen Versuch mit Kläranlagen-Ablauf wurde eine Leitfähigkeit von 0,5 mS/cm gemessen. Die durchschnittliche Klemmspannung lag bei 34,5 Volt. Ein signifikantes Wachstum der Kalkschicht, welches im ersten Kläranlagen-Ablauf Versuch beobachtet wurde, konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 13: Konzentrationsverlauf der Leitsubstanzen während der elektrochemischen Behandlung des Kläranlagen-Ablaufs (BDD)

Substanz	Konzentration Start [ng/l]	Konzentration Ende [ng/l]
Amidotrizoesäure	900	1000
Carbamazepin	310	1200
Diclofenac	700	<BG
Ibuprofen	74	1300
Sulfamethoxazol	240	<BG

Zunächst ist anzumerken, dass von den 17 im originalen Kläranlagen-Ablauf nachgewiesenen Arzneimittel, nach der elektrochemischen Behandlung innerhalb von 24 Stunden 8 Substanzen unter die Bestimmungsgrenze fielen. Unter anderem gehören DCF und SMX dazu. Auffällig ist, dass es bei den restlichen drei Leitsubstanzen (ATS, CBZ, IBU) zu einem Konzentrationsanstieg kam. Ein Konzentrationsanstieg bei den anderen, im Kläranlagen-Ablauf vorgefundenen, Arzneimittelstoffen konnte nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich kam es bei den Substanzen (ATS; CBZ, IBU) im Rahmen der vorherigen elektrochemischen Abbauprobe, bei denen die Leitsubstanzen im mg/l-Bereich eingesetzt wurden, zur Adsorption an dem Plexiglas. Beim anschließenden Versuch mit original Kläranlagen-Ablauf, in dem die Arzneimittel nur im ng/l- bzw. µg/l-Bereich vorkamen, kam es vermutlich dann zur Herauslösung der adsorbierten Leitsubstanzen.

4.1.7 Einfluss der Ausgangskonzentration auf die Abbaurate am Beispiel Amidotrizoesäure

Einer der Vorteile des entwickelten Verfahrens zur Elimination von Spurenstoffen ist die erhöhte Abbaurate durch Aufkonzentrierung. Dies wurde am Beispiel von Amidotrizoesäure verdeutlicht. Verschiedene konzentrierte Lösungen von Amidotrizoesäure in 0,1M Na₂SO₄ wurden an einer BDD-Elektrode mit 2cm² polarisiert. Das Lösungsvolumen betrug 2,5mL und es wurde für 90min bei 4mA polarisiert. Die geflossene Ladung berechnet sich nach Gleichung (3):

$$Q(\text{geflossen}) = i * t \rightarrow Q = 4mA * 5400s = 21,6As \quad (3)$$

Die Stromausbeute Φ ist der Quotient aus tatsächlich geflossener und für den Umsatz benötigter Ladung (Gleichung 4).

$$\Phi = \frac{Q(\text{benötigt})}{Q(\text{geflossen})} \quad (4)$$

Der Umsatz an Amidotrizoesäure wurde mittels HPLC-Analysen bestimmt und daraus nach dem Faraday'schen Gesetz (Gleichung 5) die benötigte Ladung errechnet:

$$Q(\text{benötigt}) = c * V * z * F \quad (5)$$

c: umgesetzte Amidotrizoesäure-Konzentration; *V*: 2,5mL; *z*:1 (Annahme), *F*: 96485As/mol (Faraday-Konstante)

Die Stromausbeute ist im Folgenden tabellarisch dargestellt, bezogen auf die eingesetzten Konzentrationen und Umsätze (Tabelle 14).

Tabelle 14: Eingesetzte Konzentrationen, Umsatz und Stromausbeute beim galvanostatischen Abbau von Amidotrizoesäure an BDD.

Konzentration c	Umsatz	Ladung Q (benötigt)	Stromausbeute Φ
0,1mmol/L	95%	0,023As	0,1%
1mmol/L	90%	0,22As	1%
25mmol/L	40%	2,41As	11,2%
50mmol/L	56%	6,75As	32,3%

Wie in Abbildung 45 zu erkennen, steigt die Stromausbeute mit steigender Ausgangskonzentration an. Somit konnte gezeigt werden, dass durch Aufkonzentrierung höhere Stromausbeuten erzielt werden können.

Der Umsatz sinkt bei steigender Konzentration allerdings, was mit schlechten Stofftransportverhältnissen in der Zelle zu tun haben kann. Um einen höheren Umsatz zu erzielen, müsste hier die Reaktionszeit verlängert werden. Durch die Wahl der technischen Parameter könnten die Bedingungen für einen hohen Umsatz optimiert werden.

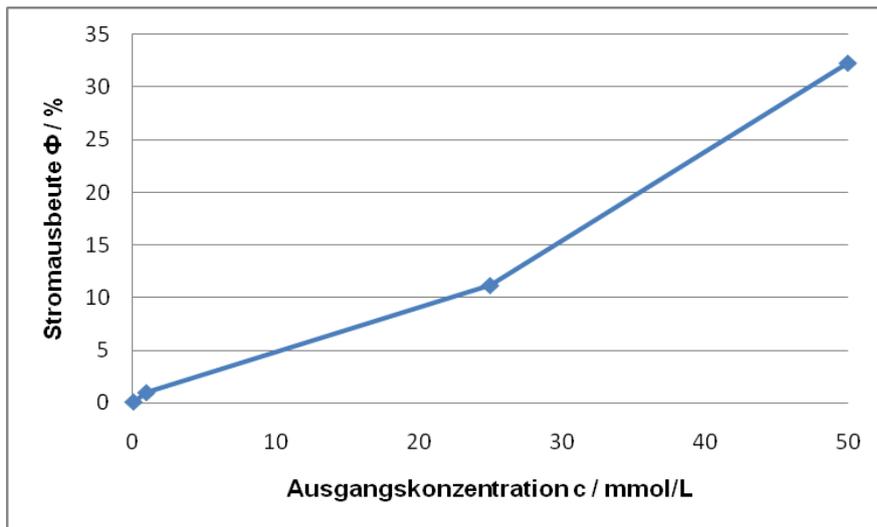


Abbildung 45: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Ausgangskonzentration beim Abbau von Amidotrizoensäure an BDD.

4.2 Einfluss der elektrochemischen Reaktionen auf die Ökotoxizität und biologische Abbaubarkeit

Die eingesetzten Verfahren und die Versuchsbedingungen dieser am TZW durchgeführten Versuche sind in den Abschnitten 3.1.3 und 3.2.1 beschrieben.

4.2.1 Mikrobiologische Abbauuntersuchungen

4.2.1.1 Pharmakamischung in synthetischer Lösung

Mit einer Startkonzentration von 50 $\mu\text{mol/l}$ und einer niedrigen Leitfähigkeit wurden die Arzneimittel zunächst 8 Stunden mit BDD-Elektroden elektrolysiert (Versuch Nr. 15; Tabelle 5). Anschließend wurde der mikrobiologische Abbauversuch gestartet, der auf 28 Tage angesetzt war.

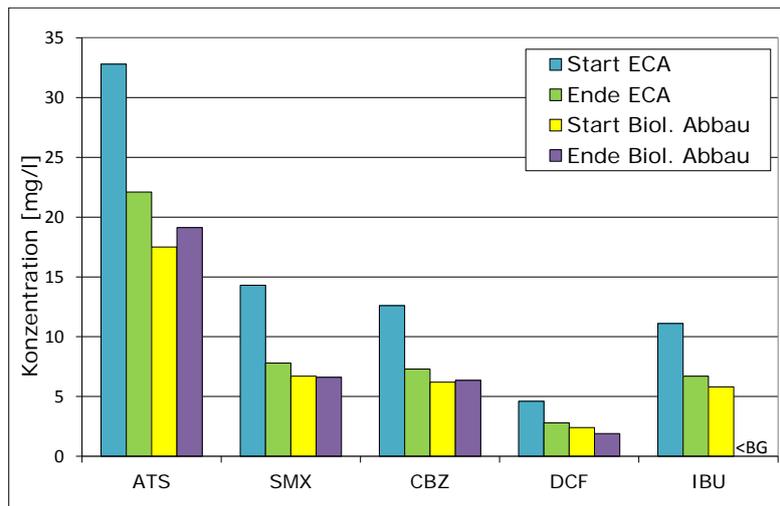


Abbildung 46: Konzentrationsverlauf der Pharmaka im Mix-Versuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau).

Während der elektrochemischen Behandlung wurde ein Konzentrationsrückgang von 32 bis 45 % erzielt. Im anschließenden biologischen Abbauersuch konnte lediglich bei IBU eine vollständige Umsetzung beobachtet werden (Abbildung 46). Diese Beobachtung spiegelt sich mit der Erkenntnis, dass die meisten Arzneimittel durch die biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nicht abgebaut werden [7]. Das Schmerzmittel IBU hingegen weist auch in anderen biologischen Abbaueperimenten einen guten Rückgang auf [42]. Der Konzentrationsunterschied zwischen Ende der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) und zu Beginn des biologischen Abbauersuches (Start Biol. Abbau) ist auf Verdünnungseffekte durch die Zugabe der Inhaltsstoffe (Mineralmedium, Spurenelemente, Inokulum (Vergleich Abschnitt 3.2.1.5)) zurückzuführen. Im nicht elektrochemisch behandelten Ansatz konnte nach dem biologischen Abbauersuch ebenfalls nur bei IBU eine Umsetzung beobachtet werden (Tabelle 15).

Tabelle 15: Konzentrationsverlauf der Pharmazeutika im nicht elektrochemisch behandelten Ansatz

Versuchsbeschreibung	ATS c [mg/l]	SMX c [mg/l]	CBZ c [mg/l]	DCF c [mg/l]	IBU c [mg/l]
Start biol. Abbau	27	12	11	4	9
Ende biol. Abbau	27	12	11	4	<BG

Anhand neuer Peaks in den Chromatogrammen der HPLC konnten verschiedene Metabolite, die während des elektrochemischen Abbaus der zudosierten Arzneimittel entstanden sind,

nachgewiesen werden (Abbildung 47). Die Peakflächen gingen nach dem mikrobiologischen Abbau nur teilweise zurück.

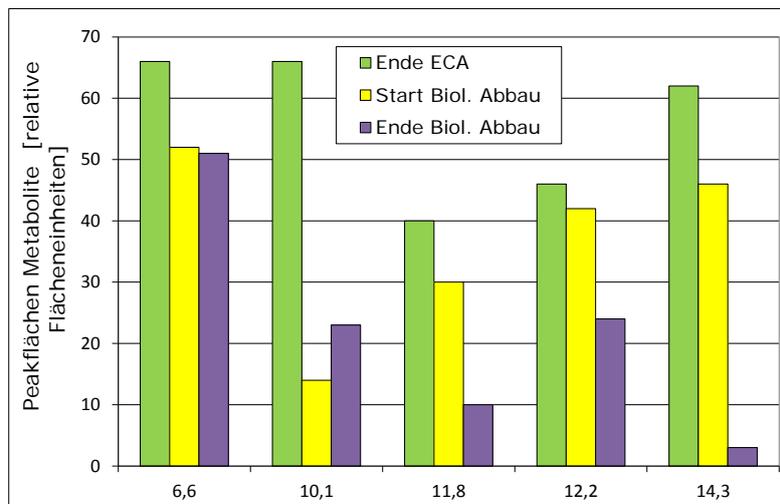


Abbildung 47: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Mix Versuch zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbauversuch (Ende Biol. Abbau).

Einige gefundene Metabolite (RT 6,6 + 10,1 → ATS; RT 12,2 → CBZ) konnten auf Grund ihrer Retentionszeiten einzelnen Substanzen zugeordnet werden. Ihr Auftreten konnte bereits bei den Einzelsubstanzversuchen nachgewiesen werden. Bei den restlichen Metaboliten ist keine genaue Zuordnung zu den Ausgangssubstanzen möglich.

Anhand der Sauerstoff-Verbrauchskurven (Abbildung 48) ist zu sehen, dass der Ansatz mit elektrochemisch vorbehandelter Probe (EC) und der Ansatz ohne elektrochemischer Vorbehandlung (OEC) einen nahezu identischen Sauerstoffverbrauch aufzeigen.

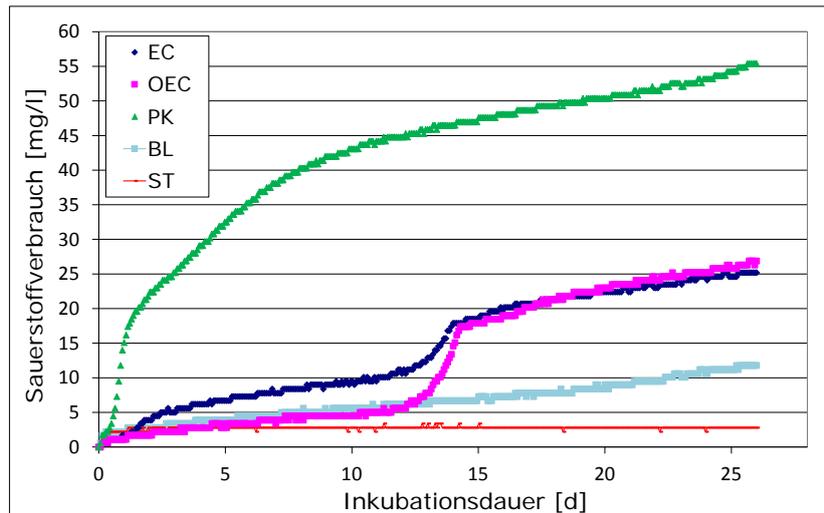


Abbildung 48: Sauerstoffverbrauchskurven der fünf Ansätze im Abbaueversuch zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit eines elektrochemisch vorbehandelten Pharma-Mix. EC: elektrochemisch vorbehandelte Probe; OEC: ohne elektrochemische Vorbehandlung; PK: Positivkontrolle; BL: Blank-Ansatz; ST: Sterilkontrolle

Nach 28 Tagen wurde ein Sauerstoffverbrauch von 25,2 mg/l im EC-Ansatz beobachtet. Der Blindwert-Ansatz zeigte eine O₂-Zehrung von 11,8 mg/l. Die Differenz beider Werte (25,2 mg/l – 11,8 mg/l = 13,4 mg/l) korreliert mit dem theoretischen O₂-Verbrauch für den vollständigen Abbau von IBU (11,9 mg/l). Auch im OEC-Ansatz wurde IBU vollständig abgebaut, während die Konzentrationen der anderen zudosierten Pharmazeutika annähernd konstant blieben. Im OEC-Ansatz stehen ca. 19 mg/l theoretischer Sauerstoffbedarf zur vollständigen Umsetzung von IBU einem tatsächlichen Sauerstoffverbrauch von 15 mg/l gegenüber. Die Abweichung des tatsächlichen O₂-Verbrauchs vom O₂-Verbrauch, der für eine vollständige Mineralisation von IBU benötigt wurde, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass IBU nicht vollständig zu CO₂ mineralisiert, sondern ein Teil davon als organische Verbindungen zum Aufbau von Biomasse verwendet wurde.

4.2.1.2 Kläranlagen-Ablauf aufdotiert mit Pharmakamischung

Der Versuch mit Kläranlagen-Ablauf und der Aufdotierung mit den fünf Leitsubstanzen (siehe Versuch Nr. 18; Abschnitt 4.1.6.7) wurde zunächst 28 Stunden elektrochemisch behandelt. Anschließend erfolgte der mikrobiologische Abbaueversuch, der auf 26 Tage angesetzt war.

Durch die längere Behandlungszeit während der elektrochemischen Behandlungsphase konnten für die fünf Leitsubstanzen Abbauwerte zwischen 79 und 93 % erzielt werden (Abbildung 49). Die größere Umsetzung im Vergleich zum Versuch aus Abschnitt 4.2.1.1 war wünschenswert, da somit mehr Reaktionsprodukte entstanden, deren mikrobiologische

Abbaubarkeit anschließend untersucht wurde. Wie beim ersten mikrobiologischen Abbaueversuch ergab dieser Versuch, außer bei IBU, keine Umsetzung der zudosierten Pharmazeutika durch die Mikrobiologie.

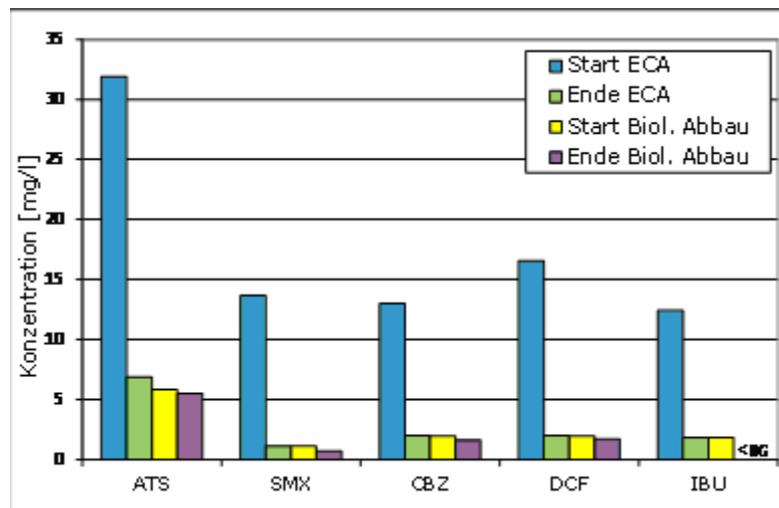


Abbildung 49: Konzentrationsverlauf der zudosierten Pharmaka im Mix-Versuch mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau)

Bei der Betrachtung der entstandenen Reaktionsprodukte (Abbildung 50) konnten keine Übereinstimmungen mit den Metaboliten aus dem biologischen Abbaueversuch aus Abschnitt 4.2.1.1 gefunden werden. Vermutlich entstanden andere Reaktionsprodukte durch die Anwesenheit verschiedener Inhaltsstoffe im Kläranlagen-Ablauf. Die beobachteten Peakflächen sind trotz längerer Behandlungszeit nicht wesentlich größer als im Vorversuch. Sowohl die Umsetzung der Arzneimittel, als auch die der Metabolite überschneiden sich während der elektrochemischen Behandlung, so dass es schwierig ist, einen idealen Zeitpunkt zu finden, bei denen die Reaktionsprodukte ihre höchste Konzentration erreichen.

Anhand des Verlaufs der Peakflächen der Metabolite in Abbildung 5050 ist zu erkennen, dass nur zwei (RT 22,3 und 33,7 Min.) der sieben vorgefundenen Metabolite einen deutlichen Rückgang der Peakfläche aufzeigten. Das Reaktionsprodukt mit der Retentionszeit von 22,3 Min. wurde nur bei der elektrochemischen Behandlung von DCF (Vergleich Abschnitt 4.1.6.2) vorgefunden.

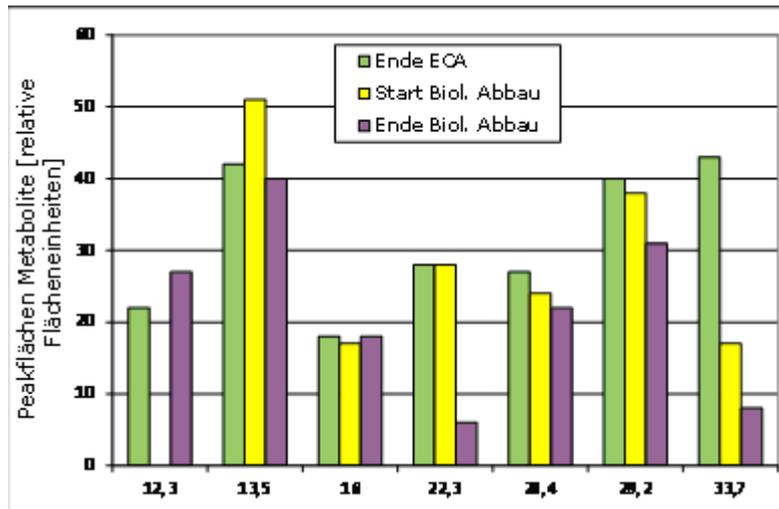


Abbildung 50: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Mix Versuch mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbaueversuch (Ende Biol. Abbau).

Die O₂-Verbrauchskurven dieses Versuchs sind in Abbildung 51 dargestellt. Auffällig ist der hohe O₂-Verbrauch im Blank (61 mg/l). Er liegt in der gleichen Größenordnung wie beim EC-Ansatz. Der hohe O₂-Verbrauch des BL überlagert den möglichen O₂-Verbrauch für die zudosierten Pharmazeutika und deren Metabolite, so dass bezüglich dessen mikrobiologischen Abbaus auf Basis der O₂-Verbrauchskurve keine Aussage getroffen werden kann.

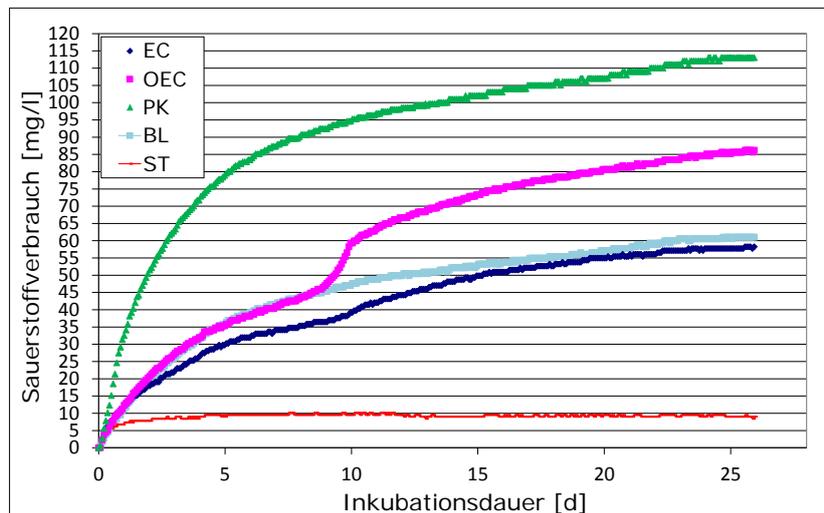


Abbildung 51: Sauerstoffverbrauchskurven der fünf Ansätze im Abbaueversuch zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit eines elektrochemisch vorbehandelten Pharma-Mix mit Kläranlagen-Ablauf. EC: elektrochemisch vorbehandelte Probe; OEC: ohne elektrochemische Vorbehandlung; PK: Positivkollle; BL: Blank-Ansatz; ST: Sterilkontrolle.

Der theoretische O₂-Verbrauch bei vollständiger Umsetzung des tatsächlich abgebauten Schmerzmittels IBU im OEC-Ansatz ergab 23,5 mg O₂/l. Der tatsächliche O₂-Verbrauch abzüglich des Blindwertes lag bei 25,2 mg O₂/l.

Tabelle 16: Tatsächlich gemessener und berechneter AOX bei der elektrochemischen und biologischen Behandlung des Kläranlagen-Ablaufs aufdotiert mit den fünf Leitsubstanzen.

	AOX_{gemessen} [mg/l]	AOX_{berechnet; Pharmaka} [mg/l]
Start Elektrochemie	8,0	9,0
Ende Elektrochemie	5,2	1,3
Start biologischer Abbau	5,2	1,3
Ende biologischer Abbau	4,3	1,0

Während des biologischen Abbaubersuchs fiel die AOX-Konzentration von 5,2 mg/l (Ende Elektrochemie / Start Biologie) auf 4,3 mg/l. Die AOX-Konzentration ist auf die Arzneimittel ATS und DCF zurückzuführen, da diese Substanzen Halogene (Iod und Chlor) in ihren Molekülen enthalten (siehe auch Abschnitt 4.1.6.6). Die Diskrepanz zwischen der tatsächlich gemessenen und der berechneten AOX-Konzentrationen während der elektrochemischen und biologischen Behandlung des Kläranlagen-Ablaufs aufdotiert mit den fünf Leitsubstanzen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass ATS und DCF nur sehr schlecht mineralisiert worden sind. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die organischen Abwasserinhaltsstoffe mit den durch die elektrochemische Behandlung freigesetzten Halogene reagierten und dadurch neue organische Halogenverbindungen entstehen konnten. Während der elektrochemischen Behandlung wurde zusätzlich die Chlorid-Konzentration gemessen. Die Ausgangskonzentration des im Kläranlagen-Ablauf befindlichen Chlorids lag bei ca. 38 mg/l. Nach 28 Stunden Versuchsdauer wurde ein Rückgang von 17 mg/l auf ca. 21 mg/l gemessen. Im Zuge des biologischen Abbaubersuchs konnte keine Veränderung der Chlorid-Konzentration gemessen werden. Eine weitere mögliche Erklärung für den geringen AOX-Rückgang könnte damit erklärt werden, dass aus dem Chlorid des Kläranlagen-Ablaufs während der elektrochemischen Behandlung möglicherweise organische Chlor-Verbindungen entstanden sind, die für eine Erhöhung des AOX sorgten. Gleichzeitig hätte eine Mineralisation von ATS und DCF stattgefunden, die zu einem AOX-Rückgang führte. Für eine exakte Klärung der Vorgänge sind weitere Untersuchungen notwendig. Dabei müssen die Metabolite genau identifiziert und die anorganischen Chlor-Verbindungen (z.B. Chlorat, Hypochlorid) gemessen werden.

4.2.1.3 Amidotrizoesäure in synthetischem Medium

Der Versuch in synthetischer Lösung mit Amidotrizoesäure (siehe Versuch Nr. 12; ATS_2; Abschnitt 4.1.6.3) wurde zunächst 24 Stunden elektrochemisch behandelt. Anschließend erfolgte der mikrobiologische Abbauprobversuch mit einer Inkubationsdauer von 22 Tagen.

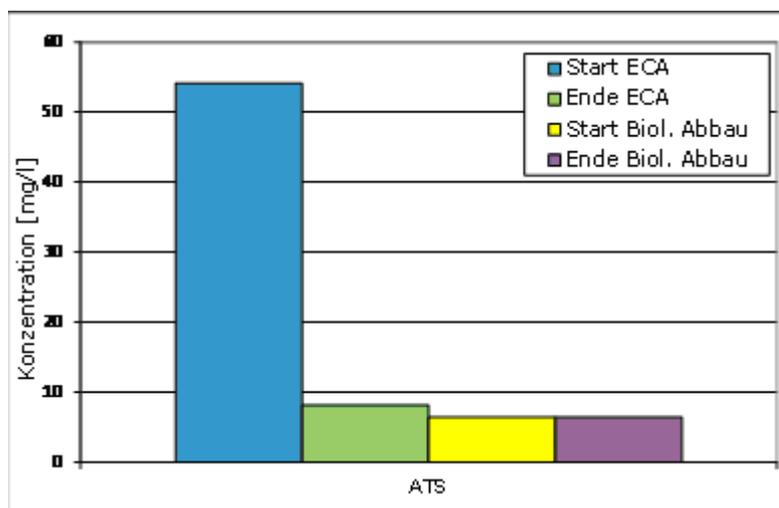


Abbildung 52: Konzentrationsverlauf des Arzneimittels ATS im Einzelsubstanzversuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbauprobversuch (Ende Biol. Abbau).

Nach der elektrochemischen Behandlung und einem ATS-Konzentrationsrückgang von 85 % konnte beim biologischen Abbau keine weitere Umsetzung des Röntgenkontrastmittels beobachtet werden (Abbildung 52). Die in der HPLC-Analyse vorgefundenen Metabolite (RT 6,6 und 10,1 Min –Abbildung 53) zeigten nach der elektrochemischen Behandlung wesentlich höhere Peakflächen, als die bei den zwei vorherigen Versuche im Abschnitt 4.2.1.1 und 4.2.1.2. Einen Rückgang der Peakfläche, welches auf die biologische Umsetzung hinweist, konnte allerdings nur beim Reaktionsprodukt RT 10,1 Min. festgestellt werden. Dieser Metabolit wurde auch beim ersten Versuch (Abschnitt 4.2.1.1) vorgefunden und es kam auch dort zu einer Verringerung der Peakfläche. Das zweite Reaktionsprodukt (RT 6,6 Min.) ist unter diesen Bedingungen nicht mikrobiologisch abbaubar.

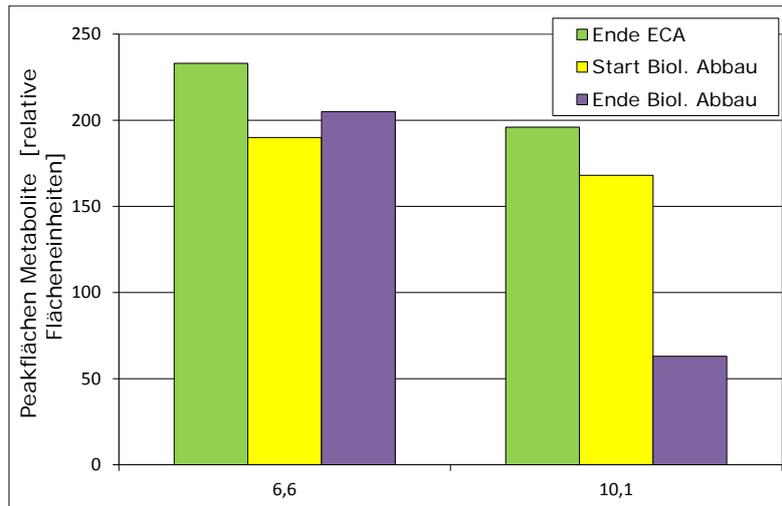


Abbildung 53: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Einzelsubstanzversuch mit ATS zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau).

Der Verlauf des Sauerstoffverbrauches zeigte bei allen Ansätzen, außer der Sterilkontrolle fast identische O₂-Verläufe. Somit konnten aus diesen Daten keine Rückschlüsse auf die Abbaubarkeit der Metabolite getroffen werden.

4.2.1.4 Carbamazepin in synthetischem Medium

In diesem biologischen Abbauersuch wurde die Abbaubarkeit der Metabolite von CBZ untersucht. Zuvor wurde in synthetischer Lösung die Substanz mit einer hohen Leitfähigkeit 28 Stunden elektrochemisch behandelt (Versuch Nr. 9; Abschnitt 4.1.6.1). Der anschließende biologische Abbauersuch, welcher auf 26 Tage angesetzt wurde, ergab wie bei den anderen Versuchen keinen Rückgang der Ausgangssubstanz (Abbildung 54).

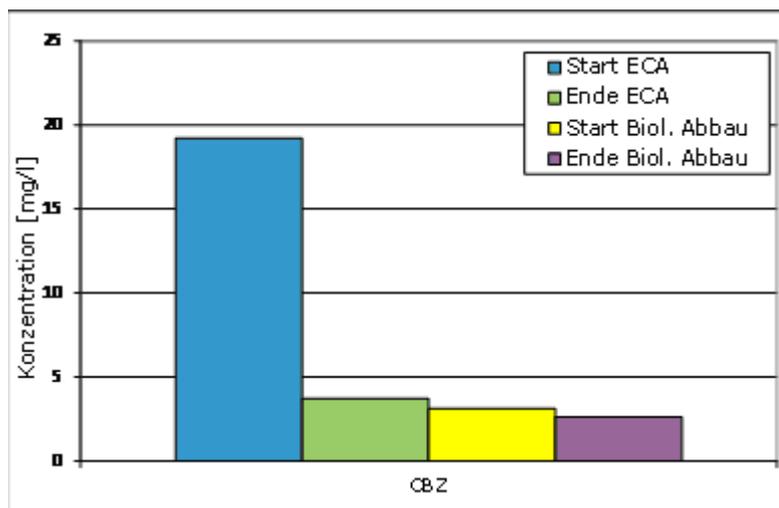


Abbildung 54: Konzentrationsverlauf des Arzneimittels CBZ im Einzelsubstanzversuch zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA) sowie vor (Start Biol. Abbau) und nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau).

Durch die elektrochemische Behandlung von CBZ entstanden zwei Metabolite (RT 12,2 und 12,7 Min.) (Abbildung 55). Die Biologie war in der Lage das Reaktionsprodukt RT 12,2 Min. größtenteils abzubauen. Auf der anderen Seite wurde beim Metabolit RT 12,7 Min. kein Rückgang der Peakfläche festgestellt. Wie bei den anderen biologischen Abbauersuchen konnte auch hier nur eine teilweise Abbaubarkeit der Metabolite beobachtet werden.

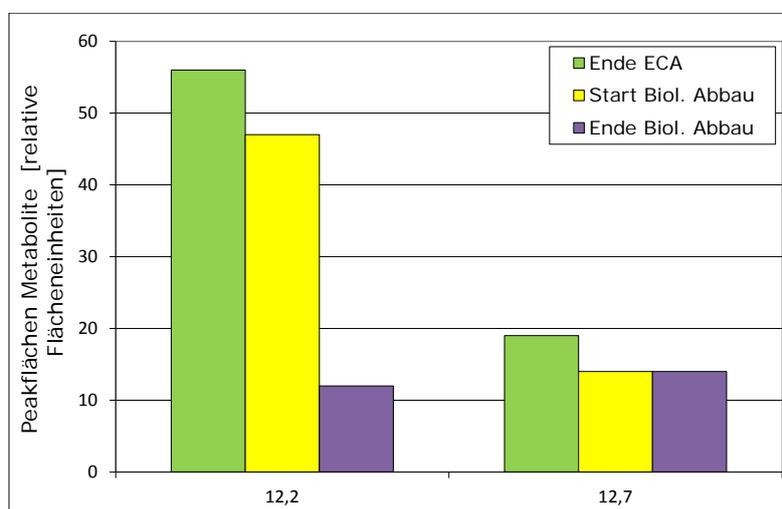


Abbildung 55: Flächenverlauf der elektrochemisch erzeugten Metabolite im Einzelsubstanzversuch mit CBZ zu den Probenahmezeitpunkten nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA), vor (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau).

Eine Bilanzierung des Sauerstoffverbrauches und mögliche Rückschlüsse auf die biologische Abbaubarkeit konnte bei diesem Versuch ebenfalls nicht durchgeführt werden,

weil der Verlauf des Sauerstoffverbrauches bei allen Ansätzen fast identische Verläufe aufzeigte.

4.2.2 Beurteilung der toxischen Entwicklung

Während der elektrochemischen Behandlung von Arzneimitteln konnte bis auf einige wenige Ausnahmen eine Umsetzung erreicht werden. Durch die Anwendung der Elektrolyse wurde weiterhin die Entstehung mehrerer Reaktionsprodukte nachgewiesen. Mit den anschließenden biologischen Abbauversuchen, wurde die Abbaubarkeit dieser Reaktionsprodukte untersucht. Zur Ermittlung der akuten Toxizität der Reaktionsprodukte wurde der Leuchtbakterienhemmtest durchgeführt. Die eingesetzten Verfahren und die Versuchsbedingungen dieser am TZW durchgeführten Untersuchungen ist im Abschnitt 3.1.3.8 beschrieben.

4.2.2.1 Einzelsubstanzversuche

Im Rahmen der Einzelsubstanzversuche mit BDD-Elektroden wurde die Toxizität mit dem Leuchtbakterienhemmtest bei den Versuchen mit CBZ und ATS untersucht. Nach [43] kann CBZ potentiell als schädlich gegenüber aquatischen Organismen klassifiziert werden. In dieser Studie lag die akute Toxizität durch CBZ bei einer Konzentration von 17,2 mg/l, die an Daphnien gemessen wurde. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte bei einer CBZ-Konzentration von 19,2 mg/l vor der elektrochemischen Behandlung keine toxische Wirkung auf Leuchtbakterien festgestellt werden. Die maximale Hemmwirkung bei einer 1:2 Verdünnung betrug kleiner 20 %. Während der elektrochemischen Behandlung kam es neben der Eliminierung der CBZ-Moleküle zu einer Umwandlung. Dabei entstanden zwei durch den Chromatographen detektierte mögliche Reaktionsprodukte (RT 12,2 und 12,7 Min.). Nach 25 Stunden Behandlungszeit stieg die maximale Hemmwirkung der Biolumineszenz der Leuchtbakterien auf 43 % an. Der LID-Wert veränderte sich von einer Verdünnungsstufe 1:2 auf 1:16 (Abbildung 56). Möglicherweise ist die erhöhte toxische Wirkung auf die entstandenen Metabolite zurückzuführen. Toxische Effekte durch die Bildung von H_2O_2 können ausgeschlossen werden, da H_2O_2 nicht nachweisbar war. Nach dem biologischen Abbauversuch (Vergleich Abschnitt 4.2.1.4) konnte nur beim Reaktionsprodukt RT 12,2 Min. eine Reduzierung der Peakfläche von ca. drei Viertel beobachtet werden. Gleichzeitig ergab die Toxizitätsmessung nach dem biologischen Abbauversuch einen Rückgang der maximalen Hemmwirkung auf 27 % und der LID lag bei der Verdünnungsstufe 1:4. Der Rückgang der toxischen Wirkung nach dem biologischen Abbauversuch könnte auf einen

Abbau des Metaboliten (RT 12,2 Min.) zurückzuführen sein. Eindeutige Aussagen hierzu können allerdings anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden.

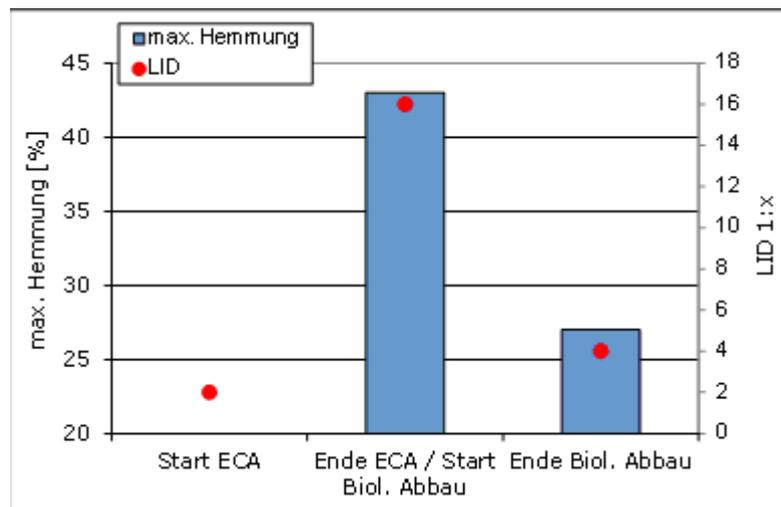


Abbildung 56: Toxische Entwicklung beim Arzneimittel CBZ zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau).

Neben CBZ wurde auch bei ATS die Toxizität vor und nach der elektrochemischen Behandlung bzw. vor und nach dem biologischen Abbauersuch mitbestimmt. Hier ergaben die Experimente mit einer hohen Startkonzentration (Vergleich Abschnitt 4.1.6.3) vor der elektrochemischen Behandlung, dass keine akute Toxizität vorlag (LID = 2, max. Hemmwirkung < 20). Daraufhin kam es möglicherweise bedingt durch die entstandenen Reaktionsprodukte (RT 6,6 und 10,1 Min.) während der elektrochemischen Behandlung zu einem Anstieg der toxischen Wirkung auf Leuchtbakterien (ATS_1: LID = 128; max. Hemmwirkung = 99,9 %; ATS_2: LID = 16; max. Hemmwirkung = 61 %). Im Falle von ATS_2 wurde nach der elektrochemischen Behandlung ein biologischer Abbauersuch durchgeführt (Vergleich Abschnitt 4.2.1.3) (Abbildung 57). Nach dem biologischen Abbauersuch konnte keine Veränderung der Toxizität beobachtet werden. Gleichzeitig wurde ein Rückgang des RT 10,1 Min. Metabolits gemessen. Dies führt zur Annahme, dass das andere Reaktionsprodukt (RT 6,6 Min.) toxische Eigenschaften aufweist und nicht biologisch umsetzbar ist. Interessanterweise konnte der starke Anstieg der toxischen Wirkung während der Elektrolyse beim dritten Versuch mit einer geringen Startkonzentration (ATS_3 = 21,9 µmol/l) nicht beobachtet werden. Obwohl auch hier beide Metabolite in der Versuchslösung vorlagen, konnte keine Toxizität nachgewiesen werden (LID = 2, max. Hemmwirkung < 20 %).

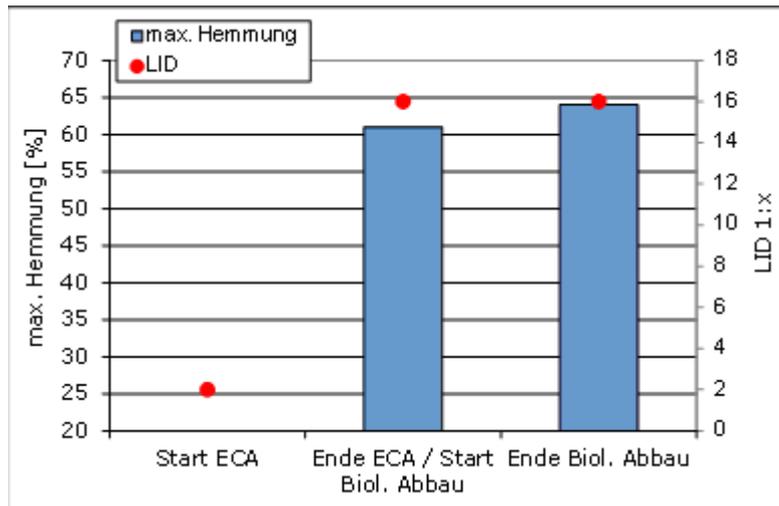


Abbildung 57: Toxische Entwicklung beim Arzneimittel ATS zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbaubersuch (Ende Biol. Abbau).

4.2.2.2 Versuche mit Pharmakamischungen

M. Cleuvers [44, 45] untersuchte die toxischen Effekte von Lösungen, die eine Mischung an verschiedenen Pharmazeutika beinhalten. Eine Toxizität in der Mischung wurde bei Konzentrationen vorgefunden, in denen die einzelnen Komponenten keine oder geringe Effekte vorzeigten. Die Toxizität der Mischungen zeigte somit eine additive Wirkung. Ähnliche Erkenntnisse zeigten zwei im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Mix-Versuche in synthetischer Lösung (Abbildung 58 und Abbildung 59). Anhand des Versuches Nr. 16 (Vergleich Abschnitt 4.1.6.5) mit einer Startkonzentration von ca. 25 $\mu\text{mol/l}$ wurden vor der elektrochemischen Behandlung eine maximale Hemmwirkung von 37 % und ein LID-Wert von 8 gemessen, wonach eine leichte akute Toxizität vorlag. Nach 22 Stunden Behandlungsdauer ergab die Toxizitätsmessung einen Rückgang der maximalen Hemmwirkung auf 27 % und der LID lag nur noch bei 4. Eine Verringerung der maximalen Hemmwirkung von 10 % liegt allerdings im Rahmen der Messungenauigkeit des Leuchtbakterienhemmtests. Die Bestimmungsgrenze des Tests liegt bei einer 20 %igen Hemmung der Biolumineszenz. Im anderen Mix-Versuch (Vergleich Abschnitt 4.2.1.1), mit einer höheren Startkonzentration (50 $\mu\text{mol/l}$), lagen die maximale Hemmwirkung vor der elektrochemischen Behandlung bei 34 % und der LID-Wert bei 8. Nach der elektrochemischen Behandlung stieg die Toxizität an (LID = 16, max. Hemmwirkung = 56 %). Beim Vergleich der beiden Mix-Versuche ist jedoch zu beachten, dass die Dauer der elektrochemischen Behandlung unterschiedlich war. Beim Versuch Nr. 15, bei welchem die

toxische Wirkung nach der elektrochemischen Behandlung zunahm, betrug die Dauer der elektrochemischen Behandlung lediglich 8 Stunden. Hier kam es durch die elektrochemische Behandlung zu einem DOC-Rückgang von 13 %. Im Vergleich dazu, ging der DOC bei Versuch Nr. 16 um 51 % zurück. Dies weist daraufhin, dass deutlich mehr Ausgangssubstanzen beim Versuch Nr. 16 mineralisiert wurden. Demgegenüber entstanden beim Versuch Nr. 15 auf Grund der schlechteren Mineralisationsrate während der elektrochemischen Behandlung mehr Metabolite, die zu einer höheren toxischen Wirkung auf die Leuchtbakterien führten. Durch den biologischen Abbauversuch beim Versuch Nr. 15 wurde bei einigen Reaktionsprodukten ein Rückgang ihrer Peakflächen (z.B. RT 10,1 Min (ATS-Metabolit) und RT 12,2 Min (CBZ-Metabolit)) ermittelt. Gleichzeitig fiel die Toxizität auf ähnliche Werte, wie sie bei der Ausgangssituation gemessen wurden (LID = 8, max. Hemmwirkung 36 %). Möglicherweise ist der Rückgang der toxischen Wirkung auf den Rückgang dieser Reaktionsprodukte zurückzuführen.

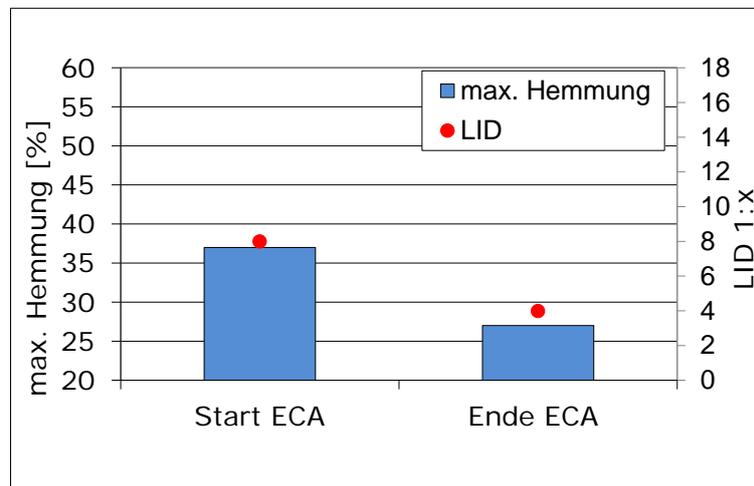


Abbildung 58: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches Nr. 16 zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen Behandlung (Ende ECA).

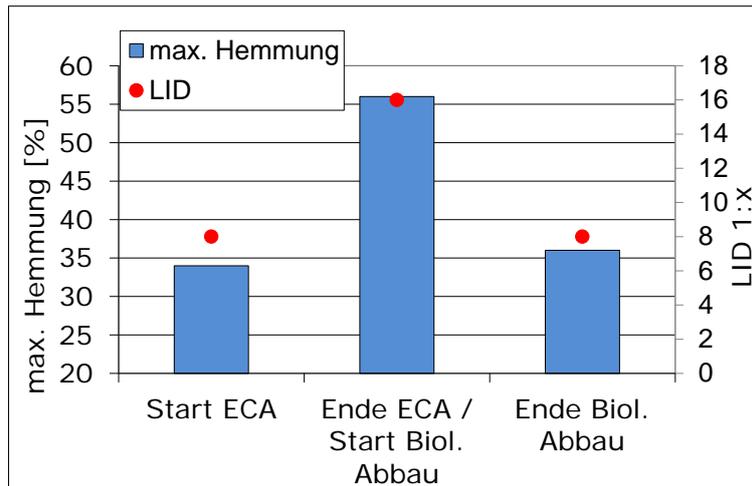


Abbildung 59: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches Nr. 15 zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen Behandlung (Start Biol. Abbau) sowie nach dem biologischen Abbauversuch (Ende Biol. Abbau).

Der Versuch mit Kläranlagen-Ablauf und der Aufdotierung mit Pharmazeutika (Vergleich Abschnitt 4.1.6.7) erbrachte von den drei Mix-Versuche vor der elektrochemischen Behandlung die höchste toxische Wirkung auf Leuchtbakterien (LID = 16, max. Hemmwirkung = 52 %). Nach der elektrochemischen Behandlung von 24 Stunden, bei der die Arzneimittelkonzentrationen zwischen 79 und 93 % zurückgingen und ein AOX-Rückgang von 35 % beobachtet werden konnte, lagen die maximale Hemmwirkung bei 31 % und der LID-Wert bei 4. Nach Beendigung des biologischen Abbauversuches wurden ähnliche Werte, wie nach dem Ende der elektrochemischen bzw. vor der biologischen Behandlung gemessen (LID = 4, max. Hemmwirkung = 30 %;). Hier liegen die Werte der maximalen Hemmwirkung bei einer Verdünnungsstufe von 1:2 sowie die ermittelten LID-Werte auf einem gleichen Niveau und im Bereich der Messgenauigkeit des Leuchtbakterienhemmtests. Insgesamt betrachtet konnte durch die elektrochemische Behandlung ein Rückgang der Toxizität auf Leuchtbakterien beobachtet werden. Dies korreliert auch mit dem Rückgang des AOX (Tabelle 16) sowie des DOC (Start ECA: 43 mg/l; Ende ECA / Start Biol. Abbau: 20 mg/l; Ende Biol. Abbau: 13 mg/l). Bei diesen beiden Parametern konnte ein deutlich stärkerer Rückgang durch die elektrochemische Behandlung im Vergleich zum anschließenden biologischen Abbau beobachtet werden. Durch den biologischen Abbau kam es dann zu keiner weiteren Umsetzung toxischer Substanzen.

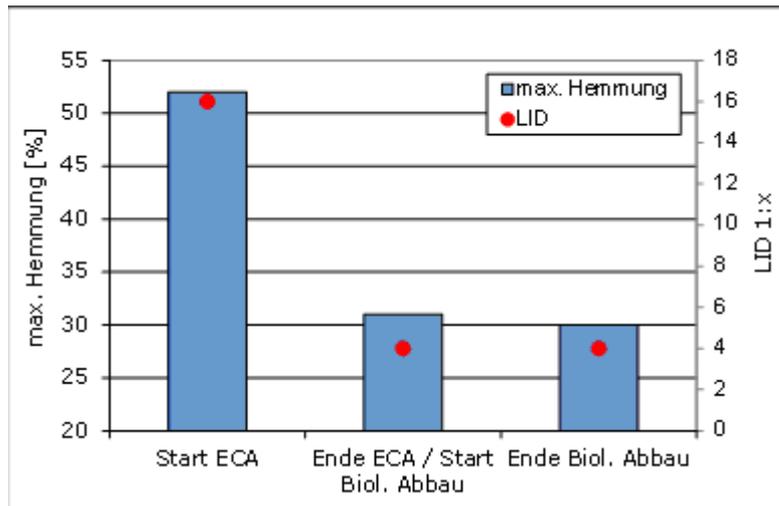


Abbildung 60: Toxische Entwicklung des Mix-Versuches mit Kläranlagen-Ablauf zu den Probenahmezeitpunkten vor (Start ECA) und nach der elektrochemischen (Ende ECA) bzw. vor der biologischen (Start Biol. Abbau) Behandlung sowie nach dem biologischen Abbauersuch (Ende Biol. Abbau)

Insgesamt konnte eine toxische Entwicklung und somit eine Verringerung der Biolumineszenz von Leuchtakterien durch die elektrochemische Behandlung von CBZ und ATS in Einzelsubstanzversuchen gezeigt werden. Möglicherweise ist die erhöhte toxische Wirkung anhand der Leuchtakterien auf die entstandenen Reaktionsprodukte in beiden Versuchen zurückzuführen. Die anschließend durchgeführten biologischen Abbauersuche ergaben bei CBZ einen leichten Rückgang der toxischen Wirkung. Bei ATS blieb die Toxizität nach dem biologischen Abbauersuch gleich. Eine genaue Aussage für die Ursache der toxischen Entwicklung kann anhand der vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

Bei den Mix-Versuchen konnte durch die additive Wirkung der Arzneimittel auch vor der elektrochemischen Behandlung eine toxische Wirkung auf Leuchtakterien beobachtet werden. Eine erhöhte toxische Wirkung nach der elektrochemischen Behandlung wurde bei dem Versuch mit einer kurzen elektrochemischen Behandlungsdauer beobachtet, was möglicherweise auf den geringeren Mineralisierungsgrad zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu wurden bei längeren elektrochemischen Behandlungsdauern höhere Mineralisierungsgrade erreicht, wodurch mögliche toxische Metabolite vermutlich weitgehend mineralisiert wurden.

4.3 Verhalten der Aktivkohle

Die eingesetzte Aktivkohle sollte für die Wasseraufbereitung optimiert sein. Bei diesen Kohlen ist der Anteil an Makroporen (> 50nm) hoch, damit im Wasser vorhandene organische Substanzen die Kohle nicht blockieren. Granulierte Aktivkohlen sind am besten geeignet, da sie im Gegensatz zu Pellets keine Binder enthalten, die die Analytik stören können. Im Abwasserbereich werden hauptsächlich Steinkohlen eingesetzt, für Spurenstoffe ist auch Kokosnuss-Kohle geeignet. Die Aktivkohle „Hydraffin CC“ von Donau Carbon entspricht diesen Vorgaben. Des Weiteren wurden die Kohlen „Aquacarb 207C“ von Chemviron Carbon und „Desorex K43“ von Donau Carbon getestet.

„Desorex“ ist eine gepresste Aktivkohle in Pellet-Form, die zur Luft- und Abgasreinigung verwendet wird. Hier wurde sie in Vorversuchen aufgrund ihrer guten Kontaktierbarkeit eingesetzt. Die anderen beiden Kohlen, „Aquacarb“ und „Desorex“ sind für die Wasserbehandlung optimierte, granulierte Kohlen. Daten der verschiedenen Aktivkohlen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Auflistung der verwendeten Aktivkohlen.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Material</i>	<i>Form</i>	<i>Einsatz</i>	<i>Aktivierung</i>
Hydraffin CC	Kokosnussschale	granuliert, 8x30 mesh (0,6-2,7mm)	Wasser	thermisch
Aquacarb 207C	Kokosnussschale	granuliert, 12x30 mesh (0,6-1,7mm)	Wasser	thermisch
Desorex K43	-	Gepresste Pellets, Ø 4mm	Luft	thermisch

Wichtig war die Verwendung von thermisch aktivierten Kohlen, da diese, im Gegensatz zu chemisch aktivierten, leitfähig sind.

4.3.1 Polarisation von Aktivkohle

Frische Aktivkohle sollte vor ihrer Verwendung gewaschen werden. Hierzu wird eine in Wasser für ca. 24 Stunden von den Herstellern empfohlen. Danach wird die Kohle mit frischem Wasser gewaschen bis wieder ein neutraler pH-Wert erreicht ist. Rückstände wie Kohlenstaub und Mineralien (Silicate, Eisen) werden dadurch entfernt und die Porenstruktur geöffnet. Luft und CO₂ werden aus den Poren verdrängt.

Gewaschene Aktivkohlen wurden ohne adsorbierte Substanzen in den geeigneten Potentialbereichen (von -1500 bis +1500 mV) in Natriumsulfat-Lösung polarisiert. Bei UV/Vis-Messungen der Lösungen ist die Entstehung einer Bande bei 205 nm zu beobachten. Die Aktivkohle Aquacarb 207C (Chemviron Carbon) wurde bei verschiedenen Potentialen für je 30 min polarisiert. In Abbildung 61 ist die Extinktion bei 205nm in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Die Bande entsteht schon bei niedrigen Potentialen und die Höhe der Bande ist potentialabhängig. Das Ruhepotential der Aktivkohle in Natriumsulfat-Lösung liegt bei ca 100mV vs Ag/AgCl.

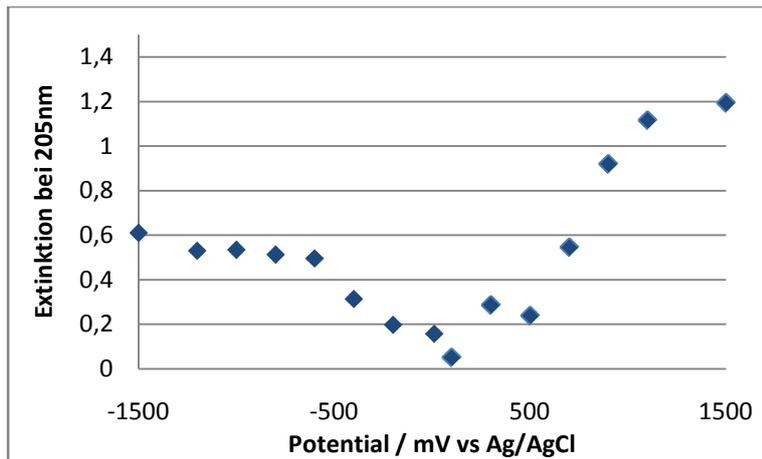


Abbildung 61: Polarisation von frischer Aktivkohle (Aquacarb). Entstehung eines UV/Vis-Signals bei 205 nm in Abhängigkeit vom Potential.

Die Entstehung des UV/Vis-Signals weist auf Rückstände in der Aktivkohle hin, die trotz Waschens nicht entfernt werden konnten. Ob diese Bande im weiteren elektrochemischen Einsatz der Aktivkohle weiterhin entsteht, konnte nicht beobachtet werden, da sie von Banden der Arzneimittel überlagert wurde.

Durch das starke Signal können UV/Vis-Signale von möglichen Produkten überlagert werden. Eine weitere Aktivkohle wurde getestet (Hydraffin CC von Donau Carbon), die für den Einsatz in der Abwasserbehandlung optimiert ist. Allerdings tritt auch hier die UV/Vis-Bande nach Polarisation der Kohle auf. In Abbildung 62 ist ein Spektrum nach Polarisation bei +1500 mV für 60 min dargestellt.

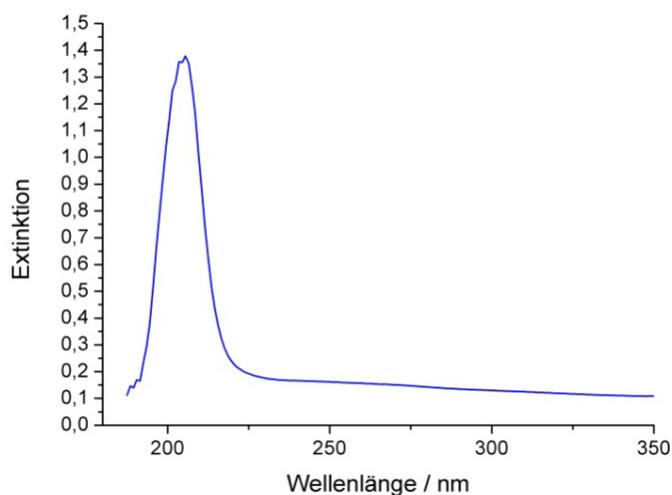


Abbildung 62: Polarisation von frischer Aktivkohle (Hydraffin CC) bei +1500 mV. Entstehung eines UV/Vis-Signals bei 205 nm.

Demnach werden bei Polarisation von Aktivkohlen Produktionsrückstände und Mineralien aus der Kohle freigesetzt, was unvermeidbar ist. Um mögliche Abbauprodukte der Arzneimittel zu detektieren, die im UV/Vis-Spektrum überlagert werden, müssen HPLC-Analysen durchgeführt werden.

4.3.2 Aktivkohle-Belastungstest

Der Einfluss der Polarisation auf die spezifische Oberfläche wurde anhand Jodzahl-Bestimmungen untersucht. Die Jodzahl ist definiert als die Masse an Jod in Milligramm, die an einem Gramm Aktivkohle adsorbiert wird [46]. Sie liefert einen Hinweis auf die spezifische Oberfläche der Aktivkohle [47, 48].

Die Aktivkohle Hydraffin CC wurde zweimal mit Ibuprofen beladen und jeweils anschließend bei -90mA polarisiert. Um möglichst hohe elektrochemische Belastungen zu erzielen, wurde die Kohle danach noch ca. 4 Tage polarisiert. Die Behandlungen sind detailliert in Tabelle 18 aufgelistet:

Tabelle 18: Behandlungen der Aktivkohle Hydrffin CC zur Messung einer elektrochemischen Beanspruchung.

Behandlung	Strom / Potential	Dauer
Adsorption von 1L 6mM Ibuprofen	stromlos	2h
Polarisation zur Desorption	-90mA	1,5h
Adsorption von 1L 20mM Ibuprofen	stromlos	5,5h
Polarisation zur Desorption	-90mA	3h
Polarisation in Na ₂ SO ₄	-1000mV (ca. -18mA)	67h
Polarisation in Na ₂ SO ₄	-1800mV (ca. -40mA)	24h

Die Jodzahl-Bestimmung wurde von der Firma Donau Carbon durchgeführt. Als Vergleich diene eine Probe unbehandelte Aktivkohle der gleichen Charge. Die Jodzahl-Bestimmung ergab folgende Werte:

Unbehandelt: 1038mg/g

Beladen und polarisiert: 865mg/g

Somit weist die polarisierte Kohle noch ca. 83% der Oberflächenkapazität auf. Da während der ersten beiden Polarisationen kaum messbare Desorption von Ibuprofen stattgefunden hat, ist davon auszugehen, dass die Aktivkohle noch teilweise mit Ibuprofen beladen war. Zieht man die teilweise Beladung der behandelten Probe in Betracht, so ist die Abnahme der Jodzahl relativ gering.

Die Oberflächenkapazität der Aktivkohle wurde somit durch die elektrochemische Belastung nur wenig beeinflusst.

4.3.3 Adsorptionsverhalten

Die Adsorptionen erfolgten aus niedrig konzentrierten Lösungen (0,1 bis 50mM) und kleinen Volumina (30mL bei 300mg Aktivkohle), sodass eine maximale Beladung von 0,5mmol / 100g Aktivkohle bei Ibuprofen erzielt wurde.

Wie von Mitarbeitern von Aktivkohle-Herstellern (Donau Carbon und Chemviron Carbon) erklärt wurde, kann die Adsorptionskapazität der Aktivkohle auch in einer späteren möglichen Anwendung des Systems in Kläranlagen nicht vorab bestimmt werden. Stattdessen wird die vollständige Beladung durch den Durchbruch zu adsorbierender Substanzen bestimmt oder es wird auf Erfahrungswerte zurückgegriffen.

Adsorptionskapazitäten der verwendeten Aktivkohlen wurden nicht bestimmt.

Die Adsorption erfolgte zunächst rein physikalisch. Wie oben bereits erwähnt, wurden abhängig von der Wasserlöslichkeit der Substanzen Konzentrationen von 0,1 bis 50mmol/L eingesetzt. 15 bis 30mL Lösung wurden für 300mg Aktivkohle verwendet. In diesen Konzentrationen ist auch eine in-situ UV/Vis-Analytik möglich.

4.3.3.1 Adsorptionsverhalten von Amidotrizoessäure

Die meisten Adsorptions / Desorptionsversuche wurden mit Ibuprofen und Amidotrizoessäure durchgeführt, da diese Substanzen gut wasserlöslich sind. In mehreren Veröffentlichungen wird Amidotrizoessäure als schlecht adsorbierbar dargestellt [49 Sterkele]. Um dies nachzuprüfen wurden Adsorptionsgeschwindigkeiten beider Arzneimittel verglichen.

Beide Substanzen wurden zunächst getrennt adsorbiert. Hierzu wurden je 15mL 1mM Lösung mit 300mg Aktivkohle (Hydraffin) für 19 Stunden stehen gelassen. Durch UV/Vis-Messungen wurde die Restkonzentration und daraus die adsorbierte Menge ermittelt. Bei Ibuprofen waren 96%, bei Amidotrizoessäure 85% adsorbiert.

Um den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu beobachten wurden je 40mg Aktivkohle in eine Küvettenzelle zu 2mL 0,1mM Lösung gegeben und UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Abnahme der Konzentration, die aus der Extinktion der charakteristischen Bande berechnet wurde ist in Abbildung 63 dargestellt.

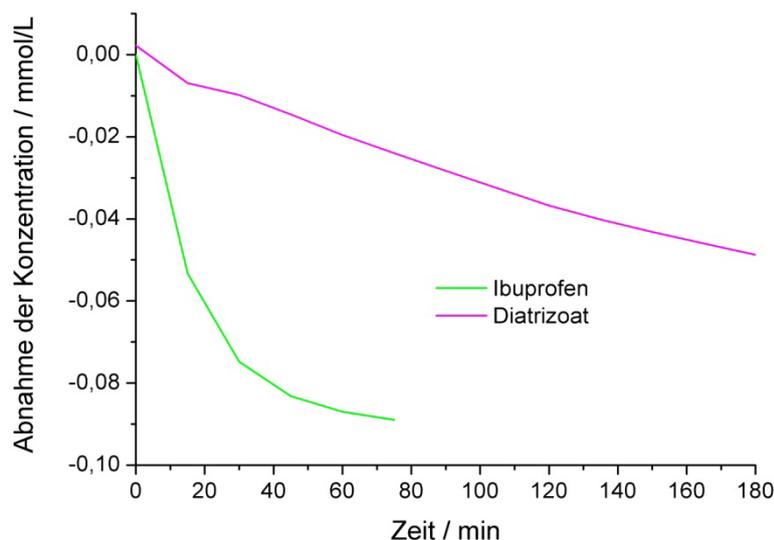


Abbildung 63: Adsorption von Amidotrizoesäure (pink) und Ibuprofen (grün) an Aktivkohle.

Wie in der Grafik zu erkennen, wird Ibuprofen schnell und in 80min fast vollständig adsorbiert. Die Adsorption von Amidotrizoesäure verläuft linear und nach 3h sind erst 50 Prozent adsorbiert.

Aus den beiden gezeigten Messungen geht hervor, dass Amidotrizoesäure zwar in den hier eingesetzten Konzentrationen adsorbiert wird, die Adsorption aber erheblich langsamer stattfindet, als bei Ibuprofen.

Um eine mögliche Konkurrenz der Substanzen zu ermitteln, wurden Ibuprofen und Amidotrizoesäure-Lösungen gemischt und in ruhender Lösung an 300mg Aktivkohle adsorbiert. Nach 17h wurde die adsorbierte Menge bestimmt. Die Werte aus getrennter (kursiv) und gemeinsamer Adsorption sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Adsorption von Ibuprofen und Amidotrizoesäure an 300mg Aktivkohle nach 17 bis 19 Stunden in ruhender Lösung.

	<i>getrennt, (je 1mM in 15mL)</i>	15mL Ibuprofen + 15mL Amidotrizoesäure (je 0,5mM in 30mL)	7,5mL Ibuprofen + 7,5mL Amidotrizoesäure (je 0,5mM in 15mL)
Ibuprofen	96%	82%	96%
Amidotrizoesäure	85%	64%	74%

Aus der Tabelle geht hervor, dass Amidotrizoesäure bei Vorliegen von Ibuprofen schlechter adsorbiert.

4.3.3.2 Polarisierte Adsorption

In der Regel erfolgte die Adsorption physikalisch an nicht-polarisierter Aktivkohle.

Da durch Polarisation die Oberflächenstruktur der Aktivkohle verändert wird, ist ein Einfluss auf das Adsorptionsverhalten möglich. Um dies zu untersuchen, wurde die Adsorption Ibuprofen an positiv polarisierter Aktivkohle mit der stromlosen Adsorption verglichen. Ibuprofen bildet bei Lösen in Wasser ein negativ geladenes Ion, somit sollte die Adsorption bei positiven Potentialen begünstigt werden.

In beiden Fällen wurden je 300mg Aktivkohle (Hydraffin) in einen platinieren Titan-Streckmetall-Zylinder eingepresst. Die Adsorption erfolgte aus 1 millimolarer gerührter Ibuprofen-Lösung. Zur Polarisation wird ein Potential von +500mV vs Ag/AgCl eingestellt. In Abbildung 64 sind UV/Vis-Messungen während der Adsorption dargestellt. Die Abnahme der Extinktion bei der charakteristischen Wellenlänge für Ibuprofen (220nm) ist ein Maß für die Adsorption von Ibuprofen.

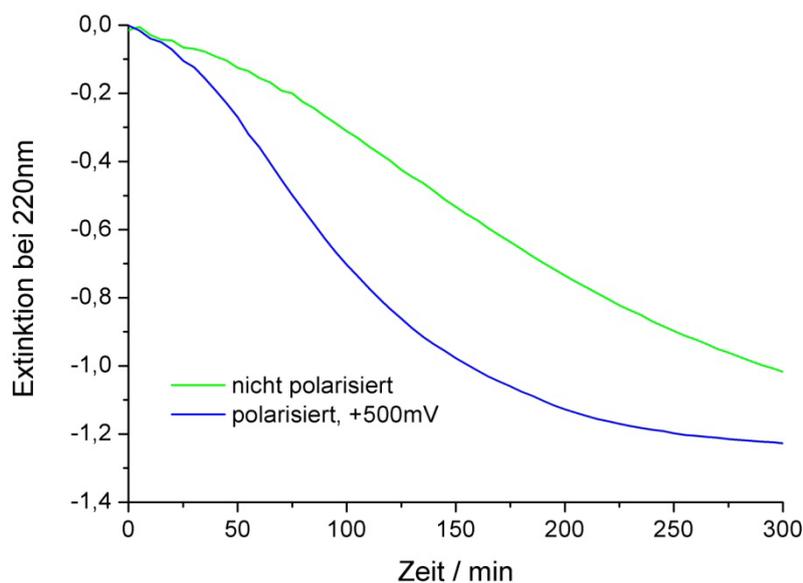


Abbildung 64: UV/Vis-Messungen bei polarisierter (blaue Kurve) und nicht-polarisierter Adsorption (grüne Kurve) von Ibuprofen.

Die Adsorption an nicht-polarisierter Aktivkohle (grüne Kurve) verläuft langsamer, als die Adsorption bei +500mV (blaue Kurve). Während an der polarisierten Kohle schon nach ca. 4 Stunden vollständige Adsorption erreicht wurde, sind an der nicht-polarisierten Kohle nach 5 Stunden erst ca. 90% des Ibuprofen adsorbiert.

Die Adsorptionen wurden trotzdem weiterhin stromlos durchgeführt, da bei längeren Zeiträumen auch hier eine gute Adsorptionsleistung erzielt wird und diese Variante energetisch günstiger ist.

4.3.4 Verwendung anderer Adsorbentien

Als alternatives Adsorbens wurde ein Elektrographit getestet, der von einem der PA-Mitglieder zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Material ist leitfähig und porös, außerdem lässt es sich gut bearbeiten. In Versuchen mit allen 5 Arzneimitteln, sowie mit Bromthymolblau konnte allerdings keine Adsorption gemessen werden. Versuche in einem anderen Projekt zeigten, dass beim Durchpumpen von Lösungen Moleküle adsorbiert und durch Polarisierung wieder desorbiert werden können.

Im derzeitigen Zellaufbau ist es nicht möglich, Arzneimittel-Lösungen durch den Elektrographit zu pumpen. Die Verwendung eines solchen Materials kann für den technischen Einsatz sinnvoll sein, da wie oben erwähnt Verarbeitung und Kontaktierung einfach sind. Allerdings müsste auch dieses Material bezüglich Porengröße und -verteilung für die Verwendung in Abwässern optimiert sein.

4.4 **Elektrochemische Desorption**

Bei Polarisierung von beladener Aktivkohle zur Desorption kann sich zum Einen die Oberflächenbeschaffenheit der Aktivkohle verändern, was zur Desorption der Substanzen führt. Außerdem kann der an der Kohle anliegende Strom (bzw Potential) zum Abbau der Substanzen führen. Abbauprodukte, ionische und polare Substanzen, sowie kleinere Moleküle werden daraufhin leichter desorbiert.

4.4.1 Desorption in einer Laborzelle

Eine Laborzelle wurde konstruiert, die mit einer Festbettschüttung aus granulierter Aktivkohle befüllt wird. Die Zelle kann mit ruhender Lösung, oder über seitliche Anschlüsse auch im Durchfluss betrieben werden. Ein Zylinder aus platinierter Titan-Streckmetall dient als Kontaktelektrode für die Aktivkohleschüttung, eine Titan-Streckmetall-Spirale oder ein BDD-Blech werden als Gegenelektroden verwendet. Diese Zelle bietet durch einen seitlichen Einlass die Möglichkeit zur in-situ UV/Vis-Analytik mit einer Tauchsonde. Das Volumen der Zelle beträgt ca. 15 mL und der Titan-Zylinder fasst bis zu 600 mg Aktivkohle. Die Laborzelle ist in Abbildung 65 dargestellt.

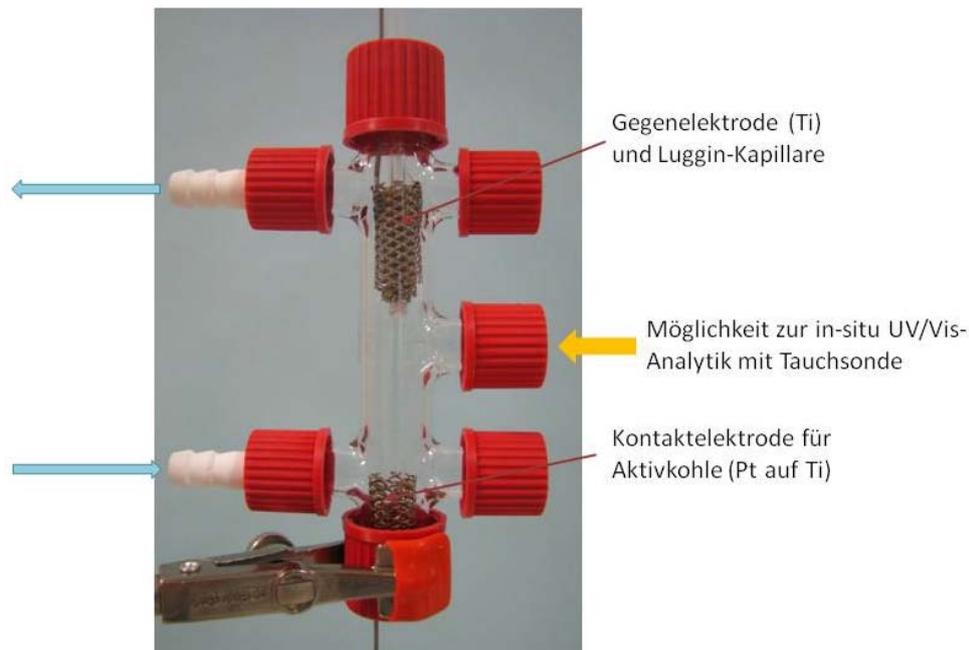


Abbildung 65: Foto der Laborzelle.

Die Adsorption erfolgte in ruhender Lösung über Nacht. Üblicherweise wurden 300mg Aktivkohle und 15mL Arzneimittel-Lösung verwendet. Die Lösung wurde anschließend abdekantiert und die Aktivkohle mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Desorption erfolgte in ca. 15mL 0,1 molarer Na_2SO_4 -Lösung.

Erste Adsorptions-/Desorptionsversuche wurden in der Laborzelle durchgeführt, bei denen allerdings noch keine Desorption oder Abbau der Substanzen, beobachtet werden konnte. Zu Beginn wurde hauptsächlich das Arzneimittel Carbamazepin verwendet. Verschiedene Aktivkohlen wurden eingesetzt. In späteren Versuchen wird ausschließlich die Aktivkohle Hydriffin CC von Donau Carbon verwendet.

Im Vergleich zu den einzeln kontaktierten Pellets in der Becherglas-Zelle ist der Kontakt der Aktivkohleschüttung wesentlich schlechter, was auch ein Grund für den nicht stattfindenden Abbau sein kann. Für optimale Abbau-Bedingungen muss die Kontaktierung zwischen Aktivkohle und Streckmetall verbessert werden.

Um den Kontakt zwischen Metall und Aktivkohle zu gewährleisten wird die Kohle mit Glaswolle in den Titan-Zylinder eingepresst. Glaswolle besitzt keine Adsorptionskapazität gegenüber den Substanzen.

Bei Polarisation von beladener Aktivkohle konnte im Falle aller Arzneimittel nur die „Aktivkohle-Bande“ spektroskopisch detektiert werden (siehe 4.3.1).

Da bisher weder die Desorption von Substanzen noch die Entstehung von Abbauprodukten nachgewiesen werden konnte, muss nach neuen Lösungsansätzen gesucht werden:

Polarisierte, beladene Aktivkohlen wurden erneut Arzneimittellösungen ausgesetzt, wobei die gleichen Konzentrationen wie bei frischer Aktivkohle adsorbiert wurden. Da allerdings die Kapazität der Aktivkohle bei den hier eingesetzten Konzentrationen (0,1mmol/L) noch nicht erreicht ist, ist eine wiederholte Adsorption kein Maß für eine Regenerierung der Aktivkohle.

Für eine bessere Detektion möglicher Abbau- oder Desorptionsprodukte wurde die HPLC-Methode überarbeitet (siehe 3.1.4.2), um zusätzlich zur UV/Vis-Analytik verwendet zu werden. Auch in HPLC-Messungen konnten keine Produkte detektiert werden.

Durch Extraktion der adsorbierten Substanzen von der Aktivkohle sollen der Beladungszustand oder der Regenerierungsgrad ermittelt werden. Allerdings konnte eine ausreichende Extraktion der adsorbierten Substanzen durch verschiedene Lösemittel (Wasser, Methanol, Dibuthylether, Acetonitril) nicht erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit der nicht detektierbaren Desorption wäre eine zu geringe Substanzkonzentration. Weitere Versuche werden mit stärker konzentrierter Lösung durchgeführt.

4.4.2 Desorption in nicht-geteilter Zelle

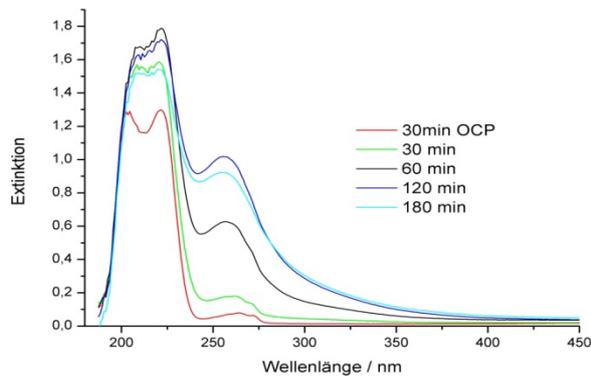
Für die Adsorptions- und anschließenden Desorptionsuntersuchungen von höher konzentrierten Arzneimittel-Lösungen eignen sich gut wasserlösliche Substanzen besonders gut. Carbamazepin ist sehr schlecht wasserlöslich, weshalb damit nicht weitergearbeitet wird. Erste Versuche werden mit einer 0,05 molaren Ibuprofen-Lösung durchgeführt. Auch hier erfolgte die Adsorption in ruhender Lösung über Nacht. Für 300mg Aktivkohle wurden 15mL Ibuprofen-Lösung verwendet. Die beladene Aktivkohle wurde gewaschen und anschließend in die Elektrolysezelle überführt.

4.4.2.1 Desorption von Ibuprofen

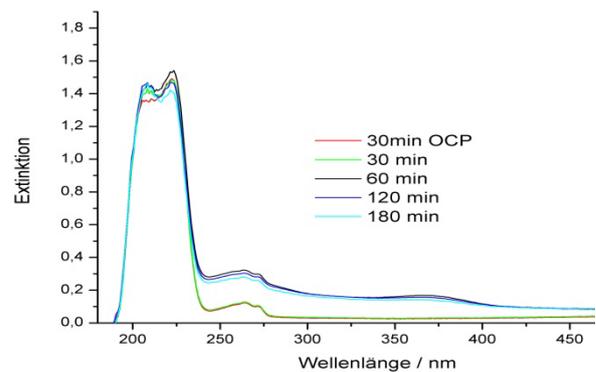
Die Desorption von Ibuprofen-beladener Aktivkohle wird bei unterschiedlichen Potentialen und Gegenelektroden (Ti oder BDD) gemessen. Die Gegenelektrode ist nicht abgetrennt. UV/Vis-Messungen während der Polarisation geben eine Auskunft über Desorption und Produktbildung.

Zunächst wurde die Desorption von Ibuprofen-beladener Aktivkohle bei positiven und negativen Potentialen mittels UV/Vis-Messungen verglichen. Bei negativer Polarisation mit

-1500mV vs Ag/AgCl (Abbildung 66) ist das deutliche Anwachsen einer UV/Vis-Bande bei ca. 250nm zu erkennen, was auf Produktbildung hinweist. Außerdem nimmt die charakteristische Ibuprofen-Bande bei 220nm zu, was auf Desorption zurückzuführen ist. In Abbildung 67 sind UV/Vis-Messungen bei positiver Polarisation dargestellt. Außer einer Verschiebung der Grundlinie ist hier keine Extinktionsänderung und somit keine Desorption oder Produktbildung messbar.



*Abbildung 66: UV/Vis-Messungen der Polarisation von Ibuprofen-beladener Aktivkohle bei **-1500mV**: Desorption und Produktbildung.*



*Abbildung 67: UV/Vis-Messungen der Polarisation von Ibuprofen-beladener Aktivkohle bei **+1500mV**: keine Desorption, keine Produktbildung.*

Ibuprofen liegt als negativ geladenes Ion vor, was die gute Desorbierbarkeit bei negativen Potentialen erklärt.

Die Desorption bei negativen Potentialen ist vorteilhaft, weil an der zeitgleich positiv polarisierten BDD-Gegenelektrode der Abbau stabiler Substanzen (siehe 4.1.5) durchgeführt werden soll.

Desorptionsversuche bei unterschiedlichem Potential und unterschiedlichen Gegenelektroden wurden verglichen. Die Änderung des charakteristischen UV/Vis-Signals für Ibuprofen (220nm, grüne Kurve) und des Produkts (256nm, rote Kurve) sind in Abbildung 68 dargestellt.

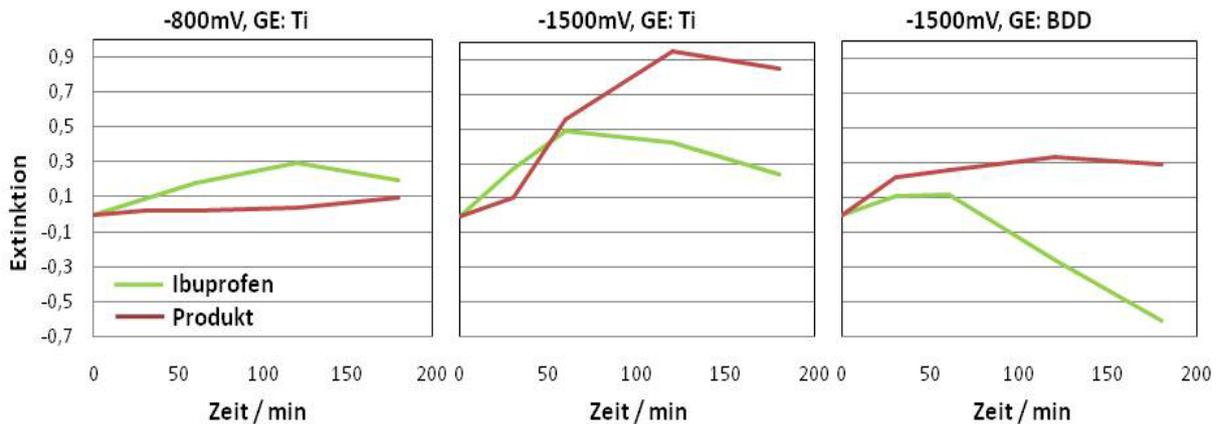


Abbildung 68: Änderung charakteristischer UV/Vis-Signale bei der Desorption von Ibuprofen mit unterschiedlichen Potentialen und Gegenelektroden. Grüne Kurve: Ibuprofen (220nm), rote Kurve: Produkt (256nm).

Bei niedrigen Potentialen findet keine Desorption statt. Bei negativen Potentialen ab -800mV ist ein Anstieg der Ibuprofen-Bande zu erkennen, was auf Desorption des Ausgangsstoffes hinweist. Außerdem entsteht eine neue Bande (rot), die für die Bildung eines Abbauproduktes spricht. Bei einem stärker negativen Potential (-1500mV) wird Ibuprofen stärker desorbiert und mehr Abbauprodukt gebildet. Im Laufe der Zeit wird Ibuprofen unter vermehrter Produktbildung abgebaut. Bei Verwendung von BDD als Gegenelektrode wird desorbiertes Ibuprofen direkt abgebaut, wobei wenig detektierbares Produkt entsteht.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass Ibuprofen bei negativen Potentialen an der Aktivkohle desorbiert und anschließend an der positiv geladenen Gegenelektrode abgebaut und teilweise mineralisiert wird.

4.4.2.2 Desorption von Amidotrizoesäure

Zusätzlich wurde die Desorption des schwer abbaubaren, anionischen Amidotrizoesäure untersucht. Die Adsorption erfolgte aus 1mM Amidotrizoesäure-Lösung. Bei der Desorption wurden Titan oder BDD-Gegenelektroden (GE) verwendet und die Aktivkohle negativ bei einem konstanten Strom von -6mA polarisiert. Die Änderungen des charakteristischen UV/Vis-Signals von Amidotrizoesäure (237nm) und einer Produkt-Bande bei 300nm sind in Abbildung 69 dargestellt.

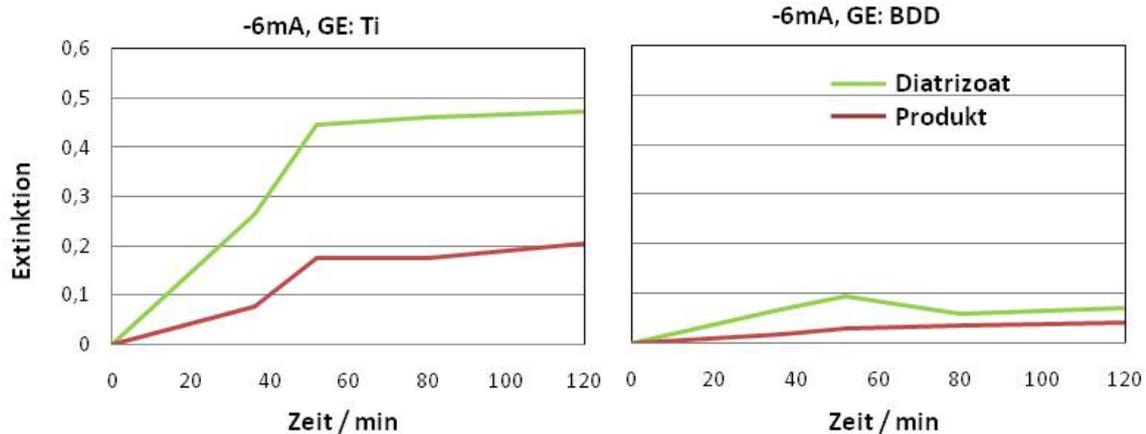


Abbildung 69: Änderung charakteristischer UV/Vis-Signale bei der Desorption von Amidotrizoesäure mit unterschiedlichen Gegenelektroden. Grüne Kurve: Amidotrizoesäure (237nm), rote Kurve: Produkt (300nm).

Auch hier findet bei Verwendung der Titan-Gegenelektrode Desorption und Produktbildung statt. In der Zelle mit BDD-Gegenelektrode ist kaum Desorption und keine Produktbildung zu beobachten. Da die Aktivkohle in beiden Fällen gleich polarisiert wurde (-6mA, ca. -1000mV), kann hierbei auf einen Abbau des desorbierten Amidotrizoesäure an der Gegenelektrode geschlossen werden.

Auch im Fall von Amidotrizoesäure findet Desorption an der negativ polarisierten Aktivkohle statt und wird an der Gegenelektrode abgebaut.

4.4.3 Desorption in geteilter Zelle

Um den Einfluss der Gegenelektrode auf die Desorption zu untersuchen, wurden weitere Desorptionsversuche in einer geteilten Zelle durchgeführt. Die Zelle entspricht der Laborzelle aus Kapitel 4.4.1, allerdings ist der Gegenelektrodenraum durch eine Glasfritte abgetrennt (Abbildung 70). Sowohl in der geteilten, wie auch in der nicht-geteilten Zelle wurde eine Titan-Gegenelektrode verwendet.

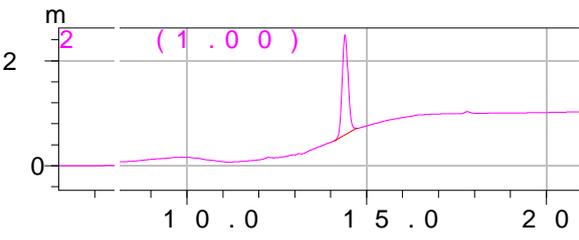
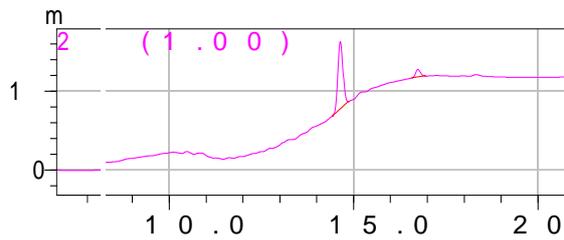


Abbildung 70: Foto der geteilten Zelle.

Die Adsorption erfolgte aus 50mM Ibuprofen-Lösung oder 1mM Amidotrizoesäure-Lösung. Beladene Aktivkohle wurde für 90min bei -1500mV vs Ag/AgCl polarisiert. Desorptionsprodukte wurden mittels HPLC-Analysen ermittelt.

In Tabelle 20 sind HPLC-Messungen der Desorption von Ibuprofen in geteilter und nicht-geteilter Zelle gegenübergestellt.

Tabelle 20: HPLC-Analysen nach Desorption von Ibuprofen in geteilter (links) und nicht-geteilter Zelle (rechts).

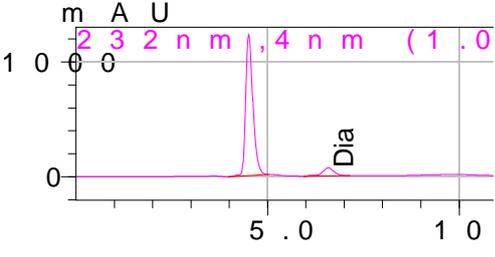
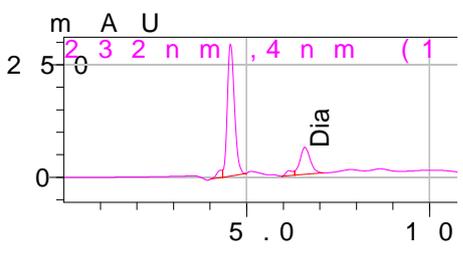
Geteilte Zelle (abgetrennte Gegenelektrode)	Nicht-geteilte Zelle
	
Fläche Ibuprofen-Peak: 2.761.862	Fläche Ibuprofen-Peak: 830.500

In der geteilten Zelle wird in der HPLC-Messung nur Ibuprofen im Reaktionsraum detektiert. In der nicht-geteilten Zelle ist neben Ibuprofen auch ein kleiner Produkt-Peak bei 17min entstanden. Außerdem wird in der nicht-geteilten Zelle nur ca. ein Drittel des Ibuprofens im Vergleich zur geteilten Zelle detektiert.

Aus den HPLC-Messungen wird geschlossen, dass an der negativ polarisierten Aktivkohle nur Desorption von Ibuprofen stattfindet. Ist eine Gegenelektrode im Reaktionsraum vorhanden (nicht-geteilte Zelle), wird das desorbierte Ibuprofen dort anodisch abgebaut.

Die Desorption in geteilter Zelle wurde auch mit Amidotrizoesäure untersucht und in Tabelle 21 mit der Desorption in nicht-geteilter Zelle verglichen.

Tabelle 21: HPLC-Analysen nach Desorption von Amidotrizoessäure in geteilter und nicht-geteilter Zelle.

Geteilte Zelle (abgetrennte Gegenelektrode)	Nicht-geteilte Zelle
	
<p>Fläche Amidotrizoessäure-Peak: 1.430.323 Fläche Produkt-Peak: 16.358.076</p>	<p>Fläche Amidotrizoessäure-Peak: 1.154.787 Fläche Produkt-Peak: 3.949.867</p>

In beiden Zellen entsteht während der Desorption ein Produkt. Dieses Produkt wird in der nicht-geteilten Zelle an der Gegenelektrode abgebaut, was an der 4-mal kleineren Peak-Fläche zu erkennen ist. Die Amidotrizoessäure-Peaks sind in beiden Messungen ungefähr gleich groß.

Im Gegensatz zur Desorption von Ibuprofen, wird Amidotrizoessäure direkt an der negativ polarisierten Aktivkohle umgesetzt und dieses Produkt wird desorbiert. Das Produkt wird dann wiederum in nicht-geteilter an der Gegenelektrode anodisch abgebaut.

Obwohl in hier gezeigten Desorptionsexperimenten keine BDD-, sondern nur eine Titan-Gegenelektrode verwendet wurde, findet ein Abbau der desorbierten Substanzen an der Gegenelektrode statt. Wie in Kapitel 4.1.5 gezeigt wurde, ist der Abbau an BDD-Gegenelektroden am effizientesten.

4.4.4 Desorption von nicht-ionischen Substanzen am Beispiel Sulfamethoxazol

Die bisher desorbierten Substanzen Ibuprofen und Amidotrizoessäure liegen gelöst als Anionen vor, was auch ihre Desorbierbarkeit bei negativen Potentialen erklärt. Am Beispiel von Sulfamethoxazol wurde die Desorption eines nicht-ionischen Moleküls untersucht. Auch hier wurde, analog zu oben beschriebenen Versuchen, beladene Aktivkohle in einer nicht-geteilten Zelle kathodisch polarisiert. Um die erfolgte Desorption zu messen, wurde die Lösung UV/Vis-spektroskopisch untersucht (Abbildung 71).

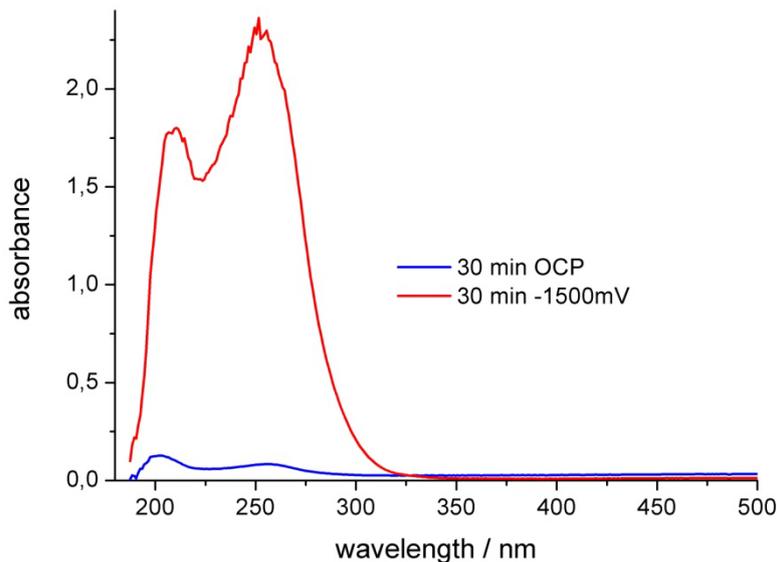


Abbildung 71: Desorption von Sulfamethoxazol von Aktivkohle bei -1500mV vs Ag/AgCl. Gegenelektrode: Titan. Blau: keine Polarisation, rot: Polarisation bei -1500mV

Die blaue Kurve zeigt ein Spektrum der Lösung nach 30min ohne Polarisation, die rote Kurve eines nach 30min Polarisation bei -1500mV. Wie deutlich zu erkennen ist, findet auch bei der nicht-ionischen Substanz Sulfamethoxazol Desorption durch negative Polarisation der Aktivkohle statt.

4.5 Kombinierte Adsorption - Desorption in technischer Zelle

Die Methode der Rückspülung soll als alternatives Verfahren zum Abbau der Arzneimittel diskutiert werden. Hierbei würde sich die BDD-Elektrode nicht in der Adsorptions-Desorptions-Zelle befinden, sondern getrennt davon in einer separaten Elektrolysezelle. An der BDD-Elektrode generierte Hydroxyl (OH)-Radikale und Ozon könnten schließlich in die Adsorptions-Desorptions-Zelle rückgespült werden, um zum zusätzlichen Abbau beizutragen. Der Vorteil dieser Methode wäre der Einsatz von nur einer BDD-Elektrode in der separaten Elektrolysezelle, anstelle von je einer BDD-Elektrode in jedem verwendeten Adsorptions-Desorptions-Modulen. Allerdings sind die zu erwartenden Klemmenspannungen und damit der Energieverbrauch höher.

Da Hydroxyl-Radikale zwar eine hohe Reaktivität, jedoch nur eine geringe Lebensdauer aufweisen^[50] (Marselli), sind sie für ein Rückspül-Verfahren ungeeignet. Das gebildete Ozon zeigt aufgrund seiner längeren Lebensdauer desinfizierende Wirkung auch in von der Anode entfernten Bereichen. Da Ozon jedoch nur unter bestimmten Elektrolysebedingungen entsteht, ist diese Wirkung bei der Rückspülung nicht gewährleistet.

Das Rückspül-Verfahren wird als wenig sinnvoll erachtet und nicht weiter untersucht. Darüber hinaus ist der Einsatz einer BDD-Elektrode in jedem Adsorptions-Desorptions-Modul sinnvoll, da stabile organische Verbindungen an BDD-Elektroden deutlich besser abgebaut werden als an anderen Elektroden. Dies konnte in Abschnitt 4.1.5 am Beispiel des stabilen Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure gezeigt werden.

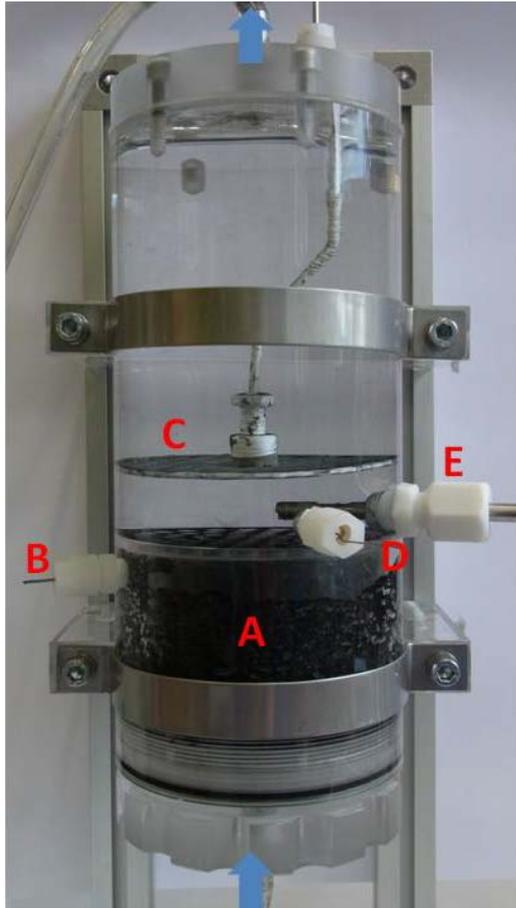
Außerdem würde beim Rückspül-Verfahren die Elektrolysezelle als zusätzliche Zelle benötigt, was einen größeren baulichen Aufwand bedeutet.

4.5.1 Konstruktion der technischen Zelle (DFI)

Basierend auf den Ergebnissen im Labormaßstab wurde eine technische Zelle im Liter-Maßstab entwickelt, die Adsorption im Durchflussverfahren und Desorption kombiniert. Als Gegenelektrode wird eine BDD-Elektrode verwendet, da durch sie ein erheblich besserer Abbau, vor allem von stabilen Verbindungen erzielt wird (siehe Kapitel 4.1.5).

Zuerst findet die Adsorption an der Aktivkohle im Durchfluss statt. Danach werden die adsorbierten Substanzen durch elektrochemische Polarisierung im Kreislaufbetrieb desorbiert, was zur Regenerierung der Aktivkohle führt. Die Substanzen werden anschließend an der Gegenelektrode abgebaut.

Die Zelle ist in Abbildung 72 dargestellt.



- A: Aktivkohle-Schüttung
- B: Kontaktelektrode für Aktivkohle
- C: BDD-Gegenelektrode
- D: Referenzelektrode (Silberdraht)
- E: UV/Vis- Tauchsonde

Abbildung 72: Foto der technischen Zelle.

Die Zelle besteht aus einem Plexiglas-Gehäuse mit Anschlüssen für Schläuche und Elektroden. Die Aktivkohle wird in den unteren Bereich der Zelle eingefüllt (A). Durch eine gelochte Plexiglas-Abtrennung wird das Aufschwimmen der Aktivkohle verhindert.

Die Kontaktierung der Aktivkohle erfolgt durch einen Titan-Streckmetall-Zylinder (B) mit den Maßen $3,5 \times 12,8 \text{ cm}^2$ im Inneren der Schüttung. Die Kammer fasst ca. 225 mL bzw. 100 g granulierten Aktivkohle. Oberhalb der Aktivkohle befindet sich eine BDD-Streckmetall-Elektrode (C) mit einem Durchmesser von ca. 6 cm. Durch seitliche Anschlüsse können eine Referenzelektrode (D) und eine UV/Vis-Tauchsonde (E) eingebracht werden. Ein Silberdraht mit einem Potential von +83mV vs. SHE dient als Quasi-Referenz-Elektrode. Für die Messungen in technischer Zelle wurde ausschließlich die Aktivkohle Hydriffin CC 8x30 verwendet.

Bei befüllter Aktivkohlekammer fasst die Zelle inklusive Schläuchen ca. 700 mL.

Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Daten der technischen Zelle.

Kontaktelektrode:	Ti-Streckmetall-Zylinder, 3,5*12,8 cm ²
BDD-Gegenelektrode:	Streckmetall, Ø 6cm
Referenz-Elektrode:	Ag-Draht, +83 mV vs. SHE
Volumen Aktivkohle:	ca. 225 mL (100 g)
Volumen Flüssigkeit:	ca. 700 mL
Aktivkohle:	Hydraffin CC 8x30

Die Zelle wird mittels einer Schlauchpumpe gefüllt. Zwei Dreiwege-Hähne ermöglichen das Umstellen von Durchfluss- zu Kreislaufbetrieb. Die Flüssigkeit wird von unten nach oben durch die Zelle gepumpt, sodass in Desorptionsversuchen zuerst Desorption und anschließender Abbau an der BDD-Elektrode stattfindet.

Um die Verteilung der Flüssigkeit in der Zelle zu überprüfen, wurde angefärbtes Wasser in die Zelle gepumpt. Wie in Abbildung 73 zu erkennen ist, strömt der Farbstoff gleichmäßig in die Zelle ein.

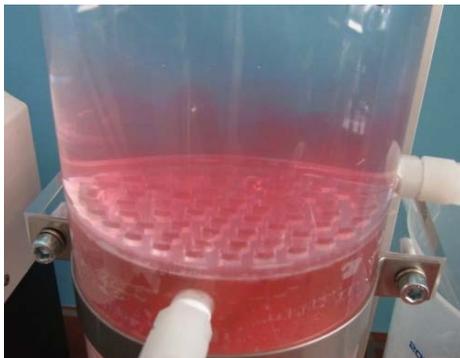


Abbildung 73: Verteilung von Farbstoff in der Zelle.

4.5.2 Messungen in technischer Zelle (DFI)

Die Aktivkohle-Kammer der Zelle wurde mit ca. 100g frischer Aktivkohle gefüllt. Um gute Kontaktierung der Aktivkohle zu erreichen, muss sie beim Einfüllen komprimiert werden. Die frische Aktivkohle wurde vor Beginn einer Messreihe in der Zelle mit 7-8L destilliertem

Wasser im Durchfluss gespült, bis der Kohlestaub entfernt war und der pH-Wert des Wassers wieder einen neutralen Wert erreicht hatte.

Zunächst wurde die in-situ UV/Vis-Analytik in der Zelle überprüft. In die Wasser-gefüllte Zelle wurde von unten nach oben 0,1M Na₂SO₄-Lösung eingepumpt. In Abbildung 74 ist die Extinktion von Natriumsulfat bei 191nm gegen die Zeit aufgetragen.

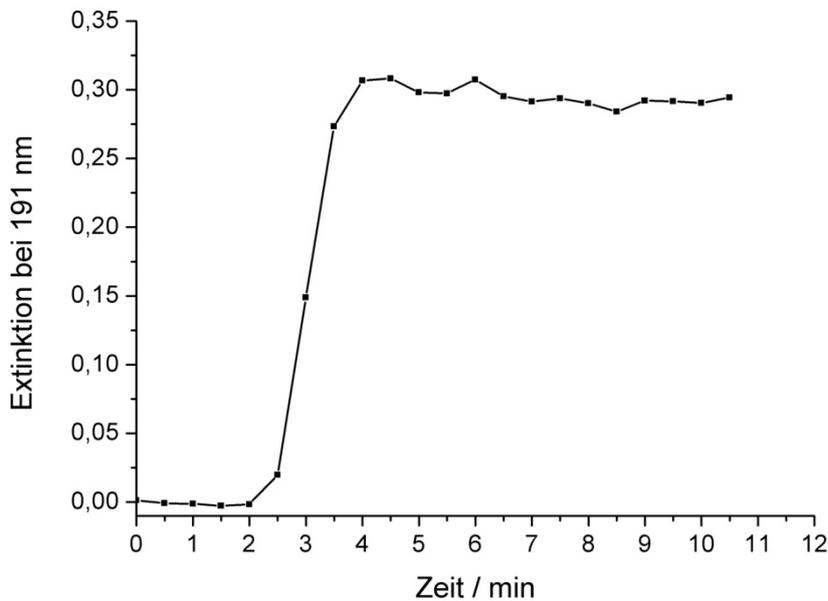


Abbildung 74: UV/Vis-Messung in technischer Zelle während des Einpumpens von 0,1M Na₂SO₄-Lösung bei einem Volumenstrom von 100mL/min.

Nach 2,5 Minuten wird erstmals Natriumsulfat an der Tauchsonde detektiert, was bei einem Volumenstrom von 100mL/min 250mL entspricht. Dies ist das Volumen das die Zelle vom Vorratsbehälter bis zur Tauchsonde fasst. Nach 4 Minuten bleibt die Natriumsulfat-Konzentration konstant.

Auf diese Weise kann auch die Adsorption von Arzneimittel-Lösungen in der technischen Zelle gemessen werden.

Ein Liter einer 5mM Ibuprofen-Lösung wurde von unten nach oben mit einem Volumenstrom von 100mL/min im Kreislauf durch die Zelle gepumpt. Die zeitliche Änderung des charakteristischen UV/Vis-Signals für Ibuprofen bei 220nm ist in Abbildung 75 dargestellt.

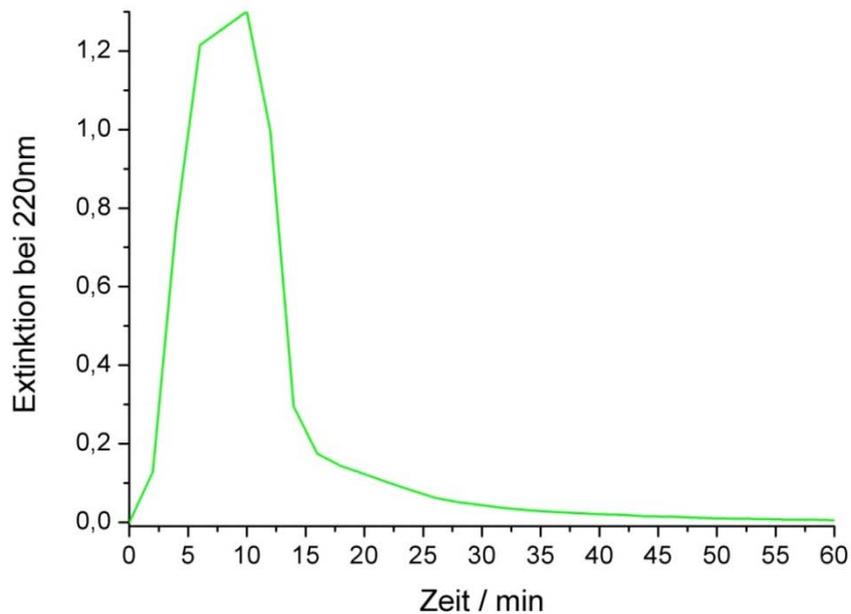


Abbildung 75: UV/Vis-Signal von Ibuprofen während der Adsorption an Aktivkohle in technischer Zelle im Kreislaufbetrieb. Volumenstrom: 100mL/min.

Anfangs steigt die Ibuprofen-Konzentration in der Zelle an. Eine maximale Konzentration ist zwischen 5 und 12 Minuten erreicht, danach sinkt sie stark ab. Nach ca. 10 Minuten wurde die Ibuprofen-Lösung einmal vollständig umgepumpt. Nach dem Durchbruch von Ibuprofen in den ersten Minuten, findet ab dem 2. Zyklus Adsorption statt. Dadurch erklärt sich das starke Absinken der Konzentration. Nach ca. 40 Minuten ist eine weitgehend vollständige Adsorption erreicht.

Bei der Adsorption von Amidotrizoesäure werden ähnliche Ergebnisse erzielt (Abbildung 76), allerdings dauert die vollständige Adsorption eines Liters einer 1 millimolaren Lösung ca. 160 Minuten.

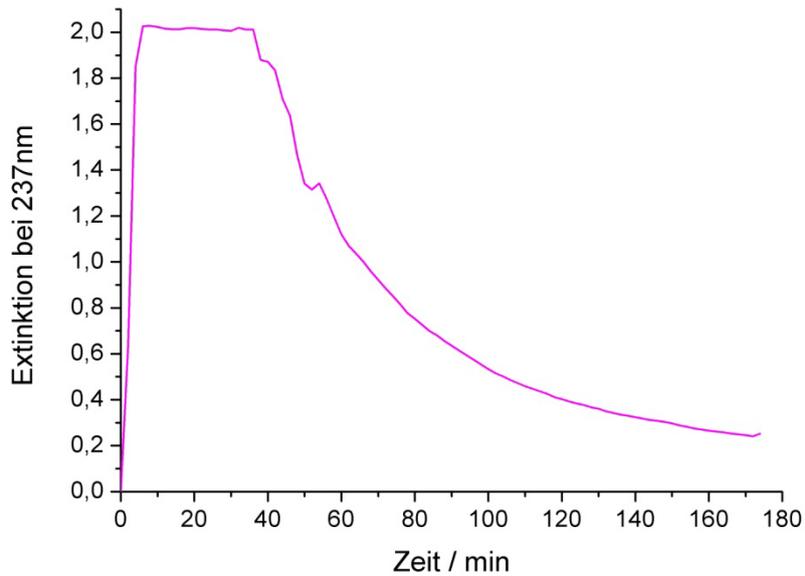


Abbildung 76: UV/Vis-Signal von Amidotrizoesäure bei 237nm während der Adsorption an Aktivkohle in technischer Zelle. Volumenstrom: 100mL/min.

Nachfolgend sollten die adsorbierten Substanzen im Kreislauf durch kathodische Polarisation der Aktivkohle wieder desorbiert werden. Allerdings kann kaum Desorption gemessen werden. In Abbildung 77 ist das charakteristische UV/Vis-Signal von Amidotrizoesäure (237nm) während der Polarisation der Aktivkohle bei -100mA dargestellt. In den ersten 50 Minuten wurde mit 50mL/min umgepumpt, anschließend mit 100mL/min.

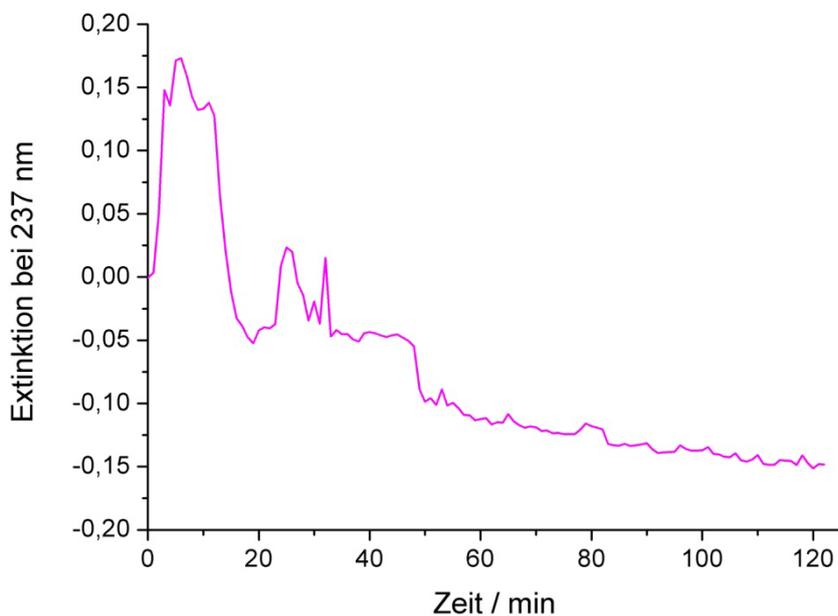


Abbildung 77: UV/Vis-Signal von Amidotrizoesäure während der kathodischen Polarisation der Aktivkohle.

Wie an der sehr niedrigen Extinktionsänderung zu erkennen ist, findet hier nur sehr wenig Desorption statt. Trotzdem ist ein Anstieg der Amidotrizoesäure-Bande innerhalb der ersten 20 Minuten, das heißt innerhalb des ersten Pump-Zyklus zu erkennen. Danach findet Amidotrizoesäure-Abbau statt. In HPLC-Analysen wurden weder desorbiertes Amidotrizoesäure noch Produkte gefunden.

Bei der Desorption von Ibuprofen werden noch kleinere UV/Vis-Signale gemessen.

Gründe für die nicht stattfindende oder nicht messbare Desorption könnten auch hier wieder, wie in Kapitel 4.4.1, eine zu geringe Konzentration an Arzneimittel oder eine schlechte Kontaktierung der Aktivkohle sein.

Die Kontaktierung wird beim Befüllen und Verdichten der Aktivkohle gewährleistet. Im feuchten Zustand wird zwischen dem Anschluss des Kontakt-Metalls bis zum Aktivkohlebett nur ein geringer Widerstand gemessen.

In einem Adsorptions-Desorptions-Experiment mit höher konzentrierter (50 millimolarer) Ibuprofen-Lösung und umgekehrter Pumprichtung bei der Adsorption konnte Produktbildung gemessen werden.

Da die Aktivkohle bei den verwendeten Konzentrationen und Lösungsvolumina nicht voll beladen ist, ist bei oben beschriebenen Experimenten davon auszugehen, dass sich nur in der untersten Schicht der Kohle Substanz befindet. Wenn die Substanz bei Polarisierung im Durchfluss von unten nach oben desorbiert wird, wird sie von der restlichen Kohle, die sie passieren muss, wieder adsorbiert. Wenn stattdessen von oben nach unten adsorbiert und umgekehrt desorbiert wird, müssten Desorptionsprodukte detektiert werden.

Ein Liter einer 50mM Ibuprofen-Lösung wurde von oben nach unten durch die Kohle gepumpt. Bei anschließender Desorption mit -90mA bei umgekehrter Flussrichtung (50mL/min) konnte ein Produkt UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden (Bande bei 240nm in Abbildung 78). Eine geringe Desorption von Ibuprofen mit anschließender Abnahme ist ebenso messbar.

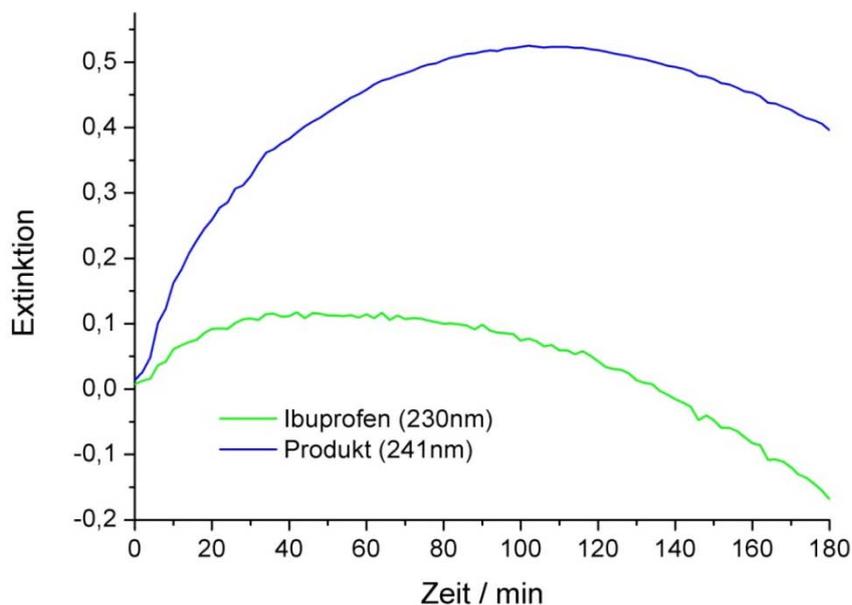


Abbildung 78: UV/Vis-Signale bei Desorption von Ibuprofen bei 50mL/min nach Adsorption in umgekehrter Flussrichtung. Grüne Kurve: Ibuprofen, blaue Kurve: Produkt.

An der BDD-Elektrode bildeten sich weiße Schlieren. In HPLC-Analysen konnte allerdings weder Ibuprofen noch Produkt detektiert werden.

4.5.3 Kombination von Adsorption/Desorption und elektrochemischer Umsetzung zur Elimination von Arzneimittelrückständen in synthetischen Wässern (TZW)

Die in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebene und am TZW betriebene Durchflusszelle wurde nach Beladung der granulierten Aktivkohle polarisiert. An der Stromquelle wurde eine konstante Stromstärke von 50 mA und ein Überspannungsschutz von 50 V eingestellt. In den ersten 2 Tagen des Versuchs konnten die 50 mA nicht erreicht werden wodurch sich durch den Überspannungsschutz eine konstante Spannung von 50 V einstellte. Wie in Abbildung 80 dargestellt, wurde erst nach Entfernen des die A-Kohle fixierenden oberen Geoflieses nach 60 h 50 mA bei etwa 20 V erreicht. Der erhöhte Widerstand mit Geoflies war durch Gasbläschen, die sich im Geoflies anreicherten, bedingt. Die A-Kohle blieb auch nach Entfernen des oberen Geoflieses in der ursprünglichen Schüttung und schwamm nicht auf (Abbildung 79).



Abbildung 79: Foto der Durchflusszelle nach Entfernung des auf der A-Kohle angebrachten Geoflieses.

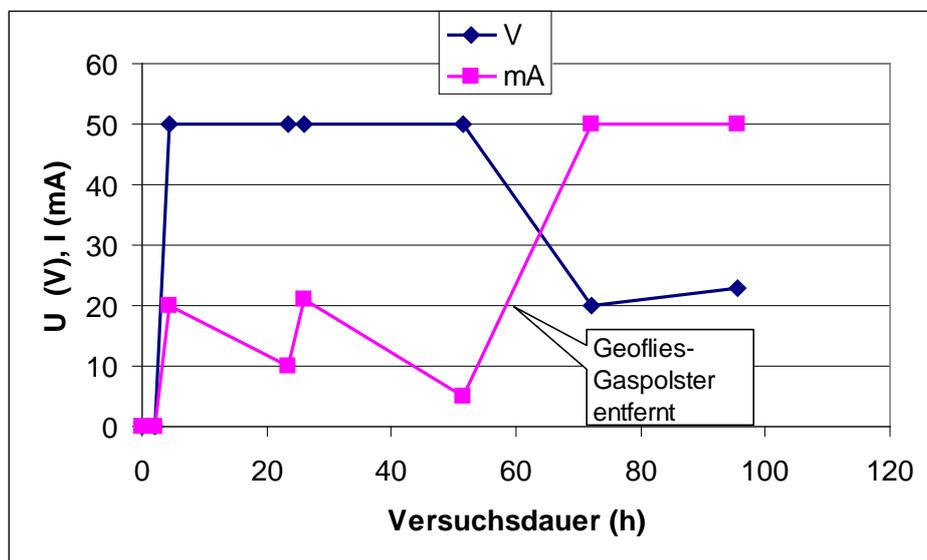


Abbildung 80: Spannung und Stromstärke in einer Durchflusszelle mit BDD zur Untersuchung der Desorption und des Abbaus von ATS.

Die A-Kohle war, wie im Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben mit 1800 mg ATS vorbeladen. Während der 4 Tage mit Polarisation wurde die Durchflusszelle mit ATS-Lösung mit rund 18 mg/L durchströmt. Zum Start und nach 2 Stunden wurden 2 Messungen ohne Polarisation

durchgeführt. In Abbildung 81 wird deutlich, dass ohne Polarisation ATS im Ablauf des Systems unter der BG von 0,24 mg/L liegt. Erst nach Beginn der Polarisation nach 2 Stunden steigt der Ablaufwert auf bis zu 3,3 mg/L an. Nach Entfernung des oberen Geoflieses zur Verringerung des elektrischen Widerstands durch Gasbläschen stieg die Stromstärke an und die ATS-Konzentration fiel wieder unter die BG. Jodid und insbesondere Jodatkonzentrationen stiegen an. Vergleicht man den DOC-Verlauf mit dem des ATS deutet sich eine geringe C-haltige Metabolitenbildung an. Der C-Anteil im ATS Molekül liegt bei 0,22. Im Chromatogramm der HPLC konnten nach Einsetzen der Polarisation 2 Peaks nachgewiesen werden. Der Verlauf der relativen Flächen dieser Peaks ist in Abbildung 82 zu sehen.

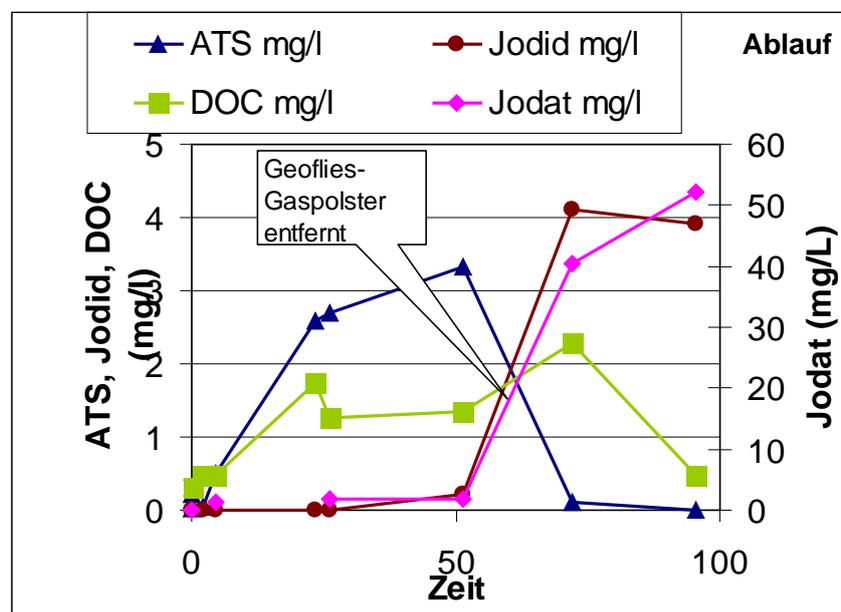


Abbildung 81: ATS, Jodid, Jodat und DOC im Ablauf der Durchflusszelle im Versuchsverlauf.

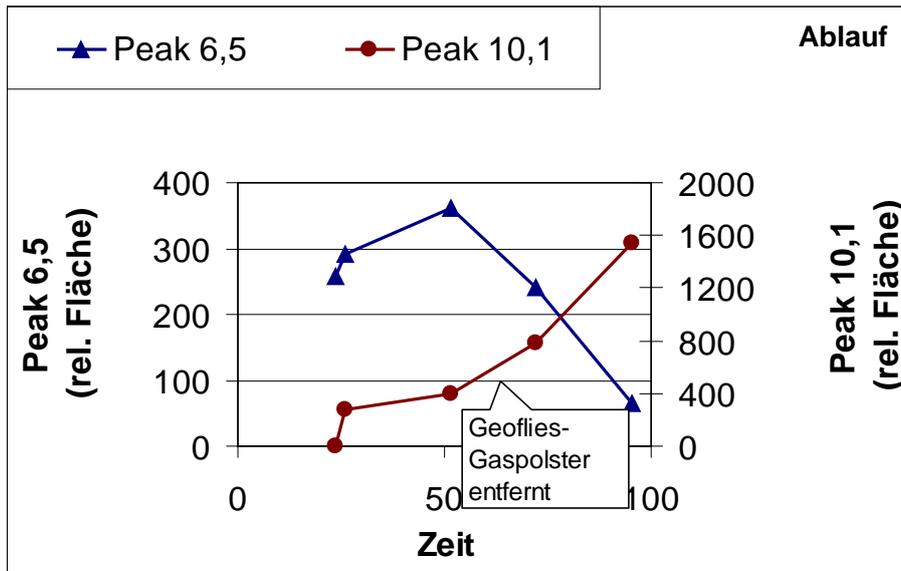


Abbildung 82: Metabolitenbildung in der Durchflusszelle gemessen im Ablauf.

Berechnet man die Stoffmengenäquivalente der ATS-Bestandteile und verrechnet diese mit den tatsächlich gemessenen Konzentrationen lassen sie sich direkt vergleichen. Beispielsweise entsprechen 3 Mol I_1 einem Mol ATS, die Äquivalentmolmasse I_1 beträgt 380,7 g/mol, für IO_3^- ergeben sich analog dazu 524,7 g/mol. Multipliziert mit der Konzentration im Experiment ergibt sich eine ATS-Äquivalente Stoffmengenkonzentration. In Abbildung 83 wurden die so berechneten Stoffmengenkonzentrationen für die Ergebnisse nach 96 h und zu allen Probenahmestellen dargestellt. Die deutlich über dem Zulaufwert von ATS liegenden Konzentrationen von Iodid und Iodat belegen einen elektrochemischen Umsatz von ATS weit über die Zulaufkonzentration hinaus. Warum die Iodidkonzentration im Anodenraum wieder zurückgeht, bleibt ungeklärt. Möglich ist eine Oxidation an der Anode zu I_2 oder anderen I-Spezies. Wie in Abschnitt 4.7.2 beschrieben ist die Bildung von Iod wahrscheinlich. Jodat als alleiniges Oxidationsprodukt scheidet aus, da die Summe von Jodid und Jodat in der Probe aus P1 deutlich über den Werten aus P2 und Ablauf liegt.

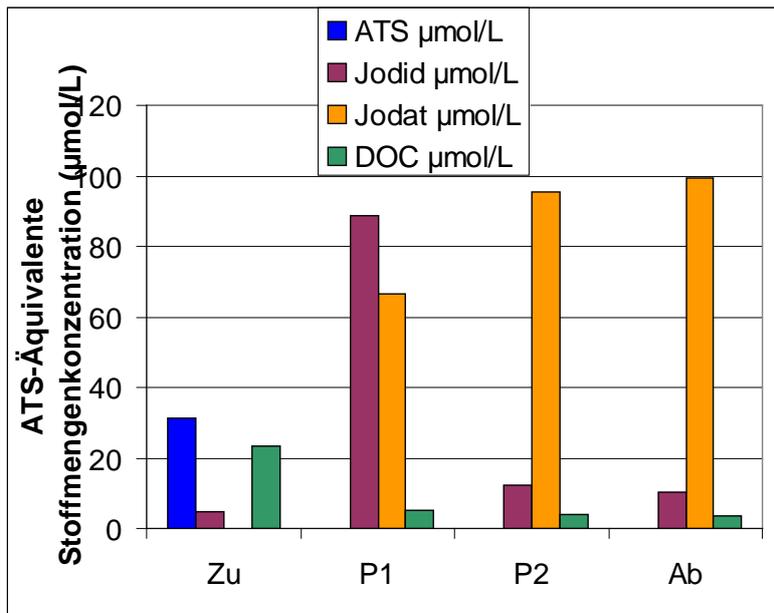


Abbildung 83: ATS-Äquivalente Stoffmengenkonzentrationen entlang der Fließstrecke nach 96h.

Insgesamt wird mit diesem Versuch eine signifikante wenn auch geringe ATS-Desorption durch Polarisation (Abbildung 81) und ein elektrochemischer Abbau von an der A-Kohle sorbiertem ATS belegt. Ob der ATS-Abbau direkt an der A-Kohle oder nach Desorption erfolgt, lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht klären. Die nur geringen DOC-Konzentrationen sind möglicherweise ein Hinweis auf eine Deiodierung ohne weitergehenden Abbau des ATS-Moleküls. Für eine Aufklärung des Abbaumechanismus sind weitergehende Untersuchungen notwendig.

4.5.4 Kombinierte Adsorption – Desorption in geteilter Laborzelle

Um eine bessere Beladung und Kontaktierung der Aktivkohle zu gewährleisten, wurden weitere Messreihen mit kleineren Aktivkohlemengen (300mg) in einer Laborzelle durchgeführt. Die Aktivkohle wurde in einen Zylinder aus platinisiertem Titan-Streckmetall eingepresst. Als Zelle wurden zwei Halbzellen mit je 30mL Volumen verwendet, die durch eine Nafion-Membran getrennt waren. Dadurch konnte der Abbau an der Gegenelektrode verhindert werden. Als Arzneimittel wurde Ibuprofen gewählt, da es bei negativer Polarisation der Aktivkohle nicht abgebaut wird.

Die Aktivkohle befand sich schon während der Adsorption in dem Streckmetall-Zylinder. Die Adsorption erfolgte aus gerührter, 5 millimolarer Ibuprofen-Lösung (30mL).

Das Ziel dieser Messungen war zum einen, die Leistungsfähigkeit der Desorption zu ermitteln. Dazu wurden Adsorption und Desorption gegenübergestellt und Zeiten und Konzentrationen verglichen. Zum anderen wurde durch mehrere Adsorption – Desorptions-Zyklen die Langzeitstabilität des Systems überprüft.

4.5.4.1 Leistungsfähigkeit der Desorption

Die Aktivkohle wurde über Nacht mit Ibuprofen beladen. Nach 16 Stunden waren ca. 80% adsorbiert. Als Maß für die Konzentration wurde hier eine kleinere Ibuprofen-Bande bei 265nm herangezogen, da die Extinktion der größeren Bande bei höheren Konzentrationen nicht mehr messbar ist. In Abbildung 84 sind UV/Vis-Spektren der Ausgangslösung (hellgrün) und der Lösung nach erfolgter Adsorption (dunkelgrün) dargestellt. Die Extinktion bei 265nm geht von 0,76 auf 0,16 zurück.

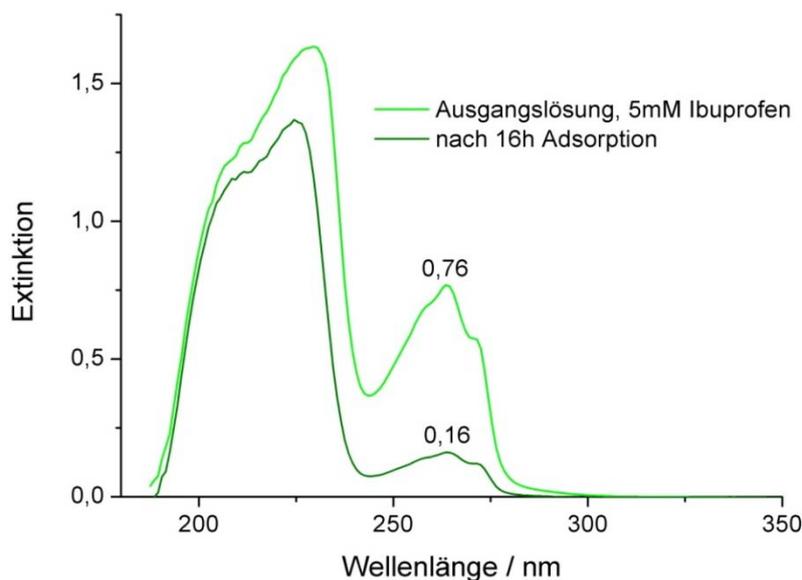


Abbildung 84: UV/Vis-Spektren von 5mM Ibuprofen-Lösung vor (hellgrün) und nach 16h Adsorption (dunkelgrün).

Im Anschluss daran wurde die beladene Aktivkohle in Natriumsulfat-Lösung kathodisch polarisiert. Das Ansteigen der UV/Vis-Bande bei 265nm weist auf die Desorption von Ibuprofen hin. Zuerst wurde 40 Minuten stromlos desorbiert, danach bei einer konstanten Spannung von -800mV (ca. -2mA). Wie in Abbildung 85 zu erkennen ist, steigt die Desorption bei Einschalten der Spannung stark an und erreicht innerhalb von 60 Minuten ein Maximum.

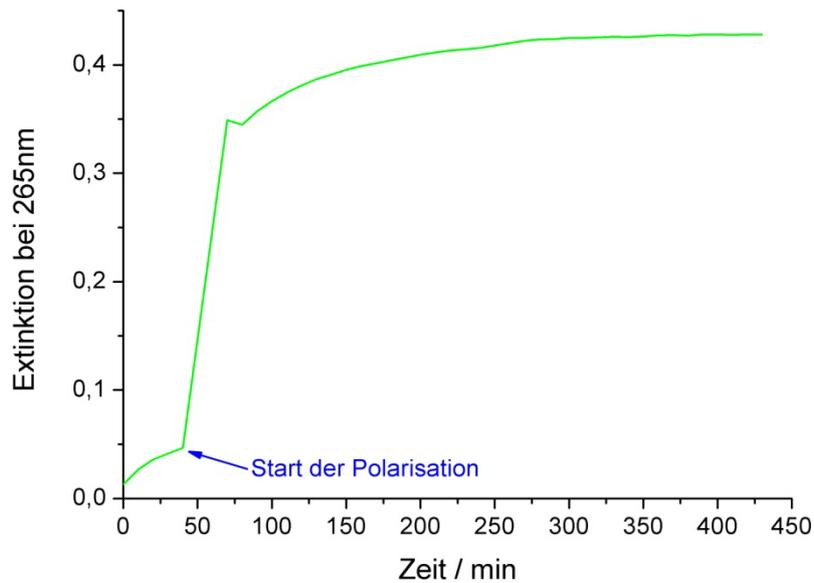


Abbildung 85: Darstellung der Desorption von Ibuprofen anhand des UV/Vis-Signals bei 265nm.

Die Extinktion der Bande bei 265nm steigt um 0,4 Größeneinheiten. Im Vergleich mit der Adsorption wurden ca. 65% des Ibuprofens in kurzer Zeit durch kathodische Polarisation desorbiert.

4.5.4.2 Langzeitstabilität des Systems

Mehrere dieser Adsorptions – Desorptions-Zyklen wurden mit der gleichen Kohle und frischer Ibuprofen-Lösung wiederholt. Um den Einfluss des Desorptionsschrittes auf die Adsorption zu ermitteln, wurden die Adsorptionskurven von 4 aufeinanderfolgenden Zyklen verglichen. Die Abnahme der UV/Vis-Signale bei 265nm zeigen die Adsorption von Ibuprofen (Abbildung 86).

Um den Einfluss einer Polarisation auf die Adsorption zu untersuchen, erfolgte die 4. Adsorption bei Potentialen von +300mV bis +800mV.

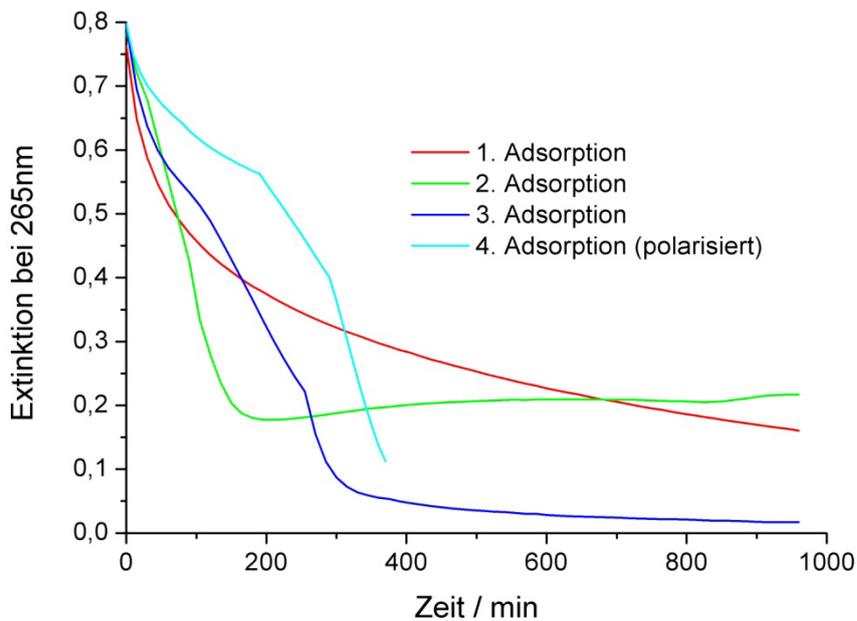


Abbildung 86: Vergleich von 4 aufeinanderfolgenden Adsorptionen.

Tendenziell wird die Adsorption bei späteren Zyklen besser und ein Grenzwert ist schneller erreicht. Dies weist auf einen positiven Einfluss der elektrochemischen Desorption hin. Die polarisierte Adsorption (hellblau) verläuft vergleichbar mit den nicht-polarisierten. Nach 4 Zyklen ist noch kein Nachlassen der Adsorptionsleistung zu erkennen.

Adsorptionsmaxima sind nach 3 – 6 Stunden erreicht. Im Vergleich dazu ist die Desorption zwar nicht vollständig, jedoch das Maximum nach 1 Stunde deutlich schneller erreicht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist demnach die Adsorption der Spurenstoffe an Aktivkohle.

4.6 Effekt von Polarisation und elektrochemischen Reaktionen auf die Biofilmbildung

In die beiden im Abschnitt 3.2.2.2 beschriebenen und am TZW betriebenen Durchflusszellen wurden Edelstahl-Streckmetall-Elektroden eingebaut. Das elektrische Feld der ersten Säule wurde unter galvanostatischen Bedingungen bei 50mA betrieben. Das elektrische Feld wurde für 24 Stunden betrieben, bevor die Aktivkohle ausgebaut und in Batchflaschen überführt wurde. Die zweite Säule diente als Referenz und wurde nicht polarisiert.

Potentielle negative Auswirkungen eines elektrischen Feldes auf die Aktivkohle besiedelnden Mikroorganismen wurden zum einen über den Parameter Gesamtkeimzahl (GKZ) und zum anderen über den biologischen Sauerstoffbedarf (BSB), der in einem dem Durchflussversuch anschließenden Abbaueversuch ermittelt wurde, bestimmt.

Die GKZ wurde sowohl aus der wässrigen Phase als auch durch Ablösung der Mikroorganismen von der Aktivkohle mittels Ultraschall ermittelt. Mit Ausnahme des Wertes im Ablauf nach 2 Stunden konnte kein signifikanter Unterschied der GKZ zwischen elektrochemisch behandelter und unbehandelter Durchflusszelle ermittelt werden (Abbildungen 87, 88, 89).

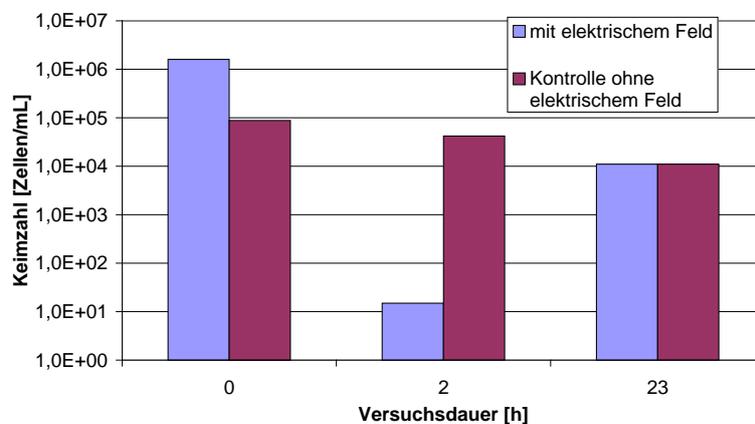


Abbildung 87: Gesamtkeimzahlen im Durchflusszellenablauf.

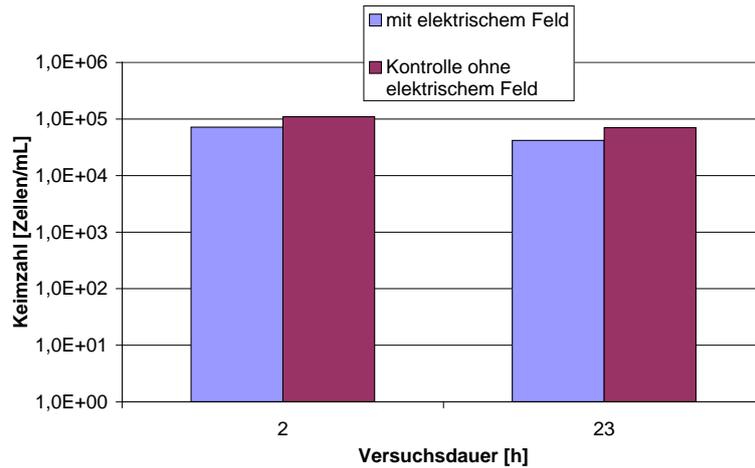


Abbildung 88: Gesamtkeimzahlen aus der Mitte der A-Kohleschüttung.

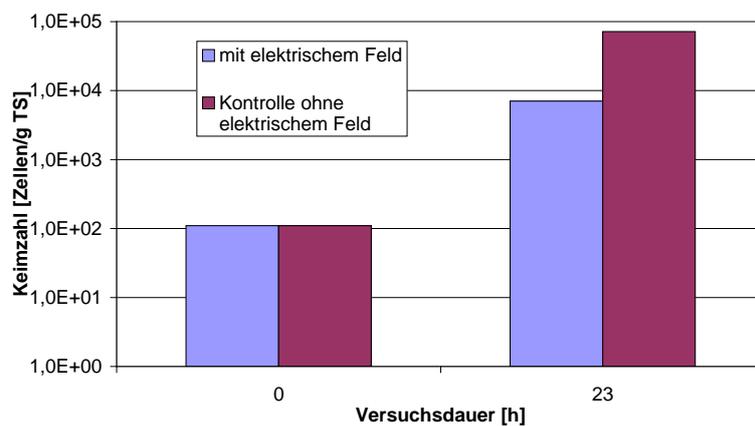


Abbildung 89: Gesamtkeimzahlen aus der A-Kohle zu Versuchsende.

Nach der Polarisation wurde die A-Kohle aus den Durchflusszellen ausgebaut und in OxiTop-Versuchen (Messprinzip siehe Abschnitt 3.2.3.2) hinsichtlich des biologischen Sauerstoffbedarfs der an der A-Kohle haftenden Mikroorganismen untersucht. Die Ansätze wurden in Mineralmedium mit Zusatz eines Nitrifikationshemmstoffes durchgeführt. Dazu wurde in einen Teil der Ansätze Acetat als leichtverwertbares Substrat zugesetzt. Als Referenz diente eine Sterilkontrolle. Eine Übersicht der Ansätze gibt Tabelle 23.

Tabelle 23: Übersicht der OxiTop Ansätze.

Ansatzbezeichnung	Acetat	Aktivkohlezugabe	Erläuterung
EC AK 1	X	el.-chem. behandelte AK	Ansatz 1 mit elektr.-chem. behandelter AK + Acetat
EC AK 2	X	el.-chem. behandelte AK	Ansatz 2 mit elektr.-chem. behandelter AK + Acetat
OEC AK1	X	unbehandelte AK	Ansatz 1 mit unbehandelter AK + Acetat
OEC AK2	X	unbehandelte AK	Ansatz 2 mit unbehandelter AK + Acetat
BL EC AK	-	el.-chem. behandelte AK	Kontrolle mit elektr.-chem. behandelter AK ohne Acetat
BL OEC AK	-	unbehandelte AK	Kontrolle mit unbehandelter AK ohne Acetat
ST	X	unbehandelte AK	Sterilkontrolle mit unbehandelter AK mit Acetat

In Abbildung 90 sind die Sauerstoffverbrauchskurven dargestellt. Die Sterilkontrolle zeigt den systembedingten Blindwert. Der Sauerstoffverbrauch in den Ansätzen mit Acetat sind mit und ohne elektrochemischer Behandlung gleich. Der Sollverbrauch bei der eingewogenen Acetatmenge betrug allerdings nur 25 mg/L. In den Ansätzen ohne Acetat zeigt sich ein im Vergleich verzögerter Sauerstoffverbrauch, der aber zu Versuchsende auf ähnliche Werte wie mit Acetat kommt. Der auf der A-Kohle, die mehrere Monate im Ablauf einer Kläranlage in Betrieb war, sorbierte TOC ist die Ursache für diesen Sauerstoffverbrauch.

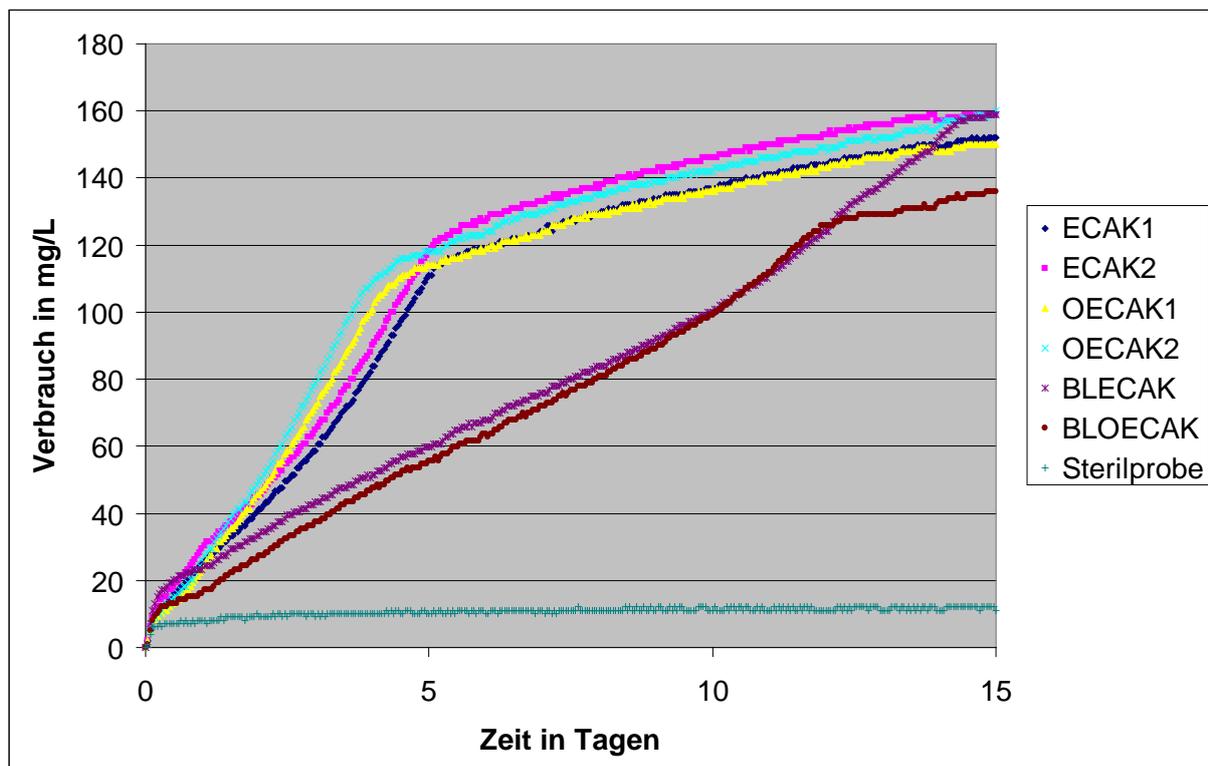
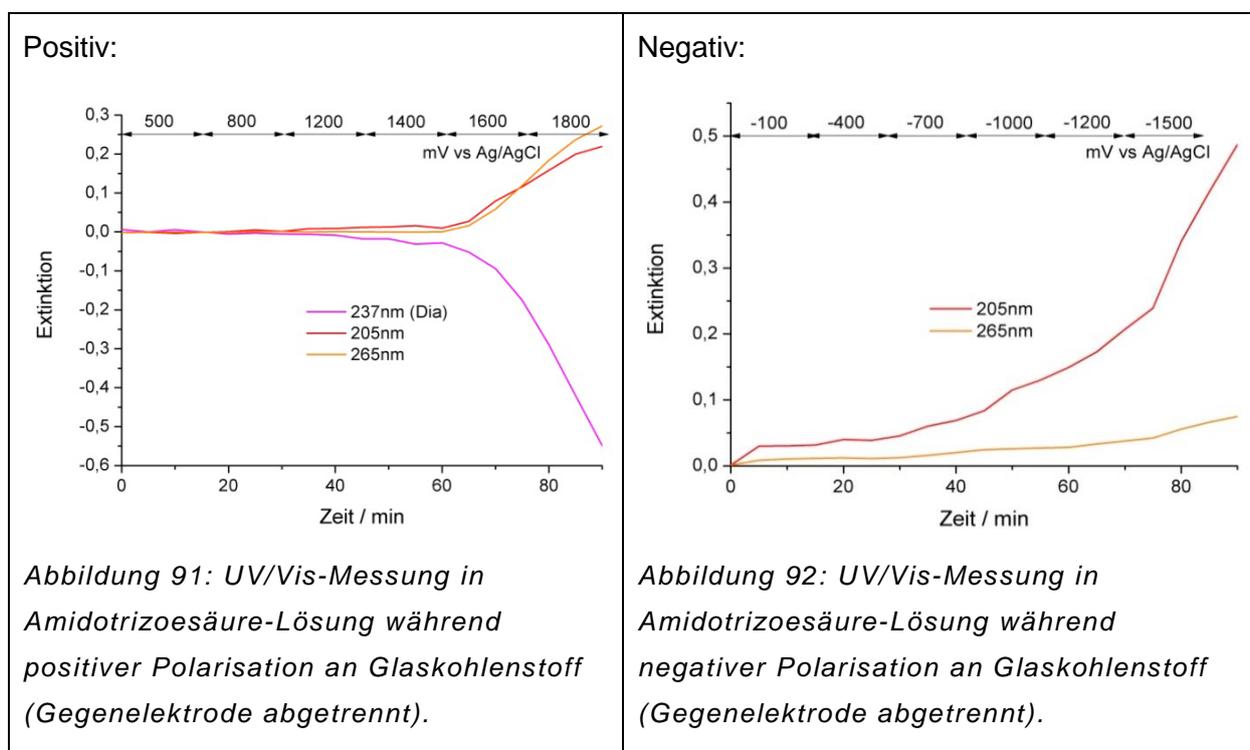


Abbildung 90: Biologischer Sauerstoffbedarf im OxiTop-Versuch (Übersicht der Ansätze in Tabelle 23).

Insgesamt zeigt sich weder im Vergleich der Keimzahlen noch im biologischen Sauerstoffverbrauch ein Unterschied. Ein Einfluss des elektrischen Feldes und der elektrochemischen Reaktionen auf die Aktivität des Biofilms einer bewachsenen A-Kohle konnte damit nicht gezeigt werden. In Hinblick auf den biologischen Abbau der Spurenstoffe und deren Metabolite, ist dieser Befund als positiv für das Verfahren zu werten.

4.7 Abbau und Mechanismus-Aufklärung von Amidotrizoesäure

Wie in Kapitel 4.1.3 bereits erwähnt findet bei der Polarisierung von Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff bei abgetrennter Gegenelektrode sowohl oxidativer als auch reduktiver Abbau statt. In den Abbildungen 91 (positive Polarisierung) und 92 (negative Polarisierung) sind UV-Vis-Banden von Amidotrizoesäure (237nm) und Produkten dargestellt, die während der Polarisierung aufgenommen wurden. Die Polarisierung erfolgte in Sprüngen von +500 bis +1800mV beziehungsweise von -100 bis -1500mV.



Aufgrund der unterschiedlichen UV/Vis-Spektren werden hier unterschiedliche Abbau-Mechanismen vermutet. Bei positiver Polarisierung (links) findet ab 1400mV Amidotrizoesäure-Abbau (pinke Kurve) mit gleichzeitiger Produktbildung (rote und orange Kurven) statt. Bei negativer Polarisierung (rechts) werden ab -1000mV Produkte gebildet. Amidotrizoesäure-Abnahme ist hier nicht messbar, da die Bande von Produktbanden überlagert wird.

In Desorptionsexperimenten (Kapitel 4.4.3) wurde die Entstehung eines HPLC-Peaks bei negativer Polarisierung der beladenen Aktivkohle gemessen, was ebenfalls auf den reduktiven Abbau von Amidotrizoesäure hinweist.

4.7.1 Spektroelektrochemische Messungen von Amidotrizoesäure

Der Einfluss des Potentials beim Abbau von Amidotrizoesäure wurde untersucht. Hierzu wurde ein spektroelektrochemisches Mess-System eingesetzt, das vom Ingenieurbüro Peter Schrems zur Verfügung gestellt wurde. In diesem System sind UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an rotierenden Elektroden möglich. Die Elektrode selbst dient als Spiegel für den Lichtleiter, sodass Änderungen auf oder direkt vor der Elektrode gemessen werden. Aufgrund des großen Zell-Volumens von ca. 500mL sind Messungen über eine längere Zeit möglich, ohne die Substanzen quantitativ umzusetzen.

Am Beispiel von Carbamazepin wurde in Kapitel 4.1.3 gezeigt, dass die Höhe des Potentials einen Einfluss auf die Abbauewege haben kann. Der Einfluss des Potentials auf den Abbau von Amidotrizoesäure wurde in der oben beschriebenen Spektroelektrochemie-Zelle untersucht.

Die Messungen wurden in 0,5mM Amidotrizoesäure-Lösung durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoff-Elektrode mit ca. 0,8cm², als Referenz eine Kalomel-Elektrode (+243mV vs HNE) und als Gegenelektrode ein Platin-Blech. Die UV/Vis-Sonde war 1mm vor der Elektrode platziert, sodass ein Lichtweg von 2mm resultierte.

Die Elektrode wurde bei -1400mV und -1800mV vs. Kalomel polarisiert. UV/Vis-Spektren, die währenddessen aufgenommen wurden, zeigen die Entstehung von Banden, was auf Produktbildung hinweist. In Abbildung 93 (links) ist die Polarisation bei -1400mV dargestellt in Abbildung 94 (rechts) die Polarisation bei -1800mV.

-1400mV vs Kalomel:

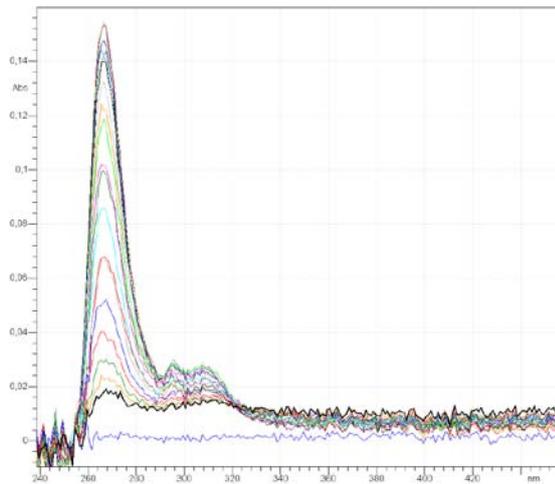


Abbildung 93: Aufnahme von UV/Vis-Spektren während der Polarisation von 0,5mM Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff bei **-1400mV** vs. Kalomel.

-1800mV vs Kalomel

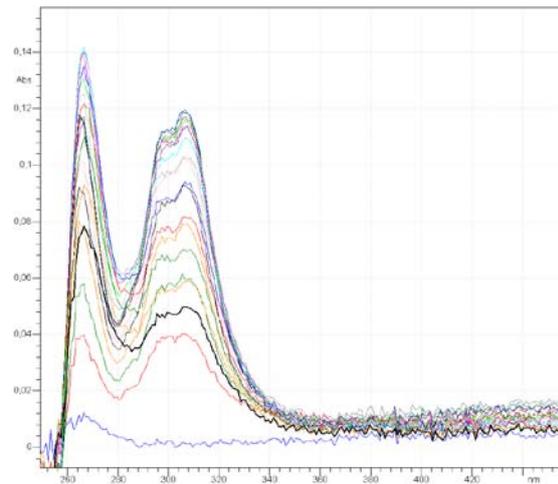


Abbildung 94: Aufnahme von UV/Vis-Spektren während der Polarisation von 0,5mM Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff bei **-1800mV** vs. Kalomel.

Bei der Polarisation mit -1400mV entsteht eine Bande bei 266nm, was für die Entstehung eines Produktes spricht. Wird mit -1800mV polarisiert, entsteht zusätzlich noch eine Bande bei ca. 305nm, die auf die Entstehung eines weiteren Produktes zurückzuführen ist.

Bei rotierender Arbeitselektrode konnten bisher noch keine Messungen durchgeführt werden.

Bei negativen Potentialen kann die Abspaltung von Iod-Atomen aus dem Molekül erfolgen. Dies wird im Folgenden (Kapitel 4.7.2 bis 4.7.4) weiter untersucht.

4.7.2 Reduktive Deiodierung von Amidotrizoesäure

In mehreren Veröffentlichungen wurde die reduktive Dehalogenierung von halogensubstituierten organischen Verbindungen beschrieben [51]. Amidotrizoesäure trägt drei Iod-Substituenten am aromatischen Ring, sodass auch hier reduktive Deiodierung möglich ist [52, 53, 54].

Bei Polarisation einer relativ hoch konzentrierten Amidotrizoesäure-Lösung konnte die Abspaltung von Iodid gezeigt werden. Hierzu wurde ein kleines Volumen von 2mL einer 25 millimolaren Amidotrizoesäure-Lösung in ungeteilter Zelle polarisiert. Als Anode diente eine BDD-Elektrode mit einer Fläche von 2cm², als Kathode ein Platin-Blech der gleichen Größe. Bei konstantem Strom von 2mA/cm² wurde eine kräftige Braunfärbung der Lösung

beobachtet, die den charakteristischen Iod-Geruch aufwies. Das kathodisch abgespaltene Iodid wird an der Anode zu elementarem Iod oxidiert.

Als weiterer Beweis wurde das Experiment unter Anwesenheit von Silbernitrat (AgNO_3) wiederholt. Anstatt der Braunfärbung fiel hier gelblicher Niederschlag aus, der röntgendiffraktometrisch als Silberiodid (AgI) identifiziert wurde. Das abgespaltene Iodid wurde direkt ausgefällt, sodass keine nachfolgende Oxidation zu Iod stattfinden konnte. In HPLC-Messungen wurde nur noch wenig Amidotrizoesäure und kaum Produkte gefunden (Tabelle 24), woraus geschlossen wird, dass das deiodierte Amidotrizoesäure an der Anode weiter abgebaut wurde.

Das Ausfällen von Iodid als AgI führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung der Kathodenreaktion auf die Seite verstärkter Deiodierung. Da die Oxidation von Iod in diesem Fall als Konkurrenz-Reaktion entfällt, findet an der Anode als einzige Reaktion der Abbau des deiodierten Amidotrizoesäure (Dia^*) statt, was zu einer hohen Abbaurrate von über 90% führt.

Im Gegensatz dazu findet in der Messung ohne AgNO_3 -Zugabe unter sonst gleichen Bedingungen nur 65% Amidotrizoesäure-Abbau statt. Dies ist dadurch zu erklären, dass an der Anode die Oxidation von Iodid zu Iod bevorzugt abläuft.

Die Elektrodenreaktionen sind in Tabelle 24 gegenübergestellt.

Tabelle 24: Elektrodenreaktionen bei Abbau von Amidotrizoesäure mit und ohne AgNO_3 als Fällungsmittel.

	Kathode	Anode	Abbau Dia	Produkte (HPLC)
Ohne AgNO_3	$\text{Dia} + e^- \rightarrow \text{Dia}^* + \text{I}^-$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e^-$ $(\text{Dia}^* \rightarrow \text{X})$	65%	4,5min 5,4min 6,6min 7,0min (Dia)
Mit AgNO_3	$\text{Dia} + e^- \rightarrow \text{Dia}^* + \text{I}^-$ Folgereaktion: $\text{I}^- \xrightarrow{\text{AgNO}_3} \text{AgI} \downarrow$	$\text{Dia}^* \rightarrow \text{X}$ <i>X: nicht identifizierte Abbau- oder Mineralisierungsprodukte</i>	>90%	4,5min 7,0min (Dia)

Die in HPLC-Messungen detektierten Produkte konnten mittels HPLC-MS identifiziert werden (Vorgriff auf Kapitel 4.7.3). Unter Anwesenheit von Silbernitrat wird nur Iodid gefunden, was bedeutet, dass weitgehende Mineralisierung stattgefunden hat. Ohne Zugabe von Silbernitrat

entstehen 1 bis 3fach deiodierte Produkte, die an der Anode nicht weiter abgebaut werden, da dort bevorzugt Iodid oxidiert wird.

4.7.3 Identifizierung der Abbau-Produkte

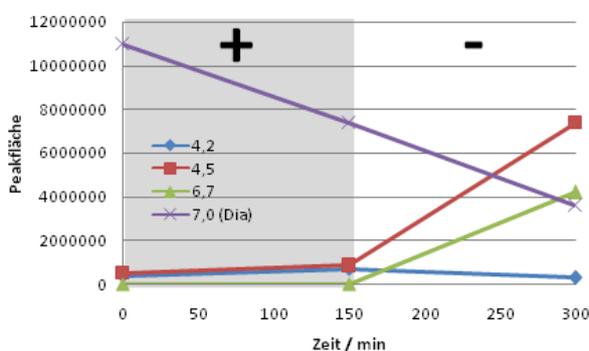
Weitere Experimente wurden in geteilten Zellen mit größeren Volumina (30mL) durchgeführt. Als Anode diente eine BDD-Elektrode (2cm²), als Gegenelektrode ein Platin-Blech (2cm²). Die 0,1 millimolare Amidotrizoesäure-Lösung wurde bei konstantem Strom von 2mA/cm² polarisiert.

Um zu ermitteln, ob die reduktive Deiodierung einen Einfluss auf den weiteren Abbaumechanismus hat, wurden die Polaritäten der Halbzellen nach einer gewissen Polarisationsdauer vertauscht.

Nach 150 Minuten wurden die Elektroden und somit die Polaritäten in beiden Halbzellen vertauscht. Durch HPLC-Messungen wurde Amidotrizoesäure-Abbau und Produktbildung verfolgt. Die Flächen der verschiedenen Peaks als Maß für die Konzentration sind in Abbildung 95 dargestellt. Auf der linken Seite sind die Messungen aus der linken Halbzelle, rechts die aus der rechten Halbzelle dargestellt. Findet zuerst positive Polarisation statt (links, grau unterlegt) ist Amidotrizoesäure-Abbau ohne Produktbildung messbar. Bei anfänglicher negativer Polarisation (rechts, weiß unterlegt) findet Amidotrizoesäure-Abbau in gleichem Maß statt, allerdings entstehen hier 2 Produkte.

Nach Umpolung der Zellen ist auf der linken Seite (negativ) Produktbildung zu beobachten, während auf der rechten Seite (grau) eine Produktzersetzung durch positive Polarisation stattfindet. Amidotrizoesäure wird auch hier gleichmäßig abgebaut.

Linke Zelle:



Rechte Zelle:

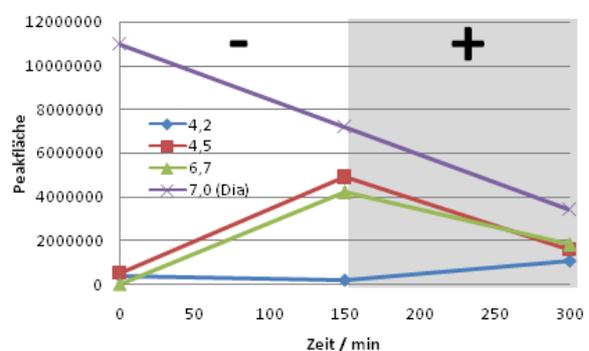


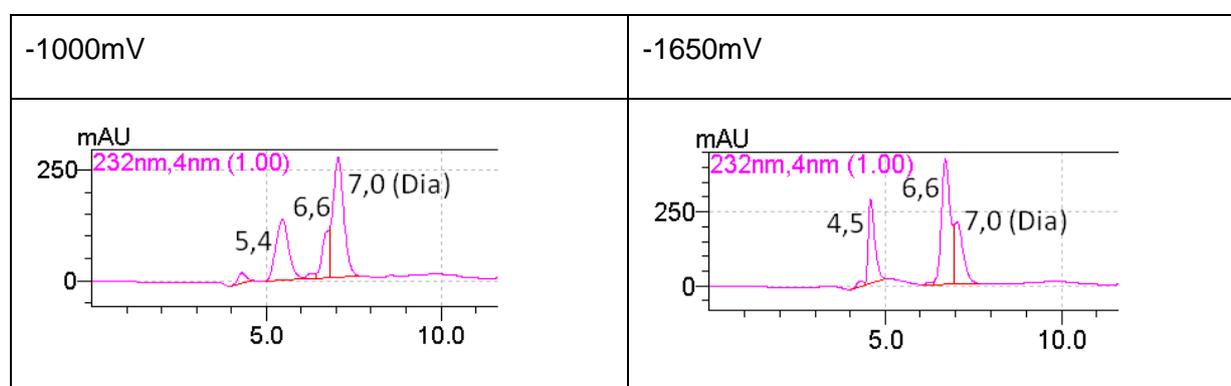
Abbildung 95: Amidotrizoesäure-Abbau und Produktbildung in geteilter Zelle (HPLC-Messungen).

An der Kathode wird Iodid aus Amidotrizoesäure abgespalten. Wie aus dem gleichmäßigen Abbau von Amidotrizoesäure in allen Halbzellen zu schließen ist, findet an der BDD-Anode

Mineralisierung statt, und zwar nicht nur von deiodierten Produkten, sondern auch von Amidotrizoesäure.

Zur Identifikation der Produkte wurde Amidotrizoesäure-Lösung in geteilter Zelle bei unterschiedlichen Potentialen polarisiert. Als Arbeitselektrode diente Glaskohlenstoff (2cm²). Die eingestellten Potentiale lagen bei -1000mV vs Ag/AgCl und -1650mV. Wie in Abbildung 92 zu sehen ist, findet Produktbildung ab ca. -1000mV statt. Bei -1650mV ist Wasserstoff-Entwicklung zu beobachten. In Tabelle 25 sind HPLC-Messungen der Proben dargestellt.

Tabelle 25: HPLC-Messungen nach Polarisation von Amidotrizoesäure an Glaskohlenstoff in geteilter Zelle.



Die Produkte wurden mittels HPLC-MS-Analytik an der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz identifiziert. Die gemessenen HPLC-Peaks wurden folgendermaßen zugeordnet (Tabelle 26):

Tabelle 26: Identifizierung der Produkte und Zuordnung zu HPLC-Peaks.

HPLC-Peak	Produkt
4,5min	Iodid-Verbindung, möglicherweise Iodmethan
5,4min	Doppelpeak: 1fach und 2fach deiodiertes Amidotrizoesäure
6,6min	3fach deiodiertes Amidotrizoesäure
7,0min	Amidotrizoesäure

Bei der Polarisation mit -1000mV sind alle drei möglichen Deiodierungsprodukte entstanden, bei -1650mV hat vollständige Deiodierung stattgefunden.

Die Iodid-Verbindung ist kein Abbauprodukt von Amidotrizoesäure. Vergleichsmessungen mit Natriumiodid-Lösung haben ergeben, dass diese Verbindung während der HPLC-Messung aus Laufmittelbestandteilen entsteht. Das Auftauchen des Peaks bei 4,5 Minuten kann allerdings als Nachweis für Iodid, das aus Amidotrizoesäure abgespalten wurde, gesehen werden.

4.7.4 Cyclovoltammetrie von Amidotrizoesäure

Der Mechanismus der Deiodierung soll anhand von cyclovoltammetrischen Untersuchungen aufgeklärt werden. Hierzu wurden Cyclovoltammogramme (CV's) einer 2 millimolaren Amidotrizoesäure-Lösung in 0,2M Natriumsulfat gemessen. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffelektrode mit einer Fläche von 7mm², als Gegenelektrode ein Platin-Blech und als Referenz-Elektrode eine Quecksilbersulfat-Elektrode mit einem Potential von 650mV vs NHE. Das Potential ist hier bezüglich der Normalwasserstoff-Elektrode angegeben.

Verschiedene Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 96 dargestellt. Die Scans (rote, grüne und blaue Kurve) starten jeweils in kathodische Richtung und unterscheiden sich durch ihr kathodisches Umkehrpotential. Die schwarze Kurve wurde in reiner Natriumsulfat-Lösung aufgenommen.

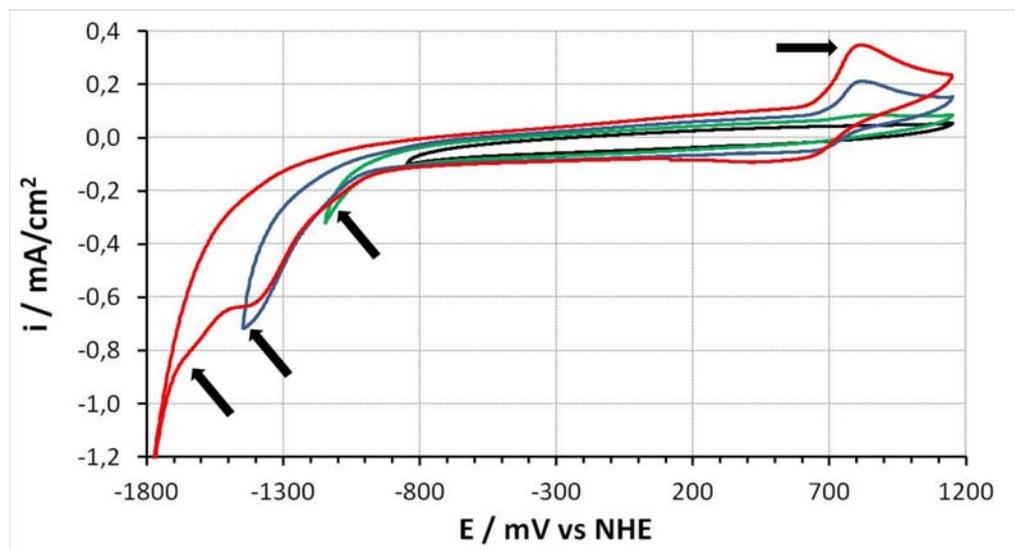


Abbildung 96: CV's einer 2mM Amidotrizoesäure-Lösung an Glaskohlenstoff (blaue, grüne und rote Kurven), aufgenommen mit 50mV/s. Schwarze Kurve: CV in Natriumsulfat.

Im kathodischen Bereich des Cyclovoltammogramms können drei Peaks unterschieden werden, bei -1100mV, -1500mV und -1700mV vs. NHE. Diesen drei Peaks wird die stufenweise Deiodierung der Amidotrizoesäure zugeordnet, wie sie in Abbildung 97 dargestellt ist. Für die Abspaltung des ersten Iod-Atoms gibt es zwei Möglichkeiten: ortho-Position oder para-Position zur Carboxylat-Gruppe.

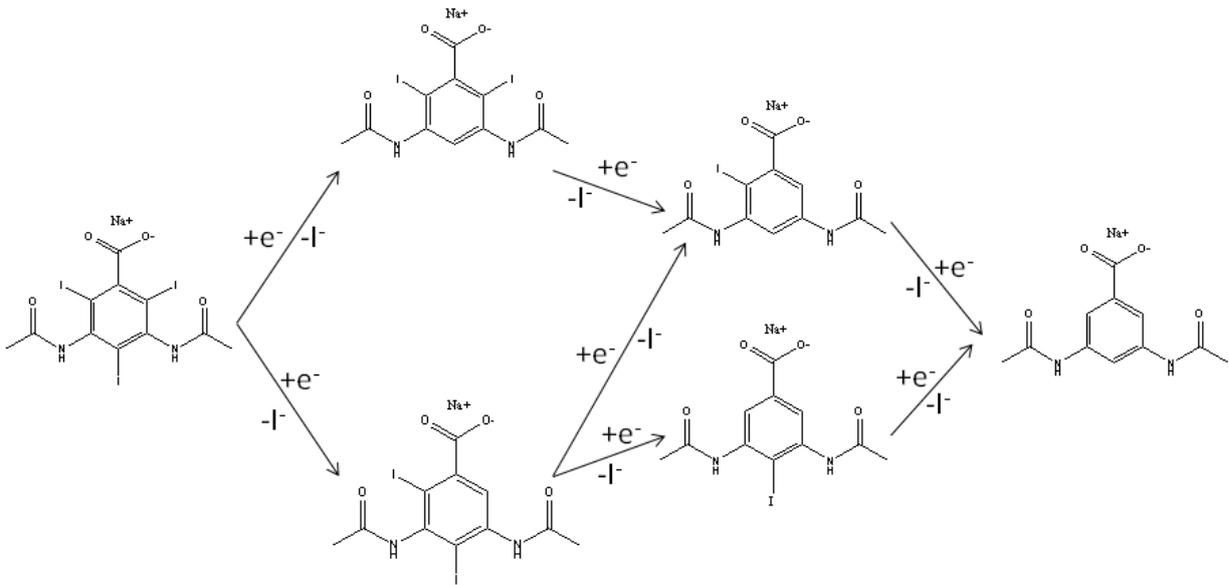


Abbildung 97: Schematische Darstellung der stufenweisen Deiodierung von Amidotrizoesäure.

Der anodische Peak entsteht erst nach Durchlaufen eines kathodischen Potentials von -1000mV vs. NHE und ist auf die Oxidation von Iodid zu Iod zurückzuführen.

4.8 Ableitung von Gesetzmäßigkeiten

Es zeigte sich, dass der elektrochemische, oxidative Abbau an BDD-Elektroden deutlich effizienter abläuft als an Glaskohlenstoff- oder Platin-Elektroden. Obwohl die BDD-Elektroden sehr teuer sind, sind sie über die Betriebsdauer betrachtet aufgrund ihrer Stabilität und ihrer Effizienz die bessere Wahl.

Des Weiteren zeigten die Untersuchungen, dass sowohl für eine effiziente Desorption der adsorbierten Substanzen aus der Aktivkohle, als auch für einen effizienten Abbau dieser Stoffe höhere Potentiale erforderlich sind. Dennoch zeigt die untenstehende Betriebskostenkalkulation, dass der elektrochemische Abbau sehr kosteneffizient durchführbar ist.

Die Desorption sollte bei negativen Potentialen erfolgen, weil viele Pharmazeutika anionisch sind. Außerdem zeigte sich auch, dass die Desorption neutraler Moleküle bei negativen Potentialen möglich ist.

Halogenierte Röntgenkontrastmittel können sowohl oxidativ, als auch reduktiv umgesetzt werden. Bei der elektrochemischen Reduktion dieser Stoffe kommt es zur Abspaltung der Halogene. Diese Dehalogenierung erfolgt schrittweise, wie am Beispiel der Amidotrizoesäure gezeigt werden konnte.

4.9 Betriebskostenkalkulation

Das ökonomische Potential der elektrochemischen Regenerierung von Aktivkohle zeigt sich an folgender Betriebskostenabschätzung. Für diese Abschätzung wurde zugrunde gelegt, dass die stromlose Adsorption über eine Woche läuft und danach eine Regenerierung erforderlich ist. Eine wöchentliche Regenerierung ist lediglich eine Abschätzung, da der zeitliche Verlauf der Sättigung der Aktivkohle nicht bekannt ist.

Der Neupreis für 1kg Aktivkohle (Steinkohle „Hydraffin 30N“) beträgt 1,35 € und für 1kg thermisch regenerierter Aktivkohle (Hydraffin WR) 0,85 €. Auf der Basis der in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Elektrolysezelle kann für die elektrochemische Regenerierung der Aktivkohle Folgendes abgeschätzt werden: Für die elektrochemische Regenerierung von 0,1kg Aktivkohle bei einer Stromstärke von 0,1 A und einer Klemmenspannung von maximal 4 V mit einer Regenerationszeit von ca. 6 Stunden und einem Energiepreis von 0,28 €/kWh

ergeben sich Energiekosten für den elektrochemischen Prozess von ca. 0,00067€
Umgerechnet auf 1kg Aktivkohle ergeben sich Kosten von 0,0067€.

Bei diesen Abschätzungen wurden Betriebskosten einer möglicherweise erforderlichen Pumpe nicht berücksichtigt.

Die elektrochemische Regenerierung erreichte nur eine Effizienz von ca. 65%, sodass die Regenerierungskosten für 1kg wirksame Aktivkohle 0,01€ betragen. Dem stehen zwar höhere Investitionskosten und daraus folgende Abschreibungen für elektrochemische Module gegenüber, allerdings fallen bei der thermischen Regenerierung zusätzlich noch Transportkosten an. Folglich ist die elektrochemische Regenerierung vor Ort deutlich kostengünstiger als eine thermische Regenerierung oder der Austausch gegen neue Aktivkohle. Ein zusätzlicher Kostenfaktor könnte noch die Anode sein. Als geeignetes Anodenmaterial erwies sich bordotierter Diamant, dessen Preis hoch ist. Allerdings sind die elektrochemischen Belastungen in diesem Prozess sehr gering, sodass mit langen Standzeiten für diese Elektrode zu rechnen ist.

Bei einer zurzeit in Kläranlagen praktizierten Einsatzmenge von 10mg Aktivkohle pro Liter Kläranlagenablauf, werden zur Behandlung von 1m³ Kläranlagenablauf 10g Aktivkohle benötigt. Basierend auf der oben getroffenen Abschätzung für die Regenerierung eines Kilogramms Aktivkohle können hier 0,0001€ an Regenerierungskosten bei der Behandlung von 1m³ Kläranlagenablauf angenommen werden.

Ein weiteres mögliches Verfahren zur Beseitigung von Spurenstoffen ist die Einleitung von Ozon oder von Ozon-Wasserstoffperoxid-Gemisch. Eine entsprechende technische Studie des Kompetenzzentrums Wasser, Berlin [13] ermittelt Aufbereitungskosten von 0,009 bis 0,022€ pro m³ Wasser. Auch in diesem Vergleich ist das hier vorgestellte Verfahren in den Betriebskosten deutlich günstiger.

5 Zusammenfassung

Die Arzneimittel Ibuprofen, Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Diclofenac und Amidotrizoesäure wurden als Leitsubstanzen ausgewählt. Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Amidotrizoesäure und Diclofenac sind biologisch nicht oder nur schwer abbaubar. Das gut abbaubare Ibuprofen dient hier als Referenz-Substanz.

Zu Beginn wurde das elektrochemische Verhalten der Arzneimittel untersucht und elektrochemische Parameter bestimmt.

Anhand von cyclovoltammetrischen Messungen konnte vorab gezeigt werden, dass die Substanzen an verschiedenen Elektrodenmaterialien (platinierter Titan, Glaskohlenstoff und BDD) elektrochemisch aktiv sind. Abbau und Produktbildung konnte bei allen Substanzen spektroelektrochemisch gezeigt werden. Der Abbau findet bei positiven Potentialen statt, wobei die Höhe des Potentials einen Einfluss auf die Abbauege hat. Am Beispiel von Carbamazepin konnte je nach anliegendem Potential Produktbildung oder Mineralisierung beobachtet werden. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wird sowohl bei positivem, als auch bei negativem Potential umgesetzt.

Die sich je nach anliegendem Potential bildenden Produkte zeigten teilweise toxische Effekte im Leuchtbakterienhemmtest. Mit Erhöhung des Potentials und der weitergehenden Mineralisierung gingen diese toxischen Effekte wieder zurück. In einigen Fällen konnte ein biologischer Abbau der Produkte beobachtet werden.

Verschiedene Elektrodenmaterialien wurden verwendet. Bei schwer abbaubaren Substanzen wird deutlich, dass BDD-Elektroden für einen schnellen und vollständigen Abbau unverzichtbar sind.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine höhere Ausgangskonzentration bessere Stromausbeuten bewirkt und somit energetisch günstiger ist. Durch Adsorption der Spurenstoffe und anschließende Desorption in einem geringeren Volumen wird eine Aufkonzentrierung erzielt.

In Gesprächen mit Aktivkohle-Herstellern wurden geeignete Kohlen ausgewählt. Diese müssen durch ihre Porenstruktur für den Einsatz im Abwasserbereich vorgesehen sein, außerdem müssen sie leitfähig sein.

Bei Polarisation von Aktivkohle (positiv und negativ) entsteht eine UV/Vis-Bande. Diese Bande ist auf Rückstände in der Aktivkohle, die durch Polarisation freigesetzt werden,

zurückzuführen und kann trotz Waschens nicht vermieden werden. HPLC-Analysen werden durch diese Rückstände nicht beeinflusst.

Das Adsorptionsverhalten der Arzneimittel wurde untersucht. Bei allen fünf Substanzen ist Adsorption messbar. Wurde die Aktivkohle positiv polarisiert, erfolgte die Adsorption schneller, als an nicht polarisierter Aktivkohle. In der Regel wurden Adsorptionen aber stromlos über einen längeren Zeitraum durchgeführt, da dies energetisch günstiger ist.

Die Desorption der adsorbierten Substanzen erfolgt bei negativer Polarisation der Aktivkohle. Die desorbierten Substanzen werden dann an der positiv geladenen Gegenelektrode abgebaut. Der Abbau nimmt mit steigendem Potential zu. Der Einsatz einer BDD-Gegenelektrode führt zu verstärktem Abbau und Mineralisierung der Desorptionsprodukte.

Aus Messungen in einer geteilten Desorptionszelle geht hervor, dass Ibuprofen aus der negativ geladenen Aktivkohle chemisch unverändert desorbiert wird, während bei der Desorption von Amidotrizoesäure bereits in der Aktivkohle eine elektrochemische Reaktion stattfindet.

Auch die neutralen Moleküle, wie Sulfamethoxazol, werden bei negativer Polarisation desorbiert.

Bei gleicher Feldstärke wurde keine Beeinträchtigung der Aktivität des Biofilms auf der Aktivkohle festgestellt, so dass eine Kombination von elektrochemischer und mikrobiologischer Behandlung möglich ist.

Eine technische Zelle zur Kombination der Verfahrensschritte Adsorption und Desorption wurde gebaut. Diese Zelle kann so geschaltet werden, dass nacheinander Adsorption im Durchfluss und Desorption in einem abgeschlossenen Volumen stattfindet. Als Gegenelektrode wird eine BDD-Elektrode verwendet.

Sowohl Adsorption wie auch die spätere Desorption mit Abbau konnten anhand der Substanz Ibuprofen in dieser Zelle gezeigt werden.

Die Leistungsfähigkeit des Systems, sowie die Langzeitstabilität wurde in einer kleineren, geteilten Zelle untersucht. Innerhalb einer Stunde werden bis zu 65% der adsorbierten Substanzen desorbiert. Die Adsorption hingegen dauert deutlich länger. Somit konnte gezeigt werden, dass die Adsorption der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Auch nach 4 Adsorptions-Desorption-Zyklen konnte kein Nachlassen der Adsorptionsleistung gemessen werden. Das System ist also über mehrere Zyklen stabil.

Das iodierter Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure weist einen interessanten Abbau-Mechanismus auf, der eingehend mit verschiedenen Methoden untersucht wurden. Es wurde festgestellt, dass an diesem Molekül eine reduktive Abspaltung der Iod-Atome stattfindet. Diese Deiodierung erfolgt stufenweise.

6 Ausblick

Im Rahmen des Projektes konnte die prinzipielle Funktionsweise des neuen Verfahrens gezeigt werden. Bei einer technischen Umsetzung würden nicht nur die Kläranlagenbetreiber profitieren. Für die Herstellung von Komponenten bis zu kompletten Anlagen kommen vorwiegend KMU in Frage. Folglich wird das im Rahmen des Projektes erarbeitete Know-how diesen Unternehmen die Chance eröffnen, sich mit einem neuen Verfahren auf dem zukunftssträchtigen und internationalen Markt der Wasserbehandlung zu positionieren. Die Breite der Anwendungsmöglichkeiten in der Rohwasser- und Abwasserbehandlung mit dem Ziel der Eliminierung von Arzneimittelrückständen und darüber hinaus auch der möglichen Beseitigung von Pflanzenschutzmittel, die in vielen Gebieten der Erde nach wie vor ein Problem darstellen, eröffnet den KMU die Möglichkeit das Verfahren sehr flexibel den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen. Darüber hinaus könnte dieses Verfahren nicht nur zur Beseitigung von Spurenstoffen, sondern auch beispielsweise in der Aufbereitung industrieller Abwässer eingesetzt werden. Des Weiteren zeigt die Betriebskostenabschätzung, dass dieses Verfahren sehr kostengünstig realisiert und mit dem zu entwickelnden Modul auch kontinuierlich betrieben werden kann.

Das neue Verfahren stellt somit eine Plattformtechnologie dar.

Eine direkte technische Umsetzung erfordert jedoch noch eine intensivere Untersuchung der Langzeitstabilität der Aktivkohle unter wechselnder elektrochemischer Belastung. Außerdem ist im Hinblick auf eine Effizienzsteigerung zu prüfen, ob andere kohlebasierte Materialien (poröser Kohlenstoff, Kohlenstoff-Vliese, etc.) zu noch besseren Ergebnissen führen.

7 Literatur

- [1] Th. Track, G. Kreysa (Hrsg.), Spurenstoffe in Gewässern, Wiley-VCH, Weinheim (2003) ISBN 3-527-31017-7.
- [2] G. Lammel, R. Kreuzig, K. Bester, Trendbericht Umweltchemie 2007, Nachrichten aus der Chemie, **2008**, 56, 346-352.
- [3] H.-J. Brauch, M. Fleig, F. Sacher, *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, **2006**, 29, 1-94.
- [4] F. Sacher, *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, **2006**, 30, 11-24.
- [5] M. Stieber, K. Böckle, C. Köhler, B. Hamsch, A. Tiehm, *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, **2006**, 29, 95.
- [6] Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie, Verband Forschender Arzneimittelhersteller, Bundesfachverband der Arzneimittelhersteller, Deutscher Generikaverband, Rote Liste, Arzneimittelverzeichnis für Deutschland, Rote Liste Service GmbH, Frankfurt am Main (2006).
- [7] M. Salomon, *UWSF-Z Umweltchem Ökotox*, **2007**, 19, 155.
- [8] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit, Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg (2003).
- [9] M. Schneiderit, Aktuelle Studie: Verbrauchsmengen von Tierarzneimitteln, Vortrag UBA-Symposium – Arzneimittel in der Umwelt, Berlin (29.-30.09.2004).
- [10] F. Sacher, S. Gabriel, M. Metzinger, A. Stretz, M. Wenz, F. Th. Lange, H.-J. Brauch, I. Blankenhorn, *Vom Wasser*, **2002**, 99, 183.
- [11] M. Cleuvers, *Toxicology Letters*, **2003**, 142, 185.
- [12] „Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt“, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen LANUV-Fachbericht 2 (2007),
URL: <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe2/fabe2start.htm>.

-
- [13] C. Bahr, M. Ernst, M. Jekel, Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5, (2007). 7).
- [14] URL: <http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2884/?lang=de> (08/2008).
- [15] O. Debus, Diamanten werden radikal – Oxidation von Abwasserschadstoffen mit synthetischen Diamant-Elektroden. *Pharma + Food* Feb: 18-20 (2008).
- [16] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, *150*, D79.
- [17] A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, R. Pompei, S. Laconi, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 2595.
- [18] A. Kraft, M. Wünsche, M. Stadelmann, M. Blaschke, *Special Industrie + Wasser*, **2006**, *9*, 36.
- [19] V. Flöser, T. Ternes, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **2008**, *55*, 732-736.
- [20] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saez, *Water Research*, **2005**, *39*, 2687.
- [21] H. Zhang, L. Ye, H. Zhong, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2002**, *77*, 1246.
- [22] P. Canizares, J. Lobato, J. Garcia-Gomez, M-A. Rodrigo, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2004**, *34*, 111.
- [23] M. Garcia-Oton, F. Montilla, M. A. Lillo-Rodenas, E. Morallon, J. L. Vazquez, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2005**, *35*, 319.
- [24] A. Ban, A. Schäfer, H. Wendt, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1998**, *28*, 227.
- [25] D. Gandini, E. Mahe, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2000**, *30*, 1345.
- [26] A.M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas, M. Mascia, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, *33*, 885.
- [27] D. Mishra, Z. Liao, J. Farrell, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 9344.
- [28] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus, *Journal of the Electrochemical Society*, **1996**, *6*, L133.
- [29] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **2002**, *12*, 89.

-
- [30] W. Haenni, J. Gobet, A. Perret, L. Pupunat, P. Rychen, C. Comninellis, B. Correa, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **2002**, 12, 83.
- [31] H.J. Förster, W. Thiele, D. Fassler, K. Günther, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **2002**, 12, 99.
- [32] M. Fryda, Th. Mathee, M. Höfer, L. Schäfer, I. Tröster, *The Electrochemical Society Interface*, **2003**, 1, 40.
- [33] P. Rychen, L. Pupunat, W. Haenni, E. Santoli, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **2003**, 13, 109.
- [34] J.-F. Zhi, H.-B. Wang, T. Nakashima, T.N. Rao, A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 13389.
- [35] Y. Einaga, R. Sato, H. Olivia, D. Shin, T.A. Ivandidni, A. Fujishima, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3989.
- [36] E. Brillas, B. Boye, I. Sires, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.-L. Cabot, C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4487.
- [37] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 191.
- [38] V. Linke-Wienemann, M. Baune, J. Thöming, *Vom Wasser*, **2006**, 104, 7.
- [39] M. Fischer, Diplomarbeit, Techn. Universität Dresden, Institut für Wasserchemie, Prozessuntersuchungen zum Einsatz der bordotierten Diamantelektrode in der Wasseraufbereitung – elektrochemischer Abbau von organischen Stoffen im Härtereiabwasser, (2006), 18.
- [40] K. Marquardt, expert-Verl., Böblingen, Entsorgung organisch, anorganisch hoch belasteter Abwässer aus Müllentsorgungsanlagen, (1993) ISBN 3-8169-0801-2.
- [41] C. Schramm et. al., „Carbamazepin und Koffein – Potentielle Screeningparameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser“ Studie des Umweltbundesamtes, Österreich (2006).
- [42] A. Joss, S. Zabczynski, A. Göbel, B. Hoffmann, D. Löffler, Ch. S. McArdell, T.A. Ternes, A. Thomsen, H. Siegrist, *Water Research*, **2006**, 40, 1686-1696.
- [43] P. D. Thaker, *Environ. Sci. Technol*, **2005**, 139, 9, 193A–194A.
- [44] M. Cleuvers, *Toxicology Letters*, **2003**, 142, 185.
- [45] M. Cleuvers, *Ecotoxicol Environ. Safe.*, **2004**, 59, 3, 309–315.

-
- [46] DIN EN 12902: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Anorganische Filterhilfs- und Filtermaterialien – Prüfverfahren, **2005**.
- [47] H. Sontheimer, B. R. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Huebele, G. Zimmer, *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, **1985**.
- [48] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, S. 461 (2006).
- [49] B. Sterkele, W. Gujer, „Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser“, 2. Zwischenbericht, eawag (2009).
- [50] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150, D79.
- [51] Y. Kashiwagi, C. Kikuchi, J. Anzai, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 518, 51-55.
- [52] C. Zwiener et. al., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2009**, 395, 1885 – 1892.
- [53] T. Hennebel et. al., *Biotechnology Letters*, **2011**, 33, 89 – 95.
- [54] B. D. Gusseme et. al., *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45, 5737 – 5745.