

Band 42

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

**Photochemischer und photokatalytischer Abbau von
Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid**

Tusnelda E. Doll

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2004

Tusnelda E. Doll

Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure,
Iomeprol und Iopromid

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 42

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am
Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe 2004

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

<http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de>

Titelbild: Prinzip der heterogenen Photokatalyse verändert nach Linsebigler et al. [99] und Pilotanlage
bestehend aus Photokatalysereaktor und Cross-Flow-Membranfiltrationseinheit.

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich
geschützt. © 2004 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Tusnelda E. Doll

aus Temeschburg

Tag des Kolloquiums:	26.10.2004
Referent:	Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent:	Prof. Dr. S. H. Bossmann

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist von Januar 1999 bis Oktober 2004 am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe entstanden und wurde von der DVGW (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.) finanziell gefördert. Gelingen konnte sie nur durch die Mithilfe vieler, denen mein herzlicher Dank gebührt.

Herrn Prof. Dr. Fritz H. Frimmel danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit in seinem instrumentell hervorragend ausgestatteten Institut meine Dissertation anfertigen zu können. Besonders bedanken möchte ich mich bei ihm für das entgegengebrachte Vertrauen und die gegebene Freiheit zum selbstständigen Arbeiten.

Ganz herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. Stefan H. Bossmann, dass er sich bereit erklärt hat, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen. Das wohlthuende Interesse an meiner Arbeit und die damit verbundenen anregenden Diskussionen haben mir in vielfältiger Weise geholfen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Wörner für die interessanten Fragen, Diskussionen und Anregungen.

Frau Dr. G. Abbt-Braun danke ich für die Hilfe beim Kampf gegen Rechnungen und für die Unterstützung bei verwaltungstechnischen Hindernissen.

Ich danke allen Mitarbeitern der Metall- und Elektrowerkstatt für die Ideen, die perfekte Ausführung aller Arbeiten und die freundschaftliche Kooperation.

Mein ganz besonderer Dank gilt den studentischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, die durch experimentelle Arbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die sorgfältige und fleißige Mitarbeit bei den photokatalytischen Kinetikversuchen bedanke ich mich herzlich bei Rosa Maria Rosellò Sastre und Anika Bareiss. Für die Anreicherung und Mithilfe bei der Charakterisierung der bestrahlten Proben bedanke ich mich bei Fernanda Andreoli Chilanti und Markus Ziegmann. Mein Dank gilt auch Christian Falk und Jochen Weidlich für die Hilfe beim Aufbau und bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts gilt mein herzlicher Dank für die Hilfe und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Im einzelnen bedanke ich mich bei Gabi Kolloiopoulos (Größenausschlusschromatographie), Thomas Glauner (HPLC/MS/MS) und Reinhard Sembritzki (ICP-MS und ICP-AES).

Für die erhaltenen Substanzen von den Firmen Schering (Iopromid), Altana früher Byk Gulden (Iomeprol) und Sachtleben Chemie (Hombikat UV100) bedanke ich mich.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und Andreas Doll für das Vertrauen und die Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
1.1	Einführung.....	1
1.2	Motivation.....	2
1.3	Zielsetzung.....	3
2	Stand des Wissens.....	5
2.1	Photochemie.....	5
2.1.1	Solare Strahlung.....	5
2.1.2	Photophysikalische und photochemische Prozesse.....	7
2.1.3	Aktinometrie.....	10
2.1.4	Kinetik photochemischer Reaktionen.....	12
2.2	Gelöste organische Materie (DOM).....	13
2.2.1	Vorkommen, Struktur und Eigenschaften.....	13
2.2.2	Methoden zur Charakterisierung von DOM.....	14
2.2.3	Innerer Filtereffekt, Quencher, Scavenger und Quelle reaktiver Spezies.....	15
2.3	Heterogene Photokatalyse.....	18
2.3.1	Titandioxid.....	18
2.3.2	Prinzip der heterogenen Photokatalyse.....	19
2.3.3	Adsorption an TiO_2	25
2.3.4	pH-Wert-Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators.....	27
2.3.5	Kinetik heterogener photokatalytischer Reaktionen.....	30
2.3.6	Photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Modifikationen Rutil und Anatas.....	31
2.3.7	DOM-Einfluss auf die Photokatalyse.....	33
2.3.8	Einfluss der Strahlungsintensität.....	33
2.4	Mikrofiltration mit Membranen.....	34
2.4.1	Filtrationsverfahren.....	34
3	Experimenteller Teil.....	36
3.1	Substanzen.....	36
3.1.1	Arzneimittelwirkstoffe und Diagnostika.....	36
3.1.2	Gelöste organische Materie.....	37
3.1.3	TiO_2 -Materialien.....	37
3.2	UV-Sonnenlichtsimulator.....	38
3.2.1	Probenvorbereitung.....	39
3.2.2	Versuchsdurchführung.....	39
3.2.3	Festphasenextraktion.....	40
3.3	Pilotanlage.....	40
3.3.1	Probenvorbereitung.....	44
3.3.2	Versuchsdurchführung.....	44
3.4	Adsorption.....	45

3.4.1	Adsorptionskinetik.....	45
3.4.2	Bestimmung der Adsorptionsisothermen	45
3.5	Aktinometrie	45
3.5.1	UV-Sonnenlichtsimulator	45
3.5.2	Pilotanlage	46
3.6	Analytische Methoden	47
3.6.1	Summenparameter	47
3.6.2	UV/Vis-Spektroskopie	48
3.6.3	Flüssigkeitschromatographie	48
4	Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.1	Aktinometrie	53
4.1.1	UV-Sonnenlichtsimulator	53
4.1.2	Pilotanlage	53
4.2	Photochemie mit simulierter solarer UV-Strahlung.....	53
4.2.1	Einfluss gelöster organischer Materie	56
4.2.2	Einfluss gleichzeitig vorhandener Xenobiotika	59
4.2.3	Abbauprodukte und Abbauverhalten	60
4.3	Adsorption an Titandioxid.....	70
4.4	Heterogene Photokatalyse mit simulierter solarer UV-Strahlung	74
4.4.1	Charakterisierung der photokatalytisch abgebauten DOM	79
4.4.2	Einfluss der Matrix	83
4.4.3	Abbauprodukte und Abbauverhalten	88
4.5	Heterogene Photokatalyse in einer Pilotanlage	95
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
5.1	Zusammenfassung.....	103
5.2	Ausblick	113
6	Literaturverzeichnis.....	114
7	Abbildungsverzeichnis.....	131
8	Tabellenverzeichnis.....	137
9	Anhang.....	138
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	138
9.2	Membranmodul	141
9.3	Eigenschaften der Xenobiotika	143
9.4	Eigenschaften der DOM.....	144
9.5	Strukturformeln der Xenobiotika.....	145
9.6	Photochemie mit simulierter solarer UV-Strahlung.....	145
9.7	Heterogene Photokatalyse mit simulierter solarer UV-Strahlung	153
9.8	Heterogene Photokatalyse in einer Pilotanlage	158

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einführung

Arzneimittel und Diagnostika werden bereits seit Jahrzehnten in einem Umfang von mehreren Tonnen pro Jahr im medizinischen Bereich verwendet. Seit vielen Jahren ist der Eintrag von Pharmaka aus der Human- und Veterinärmedizin in die Umwelt bekannt [1,2,3,4]. In Deutschland rückte die Frage nach dem Verbleib der Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt Anfang der 90er Jahre ins öffentliche Interesse. In Berlin wurde mit der Clofibrinsäure, der therapeutisch wirksame Metabolit der Blutlipidsenker Clofibrat, Etofibrat und Etofyllinclofibrat, erstmals ein aus der Humanmedizin stammender Arzneimittelwirkstoff zunächst im Grundwasser und später auch im Trinkwasser nachgewiesen [5,6,7]. Arzneimittel und Diagnostika gelangen in der Regel entweder metabolisiert oder unverändert über die Ausscheidungen wie Urin oder Fäzes in das Abwassersystem. Neben der medizinischen Anwendung stellt die Entsorgung von Medikamenten über die Toilette einen zwar schwer abzuschätzenden aber sicherlich bedeutsamen Eintrag dar [4]. Mit dem Abwasser gelangen die Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite in die kommunalen Kläranlagen und werden, sofern sie nicht vollständig eliminiert werden, mit den geklärten Abwässer in die Gewässer eingetragen. Zudem können nach intensiven Regenereignissen durch Abschwemmung von landwirtschaftlich genutzten Flächen beträchtliche Mengen an Inhaltsstoffen der Gülle in Drainagegräben und von dort in Oberflächenwässer gelangen [3]. Mögliche Kontaminationsquellen der Grundwässer bestehen durch die Infiltration von belasteten Oberflächenwässern in den Untergrund, die Leckagen in Abwasserleitungssystemen und die Güllebehandlung von Feldern [3]. Auch die Entsorgung der Medikamente über den Hausmüll kann bei undichten Mülldeponien zu einer Kontamination des Grundwassers führen [8]. Schließlich können die Arzneimittelwirkstoffe ins Trinkwasser gelangen, wenn dieses direkt aus kontaminiertem Grundwasser oder über künstliche Grundwasseranreicherung, durch Uferfiltration [9], aus kontaminiertem Oberflächenwasser gewonnen wird [10].

In kommunalen Kläranlagenabläufen sind zahlreiche Arzneimittelrückstände wie die Clofibrinsäure und das Antiepileptikum Carbamazepin [4,11,12] als auch Diagnostika wie die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) [13,14] in Konzentrationen von mehreren $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen worden. Als RKM sind biologisch und chemisch sehr stabile sowie polare triiodierte Verbindungen im Einsatz, die im Körper nicht metabolisieren und schnell ausgeschieden werden. Die Halbwertszeit im Körper beträgt ca. 2 h und nach 24 h haben 95 % der RKM den Körper unverändert verlassen. Sie werden in hohen Dosen entweder intravenös oder oral verabreicht (bis zu 600 mg Iod pro kg Körpergewicht). Die Einsatzmenge an iodierten RKM beträgt weltweit ca. 3500 Tonnen pro Jahr [15]. Das Grundgerüst aller wasserlöslichen RKM ist das 2,4,6-Triiodbenzol. Damit tragen die RKM zur erhöhten Konzentration der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) in kommunalen Abwässern und vor allem in Krankenhausabwässern mit einem Mittelwert von 0,43 mg/L (Tagesmischproben) bei [16,17]. Besonders hohe Konzentrationen an AOX mit bis zu 1,7 mg/L (Tagesmischproben) wurden in Abwasserteilströmen in einem Krankenhaus nachgewiesen

[16]. In einer kommunalen Kläranlage in der Nähe von Frankfurt am Main wurde das Carbamazepin bis zu 7 %, die Clofibrinsäure bis zu 51 % [11] und das Iomeprol bzw. Iopromid als RKM [13] überhaupt nicht eliminiert. Insbesondere zeigt sich, dass die Belastung der Gewässer in engem Zusammenhang mit dem jeweiligen Abwasseranteil steht. In den verschiedenen Fließgewässern liegen die Konzentrationen der Clofibrinsäure, des Carbamazepins, des Iomeprols und des Iopromids von wenigen ng/L bis hin zu mehreren hundert ng/L. Vor allem kleinere Bäche und Flüsse mit einem hohen kommunalen Abwasseranteil weisen sehr hohe Konzentrationen mit bis zu 1 µg/L auf [4,11,18]. Auch im Grundwasser wurden Arzneimittel- und Diagnostikarückstände wie z. B. Carbamazepin mit einer Maximalkonzentration von 900 ng/L [19], Clofibrinsäure mit 70 bis 7300 ng/L [20] sowie Iomeprol und Iopromid mit Maximalkonzentrationen von 890 bzw. 910 ng/L [13] nachgewiesen. Als relevante Verbindungen werden im wesentlichen dieselben Verbindungen, die bereits in Kläranlagenabläufen und Oberflächenwässern die höchste Relevanz aufwiesen, wiedergefunden [19].

1.2 Motivation

In der Umwelt zeichnen sich polare Verbindungen im allgemeinen durch eine höhere Mobilität und Persistenz aus. Viele Arzneimittelrückstände sind polare Substanzen, die weder gut mikrobiell abbaubar sind, noch über Strukturelemente für spezifische Sorptionen z. B. an Klärschlämmen oder Gewässersedimenten verfügen [21]. Dies führt zu einer Anreicherung in den Oberflächengewässern und somit auch in den Weltmeeren wie z. B. der Nordsee [22]. Unvollständig erforscht ist der photochemische Abbau als mögliche Senke für die verschiedenen Arzneimittelwirkstoffe. Die Bedeutung der solaren Photochemie für den Schadstoffabbau in der photischen Zone der Oberflächengewässer wurde in mehreren Publikationen eindrucksvoll belegt. Unter anderem wurde vom photochemischen Abbau des entzündungshemmenden Wirkstoffs Diclofenac [21,23], der Histamin-H₂-Rezeptor-Antagonisten Cimetidin und Ranitidin [24] und weiterer Arzneimittelrückstände [23] mittels natürlichem Sonnenlicht sowie der Chinolone als Zytostatika [25] mit Hilfe von simuliertem Sonnenlicht berichtet. Bislang ist wenig über das Umweltverhalten der Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite bekannt [26,27,28,29]. Eine Studie des Landesumweltamtes Brandenburg zählt die Clofibrinsäure aufgrund ihrer Toxizität für Daphnien und ihrer hohen Persistenz in der aquatischen Umwelt zu den Humanarzneimitteln mit einer Umweltrelevanz. Für Carbamazepin gibt es Hinweise auf eine reproduktionstoxische Wirkung auf den Säugerorganismus und eine additive Kombinationswirkung mit anderen Pharmaka bezüglich der Erhöhung der Toxizität für Daphnien [27]. Es bestehen allerdings Datenlücken, inwieweit ein lebenslanger Konsum von geringen Mengen an pharmakologisch wirksamen Stoffen als eindeutig unbedenklich einzustufen ist [27,29]. Aufgrund dieser Informationslücken sollte der Eintrag der Arzneimittelrückstände in die Umwelt und somit auch ins Trinkwasser - mit einem vertretbaren Aufwand - verhindert werden. Da die bestehenden Abwasserbehandlungs- und Trinkwasseraufbereitungstechniken die Arzneimittelrückstände nicht vollständig eliminieren können, werden Investitionen notwendig sein, um dies zu erreichen.

Neben einer geeigneten Vermeidungsstrategie kann eine reduzierte Belastung in der Umwelt und im Trinkwasser eventuell auch durch eine modifizierte Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung erreicht werden. Bestehende Technologien sind auf ihre Leistungsfähigkeit zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen überprüft worden. Zur Elimination dieser Substanzen bietet

die derzeitige Abwasserbehandlung geringe Erfolgchancen, denn im Mittelpunkt stehen die biologischen Verfahren. Mit den üblichen Verfahren der Wasseraufbereitung wie der Langsandsandfiltration oder der Uferpassage kommt es zwar zu mikrobiellen Abbauvorgängen, doch damit werden das Carbamazepin [9,30] und die meisten RKM [15] nicht entfernt. Die Flockung der Arzneimittelrückstände mittels des Flockungsmittels FeCl_3 zeigt keine wesentliche Elimination der Clofibrinsäure und des Carbamazepins [30]. Der Einsatz einer Aktivkohlefiltration ist effektiv zur Entfernung der meisten hydrophoberen Arzneimittelstoffe wie Carbamazepin [30,31], doch die Clofibrinsäure und die RKM sind nur mit frischer unbeladener Aktivkohle entfernbar [30,31]. Der Einsatz der Membranfiltration in Laborexperimenten zeigt, dass z. B. RKM durch eine Nanofiltration sehr gut zurückgehalten werden, während eine Ultrafiltration praktisch keine Reduzierung bewirkt [31]. Erst durch ein mehrstufiges Aufbereitungsverfahren werden die Arzneimittelrückstände aus dem Rohwasser vollständig entfernt. Dabei spielen vor allem die oxidativen Verfahren wie die Ozonung und die aktivierten Oxidationsprozesse (AOP, *engl. advanced oxidation processes*) eine beachtliche Rolle. Mit der Ozonung ist in vielen Fällen eine deutliche Reduzierung der Gehalte an Arzneimittelrückständen möglich. So wird Carbamazepin bereits durch geringe Dosen an Ozon innerhalb kurzer Zeit oxidiert [30,32], allerdings ist über die entstehenden Reaktionsprodukte wie auch für viele andere Arzneimittelwirkstoffe derzeit nichts bekannt [33,34]. Die Ozonung ist jedoch zur Entfernung der Clofibrinsäure [30] und der RKM [32,34] nur eingeschränkt geeignet. Die AOP wie O_3/UV und $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sind in der Elimination der RKM etwas effektiver als die Ozonung selbst [34]. Der Einsatz des $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verfahrens [35] zur Elimination der RKM ist allerdings aufgrund der Eigenabsorption der RKM im Emissionswellenlängenbereich der üblichen Strahler nur begrenzt möglich. Die bisherigen Arbeiten zeigen die Probleme bei der Elimination der RKM und weiterer Arzneimittelrückstände sehr deutlich. Neben dem Einsatz der Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung sollten Maßnahmen getroffen werden, die an den Kontaminationsquellen wie den Krankenhäusern, den Diagnosepraxen und der landwirtschaftlichen Gülle ansetzen. Selbst bei der kommunalen Abwasserbehandlung sollte eine nachgeschaltete Oxidation in Frage kommen.

1.3 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollten Versuche zum photochemischen Abbau der Clofibrinsäure, des Carbamazepins, des Iomeprols und des Iopromids mittels simulierter solarer UV-Strahlung gemacht werden. Der natürliche photochemische Abbau dieser biorefraktären Xenobiotika in der photischen Zone des Oberflächenwassers ist nahezu die einzige mögliche Senke in der aquatischen Umwelt. Ein Schwerpunkt dieser Versuche sollte in der Identifizierung und Charakterisierung der möglichen Abbauprodukte liegen, die während der simulierten solaren UV-Bestrahlung der Xenobiotika entstehen. Die Untersuchungen sollten mit Hilfe der Einzelstoffanalytik und anhand von Summenparametern wie dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC, *engl. dissolved organic carbon*) und dem AOX erfolgen. Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen sollte der mögliche Einfluss von gelöster organischer Materie (DOM, *engl. dissolved organic matter*) und von weiteren Arzneimitteln auf die solarinduzierten Abbaureaktionen sein, um die Verhältnisse natürlicher Oberflächenwässer zu simulieren.

Da in bisherigen Arbeiten die heterogene Photokatalyse zur Elimination von Pharmaka und Diagnostika nicht erforscht wurde, sollte die Effizienz dieses aktivierten Oxidationsverfahrens zur Aufbereitung und Behandlung arzneimittel- und diagnostikahaltiger Wässer untersucht werden. In dieser Arbeit sollten Versuche mit TiO_2 -Suspensionen durchgeführt werden. Die photokatalytische

Aktivität zweier kommerzieller Photokatalysatormaterialien nämlich Hombikat UV100 (100 % Anatas, Sachtleben Chemie) und P25 (~75 % Anatas und ~25 % Rutil, Degussa) sollte für den Abbau der Clofibrinsäure, des Carbamazepins, des Iomeprols und des Iopromids getestet und miteinander verglichen werden. Anhand von Adsorptionsversuchen mit den Katalysatoren sollte überprüft werden, ob ein direkter Zusammenhang zwischen den Abbauraten der Xenobiotika und deren Fähigkeit zur Adsorption an TiO_2 vorliegt. Da die heterogene Photokatalyse als ein effektives Verfahren zur Wasserreinigung (Trinkwasseraufbereitung, Abwasserreinigung oder Prozesswasseraufbereitung) eingesetzt werden könnte, sollte ein weiterer Schwerpunkt die Charakterisierung, Identifizierung und Quantifizierung der dabei entstehenden Zwischen- und Abbauprodukte sein. Auch sollte die komplexe Matrix von belasteten Wässern exemplarisch berücksichtigt werden. Da in bisherigen Arbeiten der heterogene photokatalytische Abbau von DOM nicht näher untersucht wurde, sollte er mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und der Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit einem UV- und einem DOC-Detektor charakterisiert und quantifiziert werden.

Anhand der identifizierten und charakterisierten Nebenprodukte aus dem photochemischen und photokatalytischen Abbau sind mögliche Abbaewege zu postulieren.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Überprüfung der Wiederverwendbarkeit beider Photokatalysatormaterialien sein. Zur technischen Umsetzung dieser Fragestellung sollte eine Pilotanlage, die einen kontinuierlichen Betrieb der heterogenen Photokatalyse ermöglicht, aufgebaut und optimiert werden. Die Langzeituntersuchungen zum Vergleich der photokatalytischen Aktivität und der Wiederverwendbarkeit beider Photokatalysatormaterialien können vorteilhaft mit einer aus Photoreaktor und Cross-Flow-Membranfiltrationseinheit bestehenden Pilotanlage erfolgen.

2 Stand des Wissens

2.1 Photochemie

2.1.1 Solare Strahlung

Die solare Strahlung ist von grundlegender Bedeutung für das Leben auf der Erde. Viele biologische Prozesse laufen nur unter Beteiligung von Photonen ab, die der Sonne entstammen.

Schon lange ist bekannt, dass solare Strahlung auch am chemischen Abbau organischer Substanzen in Oberflächenwässern beteiligt ist. Als solare Strahlung wird die direkte und diffuse Strahlung der Sonne bezeichnet. Solare Strahlung reicht vom ultravioletten (UV, $\lambda_{\min} \approx 290$ nm) bis zum infraroten (IR, $\lambda_{\max} > 2500$ nm) Bereich der elektromagnetischen Strahlung (Tabelle 2.1). Elektromagnetische Strahlung hat sowohl die Eigenschaft einer Wellenbewegung als auch die eines Teilchenstromes (Photonenstrom).

Die extraterrestrische Strahlung verringert sich beim Durchtritt durch die Erdatmosphäre wesentlich aufgrund der Rayleigh-Streuung an Molekülen der Luft, der Mie-Streuung durch Aerosole in der Atmosphäre, der Absorption durch Ozon, Kohlendioxid, Wasser, Sauerstoff, Stickstoff und Aerosole. Die Absorption von Strahlung führt zu ihrer Abschwächung. Die Streuung der Direktstrahlung führt zu diffuser Strahlung, die zum Teil die Erdoberfläche erreicht und zum Teil in den Weltraum zurückgestrahlt wird.

Tabelle 2.1: Einteilung elektromagnetischer Strahlung (1 Einstein = 1 mol Photonen).

Bereich	λ in nm	molare Photonenenergie in kJ/Einstein
IR	>800	<150
sichtbares Licht (Vis)	400 - 800	150 - 299
UV-A	320 - 400	299 - 373
UV-B	280 - 320	373 - 427
UV-C	200 - 280	427 - 598
Vakuum-UV (VUV)	10 - 200	598 - 11900
Röntgen (X-rays)	<10	>11900

Die solare Strahlung reicht mit $\lambda = 290$ bzw. 295 nm je nach der Ozonschichtdicke und dem Sonnenstand bis in den UV-B Bereich. Die spektrale Photonenstromdichte steigt mit zunehmender Wellenlänge bis zu ca. 550 nm zunächst an und behält dann einen konstanten Wert [36,37]. Für die solare Photochemie am Boden ist der Wellenlängenbereich der Strahlung von 300 bis 500 nm von großer Bedeutung, da die Photonen mit 399 bis 240 kJ/Einstein ähnliche Energiebeträge wie chemische Bindungen (C-H: 415 kJ/mol und C-C: 350 kJ/mol) aufweisen.

Die spektrale Photonenstromdichte $P_{p,\lambda}$ des UV-Sonnenlichtsimulators, der größtenteils als Strahlungsquelle in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 2.1 wiedergegeben. Diese Werte wurden von Schindelin spektralradiometrisch bestimmt [36]. Die Photonenstromdichte P_p des UV-Sonnenlichtsimulators ist im UV-B Bereich im Vergleich zum natürlichen Sonnenlicht relativ überrepräsentiert. Wird jedoch der sichtbare Bereich der Strahlung miteinbezogen, dann sind die Photonenstromdichten nahezu gleich, doch entspricht die spektrale Zusammensetzung im Bereich von 290 bis 500 nm nicht der des natürlichen Sonnenlichts. Im UV-Bereich bis 400 nm wird die solare Strahlung gut durch den UV-Sonnenlichtsimulator wiedergegeben, was deutlich an den auf die Photonenstromdichte der Sonneneinstrahlung vom Juni normierten Werten in der Abbildung 2.1 erkennbar ist.

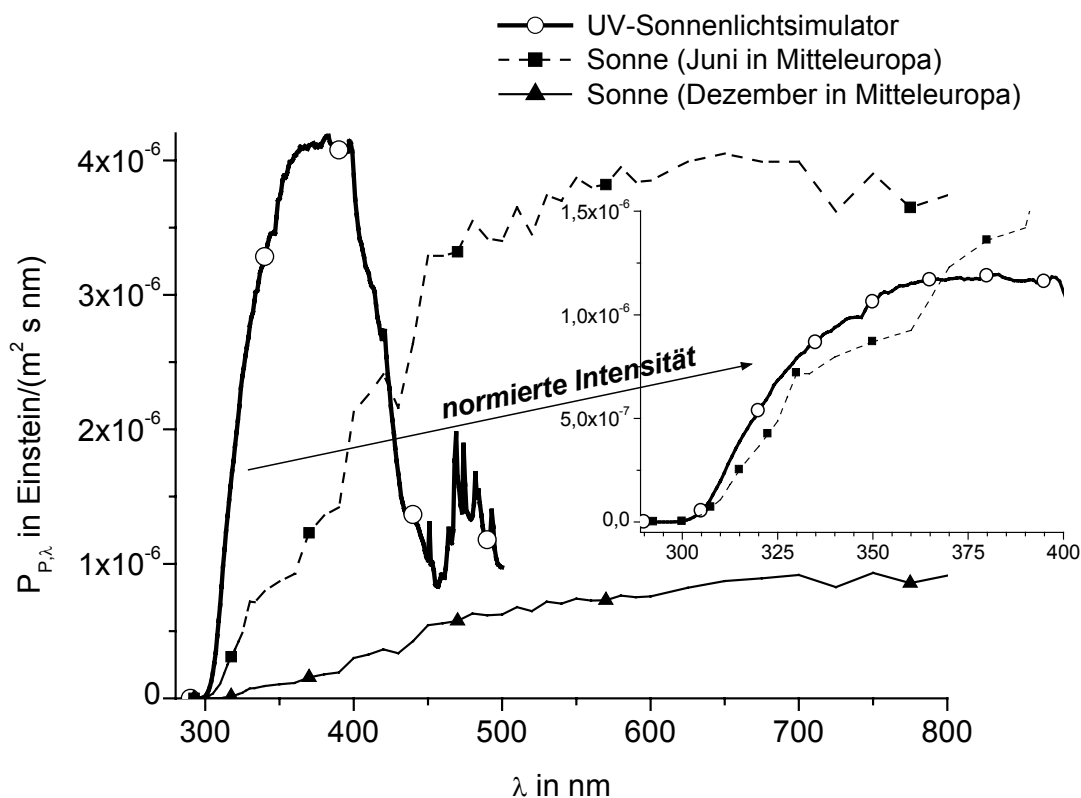


Abbildung 2.1: Spektrale Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators gemessen von Schindelin [36] und spektrale, solare Photonenstromdichte in Mitteleuropa für Juni und Dezember, die von Frank und Klöpffer [37] berechnet wurde (Einstrahlung auf horizontale Fläche auf der Meereshöhe; 52° nördliche Breite; 15. Tag des Monats; Mittelwerte 8.00 bis 16.00 Uhr; Wolkeneinfluss berücksichtigt). Zum besseren Vergleich zeigt die kleine Abbildung die Photonenstromdichte im Juni und die auf die Sonneneinstrahlung vom Juni normierte Intensität des UV-Sonnenlichtsimulators.

Die spektrale Strahlungsflussdichte $W_{p,\lambda}$ erleichtert es, Versuchsergebnisse aus verschiedenen Arbeiten miteinander zu vergleichen. In Abbildung 2.2 ist die spektrale Strahlungsflussdichte des UV-Sonnenlichtsimulators [36] und des Sonnenlichtes dargestellt, das über ein Atmosphärentransfermodell für Mitteleuropa (Juni und Dezember) berechnet wurde [37] sowie für Deutschland und Neuseeland bei unterschiedlichen Ozonschichtdicken gemessen wurde [38]. Die Dicke der Ozon-

schicht wird meist in D.U. (*Dobson Units*) angegeben, dabei entspricht 1 D.U. einer Ozonschichtdicke von 0,01 mm unter Standardbedingungen (273 K, 1013 hPa). In mittleren Breiten hat die Ozonschicht eine von der Jahreszeit abhängige Dicke von 300 bis 400 D.U. [39].

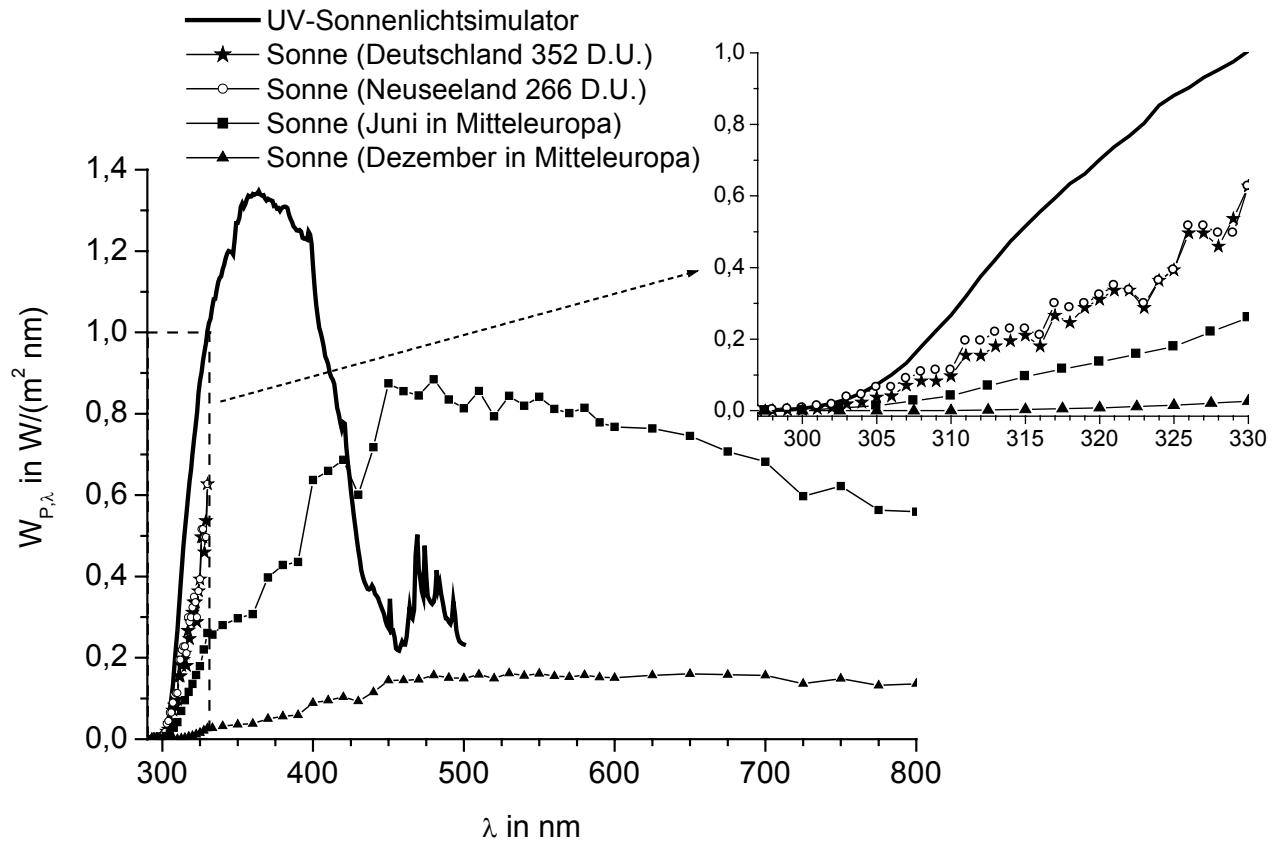


Abbildung 2.2: Spektrale Strahlungsflussdichten des UV-Sonnenlichtsimulators gemessen von Schindelin [36] und der Sonne im Juni und Dezember berechnet nach Frank und Klöpffer [37] sowie in Deutschland und Neuseeland gemessen von Seckmeyer und McKenzie [38].

Die spektrale Strahlungsflussdichte berechnet sich über die spektrale Photonenstromdichte, die Planck-Einstein Gleichung ($E = h \times \nu = h \times c / \lambda$) und die Avogadro Konstante N_A (Gleichung 2.1). In Abbildung 2.2 nimmt die Strahlungsflussdichte des Sonnenlichtes mit aufsteigender Wellenlänge zu. Da die spektrale Photonenstromdichte sich im Bereich von 450 bis 800 nm kaum ändert (Abbildung 2.1), aber die Energie eines Photons umgekehrt proportional mit der Wellenlänge abnimmt, wird ein leichtes Maximum zwischen 450 bis 500 nm erreicht.

$$W_{P,\lambda} = P_{P,\lambda} \frac{h \times c \times N_A}{\lambda}$$

Gleichung 2.1

2.1.2 Photophysikalische und photochemische Prozesse

In Oberflächenwässern spielt der solarinduzierte photochemische Abbau eine wichtige Rolle, da er eine Senke für anthropogene organische Substanzen sein kann.

Ein Lichtquant (Photon) einer bestimmten Energie $h\nu$ kann von einem Atom, Ion oder Molekül absorbiert werden. Voraussetzung für eine photochemische Reaktion ist die Absorption

eines Photons (erster Hauptsatz der Photochemie nach GROTTIUS und DRAPER). Das bedeutet, dass keine photochemische Reaktion stattfinden kann, wenn die vorliegende Substanz keine Strahlung im Spektralbereich der Strahlungsquelle absorbiert [40,41].

Aufgrund der Geometrie der Elektronenverteilung in den Molekülorbitalen werden die elektronischen Molekülzustände als σ -, π - und n -Zustände bezeichnet. σ -Orbitale sind rotations-symmetrisch zur Bindungslinie. π -Orbitale haben eine Knotenebene, die durch die Schwerpunkte der Atome geht. Die Symmetrie nichtbindender n -Orbitale kann verschieden sein. Die anti-bindenden σ^* - und π^* -Orbitale sind im Grundzustand nicht besetzt. In organischen Molekülen benötigt der Elektronenübergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand meist erheblich mehr Energie als es der Bindungsenergie einzelner Bindungen entspricht. Da die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge organischer Moleküle eine hohe Anregungsenergie besitzen (> 600 kJ/mol), liegen die Absorptionsbanden dieser Übergänge im Vakuum-UV-Bereich. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei Doppelbindungen und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Orbitalen, die im Grundzustand nichtbindend sind, haben eine geringere Anregungsenergie und besitzen daher eine Absorptionsbande im länger welligen UV-Bereich. Konjugierte Doppelbindungen können eine sehr geringe Anregungsenergie haben, so dass sie sogar sichtbares Licht absorbieren, da die Abstände der Molekülorbitale umso geringer sind, je mehr Doppelbindungen ein konjugiertes System enthält [41,42].

Bei der Absorption A erfolgt ein Übergang (10^{-16} bis 10^{-15} s) vom elektronischen Grundzustand über eine diskrete Energiedifferenz in einen elektronisch angeregten Zustand. Dieser Prozess und die darauffolgenden Desaktivierungsschritte sind in einem vereinfachten Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.3) dargestellt.

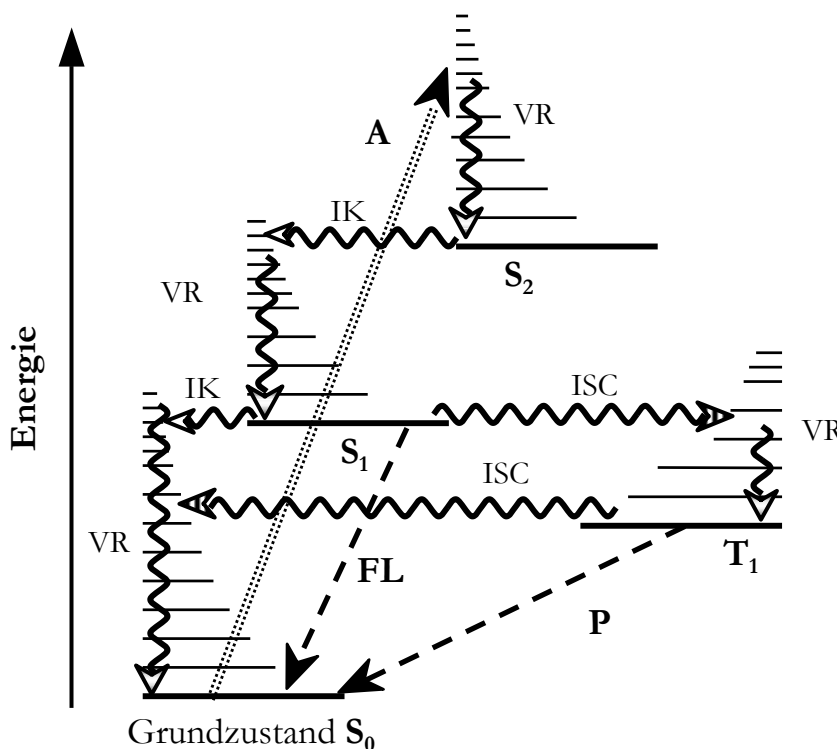


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm (A: Absorption; FL: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz; VR: Schwingungsrelaxation (*vibrational relaxation*); IK: Innere Konversion (*internal conversion*); ISC: Interkombination (*intersystem crossing*); S₀: Singulett-Grundzustand; S₁ und S₂: angeregte Singulett-Zustände; T₁: angeregter Triplett-Zustand).

In der Regel befinden sich Moleküle im elektronischen Grundzustand im Singulett Zustand (S_0), in dem alle Elektronen gepaart vorliegen. Bei der Strahlungsabsorption bleibt die Spinmultiplizität jedoch erhalten ($S_0 \rightarrow S_1, S_2, \dots S_n$). Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips der vertikalen Übergänge (Änderung des Elektronenzustands erfolgt viel schneller als die Änderung des Kernabstandes) ist die Absorption mit einem Übergang in einen angeregten Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustandes verbunden. In flüssigen Phasen wird die überschüssige Schwingungsenergie aufgrund von Zusammenstößen mit Lösemittelmolekülen und anderen Molekülen wieder abgegeben (Schwingsrelaxation, VR, *engl. vibrational relaxation*, 10^{-13} bis 10^{-12} s) und erreicht so den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes, dessen Lebenszeit in Abhängigkeit von der Struktur und den experimentellen Bedingungen 10^{-12} bis 10^{-6} s beträgt. Strahlungslose Übergänge bei Änderungen des Elektronenzustandes unter Beibehaltung der Spinmultiplizität können durch innere Konversion (IK, *engl. internal conversion*) erfolgen. Solche Übergänge sind besonders wahrscheinlich, wenn die elektronischen Zustände sich energetisch sehr ähnlich sind. Beispielsweise kann ein Molekül vom Schwingungsgrundzustand des S_2 -Niveaus über IK (10^{-13} bis 10^{-12} s) in ein angeregtes Schwingungsniveau des S_1 -Niveaus übergehen. Wird nun durch Abgabe der überschüssigen Schwingungsenergie der Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes (S_1) erreicht, stehen dem Molekül mehrere Möglichkeiten zur Verfügung in S_0 zurückzukehren. Zwei Desaktivierungen des elektronisch angeregten Moleküls (S_1) erfolgen durch Emission von Strahlung (Lumineszenz). Der Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erfolgt durch die Abgabe von Fluoreszenzstrahlung FL (10^{-12} bis 10^{-6} s), wobei das Fluoreszenzspektrum gegenüber seinem Absorptionsspektrum zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist (Stokes-Shift). Eine weitere Möglichkeit bietet die strahlungslose Interkombination (ISC, *engl. intersystem crossing*) unter Änderung der Spinmultiplizität in den Triplett-Zustand (zwei ungepaarte Elektronen mit entgegengesetzten Spin) mit anschließender Relaxation in den Schwingungsgrundzustand von T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$; 10^{-11} bis 10^{-6} s). Dieser Übergang ist zwar spinverboten, kann aber doch mit einer geringen Wahrscheinlichkeit stattfinden. T_1 hat eine wesentlich höhere Lebenszeit als S_1 , weswegen nahezu alle bimolekularen, photochemischen Reaktionen aus diesem Zustand heraus stattfinden. Vom Schwingungsgrundzustand des T_1 ist nun ein Übergang mit Strahlungsabgabe, sog. Phosphoreszenz P ($T_1 \rightarrow S_0$; 10^{-7} bis 10 s), als auch ein strahlungsloser Übergang über ISC und entsprechender Schwingungsrelaxation zum S_0 möglich. Zusätzlich kann das System über IK und anschließender Schwingungsrelaxation den Schwingungsgrundzustand des S_0 erreichen [41,43,44]. Eine weitere Desaktivierungsmöglichkeit eines angeregten Moleküls stellt die Energieübertragung auf ein anderes Molekül (Quencher) dar. Die am häufigsten gefundene ist die Triplett-Triplett-Energieübertragung, die über einen Austauschmechanismus verläuft (Kollisionsabstand: 1 bis 1,5 nm). Ein Akzeptor-Molekül im S_0 -Grundzustand übernimmt die Energie von einem angeregten Donor-Molekül* im T_1 -Zustand und befindet sich danach selbst im T_1 -Zustand, während das Donor-Molekül in den S_0 -Grundzustand zurückkehrt.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von photochemischen Reaktionen ist die Quantenausbeute ϕ . Sie beschreibt die Effizienz photochemischer Reaktionen, wobei ϕ als der zu einer Reaktion führende Anteil der absorbierten Photonen definiert ist (Gleichung 2.2). Bei polychromatischer Bestrahlung muss berücksichtigt werden, dass die Quantenausbeute mit der Wellenlänge variieren kann.

$$\phi_{\lambda} = \frac{dN}{dN_{P,abs}}$$

Gleichung 2.2

N = Anzahl der reagierten Moleküle

$N_{P,abs}$ = Anzahl der absorbierten Photonen

2.1.3 Aktinometrie

Die chemische Aktinometrie dient zur Bestimmung des eingestrahnten Photonenstroms in ein System mit bekannter Geometrie und definierten Wellenlängen. Die Aktinometrie wird in derselben Versuchsanordnung und unter denselben Bedingungen wie die Experimente durchgeführt. Als Aktinometer wird eine lichtempfindliche chemische Substanz benutzt, deren Quantenausbeute $\phi_{Ac,\lambda}$ bei der Wellenlänge λ bekannt ist.

Monomolekulare Strahlung - Pilotanlage

Bei der monochromatischen Aktinometrie kann unter der Voraussetzung, dass die Absorption des Aktinometers während der Aktinometrie größer als 2 ist, eine totale Absorption der Strahlung (< 99 %) angenommen werden. Hierbei wird der absorbierte Photonenstrom des Aktinometers $P_{Ac,\lambda}$ bei der Wellenlänge λ dem einfallenden Photonenstrom $P_{0,\lambda}$ bei der Wellenlänge λ gleichgesetzt [41]. Um einen inneren Filtereffekt zu vermeiden sollte die Konzentration des Aktinometers nicht zu hoch sein, und eine gute Durchmischung des Aktinometers sollte gewährleistet sein. Einer der gebräuchlichsten chemischen Aktinometer im UV-Bereich z. B. für Hg-Niederdruckstrahler ist Kaliumferrioxalat ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$). Bei der Bestrahlung von Kaliumferrioxalat wird das Oxalat zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und das Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert. Die Konzentration an gebildeten Fe(II)ionen wird nach der Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin photometrisch bei 510 nm bestimmt. Wegen des hohen molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{510\text{ nm}} = 11100\text{ L}/(\text{mol cm})$ ist diese Methode sehr empfindlich. Die Quantenausbeute des Aktinometers $\phi_{Ac,\lambda}$ zur Erzeugung der Fe(II)ionen aus dem Kaliumferrioxalat hat bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254\text{ nm}$ den Wert von 1,25 [41]. Bei einer monochromatischen Strahlung der Wellenlänge λ ist der absorbierte Photonenstrom des Aktinometers definiert als:

$$P_{0,\lambda} = P_{Ac,\lambda} = \frac{dN_{Ac}}{\phi_{Ac,\lambda} \times t}$$

Gleichung 2.3

Polychromatische Strahlung - UV-Sonnenlichtsimulator

Aktinometrische Messungen, die einen größeren Spektralbereich erfassen sollen, setzen eine ausreichend genaue Kenntnis der spektralen Strahlungsverteilung, der Absorption des Aktinometers sowie seiner Reaktionsprodukte und der Quantenausbeute des Aktinometers voraus. Ist die Quantenausbeute bei allen untersuchten Wellenlängen gleich, kann sie vereinfachend als unabhängig von der Wellenlänge angenommen werden. Ansonsten kann eine Interpolation der Quantenausbeute zwischen Wellenlängen, bei denen die Werte bekannt sind, vorgenommen werden. Dies ist nur dann zulässig, wenn die Wellenlängen für die Quantenausbeute nicht zu weit auseinander liegen und die Quantenausbeute sich zwischen zwei benachbarten Wellenlängen nicht zu stark ändert. Alternativ kann ein konstanter Wert für die Quantenausbeute innerhalb der Absorptionsbanden eingesetzt werden [41].

In dieser Arbeit wird der Photonenstrom der Lampen des UV-Sonnenlichtsimulators im UV-Bereich bestimmt, daher empfiehlt es sich, ein Aktinometer zu verwenden, das nur diesen Strahlungsbereich absorbiert. Dafür geeignet ist die Phenylglyoxylsäure, welche die Strahlung im gesamten UV-Bereich aber kaum sichtbares Licht absorbiert (Abbildung 2.4). Im Übergangsbereich von $\lambda \approx 400$ nm wird nur ein Teil der einfallenden Strahlung absorbiert. Die Phenylglyoxylsäure reagiert photochemisch in Anwesenheit von Wasser über eine Decarboxylierungsreaktion zu Benzaldehyd, das dann in wässriger Lösung photochemisch weitgehend stabil ist [36,45]. Die photochemischen Nebenreaktionen der Phenylglyoxylsäure zu anderen Produkten können weitgehend vernachlässigt werden. Das Absorptionsspektrum der Phenylglyoxylsäure zeigt eine Absorptionsbande zwischen 320 nm und 420 nm. Das Absorptionsmaximum dieser Absorptionsbande liegt bei $\lambda = 343$ nm und besitzt einen molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{343 \text{ nm}} = 72 \text{ L}/(\text{mol cm})$. Im Spektralbereich dieser Absorptionsbande erreicht die Quantenausbeute der Decarboxylierungsreaktion einen Mittelwert von $\phi = 0,78$ (Tabelle 2.2). Die Quantenausbeute bei $\lambda = 300$ nm unterscheidet sich von der Quantenausbeute bei längeren Wellenlängen nicht signifikant. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute ist mit $\Delta\phi/\Delta T \approx 0,003/^\circ\text{C}$ sehr gering. Die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff in der Lösung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Quantenausbeute. Im Bereich von 25 mmol/L bis 1 mol/L Phenylglyoxylsäure ist die Quantenausbeute von der Konzentration unabhängig [45].

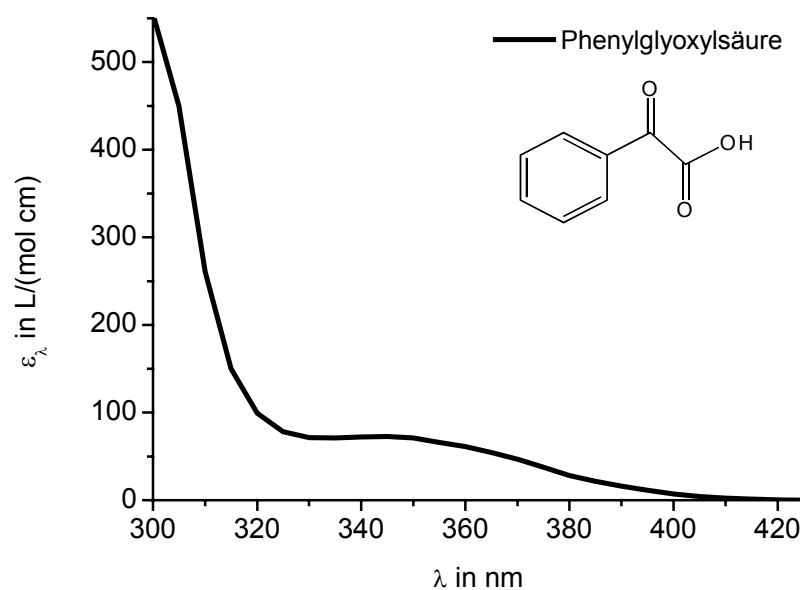


Abbildung 2.4: Absorptionsspektrum der Phenylglyoxylsäure in einem Gemisch aus 75 Vol.-% Acetonitril und 25 Vol.-% Wasser.

Die polychromatische Aktinometrie mit Phenylglyoxylsäure als Aktinometer ist sowohl mit Hilfe der Spektralradiometrie von Schindelin [36], als auch mit dem Aktinometer Kaliumferrioxalat ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) von Brinkmann [46] auf ihre Richtigkeit und Zuverlässigkeit überprüft worden. Die aktinometrische Bestimmung der UV-Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektralradiometrie. Die Messwertabweichung der physikalischen und chemischen Aktinometrie liegt unter 1 %. Die UV-Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators bestimmt mit Hilfe des Aktinometers Kaliumferrioxalat,

hat einen um 6 % höheren Wert als die mit der Phenylglyoxylsäure bestimmte. Der höhere Wert beruht auf der höheren Absorption im sichtbaren Spektralbereich des verwendeten Aktinometers Kaliumferrioxalat. Mit Hilfe der Aktinometrie kann auf kostengünstige und einfache Weise überprüft werden, ob sich die Bestrahlungsbedingungen im Laufe der Zeit verändern oder nicht.

Tabelle 2.2: Quantenausbeute für die Decarboxylierungsreaktion der Phenylglyoxylsäure in einem Gemisch aus 75 Vol.-% Acetonitril und 25 Vol.-% Wasser (pH = 1,9) bei photometrischer Bestimmung der Konzentration bei $\lambda = 380$ nm [45].

Wellenlänge in nm	ϕ
300	0,79
313	0,82
334	0,717
365	0,735
405	0,83

2.1.4 Kinetik photochemischer Reaktionen

Eine Substanz mit hoher Ausgangskonzentration wird die gesamte einfallende Strahlung absorbieren, während sich der absorbierte Photonenstrom nicht ändert. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und die Abbaureaktion verläuft linear (Kinetik nullter Ordnung bezüglich der Substanz). Im Falle einer geringen Ausgangskonzentration der Substanz S ist der absorbierte Photonenstrom proportional zur aktuellen Konzentration und die Abbaureaktion verläuft exponentiell (Kinetik erster Ordnung bezüglich der Substanz S, Gleichung 2.4) [42]. Absorbiert die Substanz einen Teil der einfallenden Strahlung, kann im Verlauf der Abbaureaktion mit der Abnahme der Substanzkonzentration der Anteil der einfallenden Strahlung ansteigen, wodurch sich die Abbaurate erhöht. Dies ist nicht der Fall, wenn die Abbauprodukte die Strahlung in gleichem Umfang oder stärker als die Ausgangssubstanz absorbieren.

Bei indirekten photochemischen Reaktionen, die eine einzige reaktive Spezies oder einen einzigen reaktiven Zustand aufweisen, ist die Geschwindigkeit proportional zur Konzentration der reaktiven Spezies und proportional zur Konzentration der abzubauenen Substanz (Reaktion zweiter Ordnung). Falls die Konzentration der reaktiven Spezies konstant ist, wird der photochemische Abbau der organischen Substanz häufig mit einer exponentiellen Kinetik „pseudo-erster Ordnung“ beschrieben [47]. Die Geschwindigkeitskonstante des indirekten photochemischen Abbaus der Substanz ist ein Maß für die Konzentration der reaktiven Spezies und für die Reaktivität der Substanz mit der reaktiven Spezies. Zu berücksichtigen ist aber auch, dass die reaktiven Spezies häufig eine Reihe von Neben- und Rückreaktionen eingehen und teilweise mit den Abbauprodukten der Substanz reagieren. Die Geschwindigkeitskonstante k wird deshalb in der Regel nicht nur von der Konzentration der reaktiven Spezies sondern auch durch die Anwesenheit von Reaktionspartnern und von photochemischen Abbauprodukten der Substanz beeinflusst. Reagieren die Abbauprodukte nicht oder nur in geringem Maße mit der reaktiven Spezies, so kann im Verlauf der photochemischen Abbaureaktion der Substanz die Lebensdauer der reaktiven Spezies und damit auch ihre Konzentration steigen. Ist die Bildungsrate der reaktiven Spezies im Verlauf der Reaktion unverändert, dann bleibt die Konzentration der reaktiven Spezies während eines Bestrahlungsexperiments konstant, wenn die Reaktionsprodukte in ihrer Summe mit der reaktiven Spezies genauso

schnell reagieren wie die Substanz. Die Konzentration der reaktiven Spezies bleibt auch dann konstant, wenn weitere Reaktionspartner wie z. B. natürliche organische Materie in ausreichender Konzentration vorhanden sind, so dass die Konzentrationen der Substanz und ihrer Reaktionsprodukte die Konzentration der reaktiven Spezies nicht maßgeblich beeinflussen.

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \times c_S \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Aus den genannten Gründen ist es empfehlenswert, nur den Konzentrationsverlauf der Substanz in der Anfangsphase der photochemischen Abbaureaktion, in der die Bildung der Abbauprodukte sowie die Veränderungen der Bildungsrate und der Lebensdauer der reaktiven Spezies noch vernachlässigbar klein sind, als Basis für die Bestimmung von k zu verwenden.

2.2 Gelöste organische Materie (DOM)

2.2.1 Vorkommen, Struktur und Eigenschaften

Der weitaus größte Teil des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, *engl. total organic carbon*) in natürlichen Gewässern wird von natürlicher organischer Materie (NOM, *engl. natural organic matter*) gebildet. NOM unterteilt sich in einen gelösten Anteil (DOM, *engl. dissolved organic matter*) und einen partikulären Anteil (POM, *engl. particulate organic matter*). Unter DOM werden alle organischen Verbindungen einbezogen, die einen Filter der Porenweite von 0,45 μm passieren [48]. Zur Quantifizierung dieser Anteile wird die Konzentration an gelöstem und partikulärem organischen Kohlenstoff (DOC, *engl. dissolved organic carbon* und POC, *engl. particulate organic carbon*) bestimmt. Die Summe beider ergibt den TOC [49]. DOM wird häufig operationell in Huminstoffe (HS, *engl. humic substances*) und Nichthuminstoffe (NHS, *engl. non humic substances*) eingeteilt. Der an das XAD-Harz (pH = 2) adsorbierbare Anteil wird HS und der im Durchlauf enthaltene Anteil als NHS bezeichnet [49,50]. Die HS stellen den Hauptanteil der DOM dar und werden als ein heterogenes Gemisch aus höhermolekularen und biogenen organischen Substanzen angesehen [51]. Sie werden durch Auf-, Um- und Abbauprozesse natürlicher Substanzen, die von ausgeschiedenem oder abgestorbenem mikrobiellem, tierischem und pflanzlichem Material stammen, gebildet [49,52,53,54].

Bei DOM handelt es sich um eine polydisperse Substanzgruppe. Eine definierte Molekülstruktur gibt es nicht, daher wird DOM mittels verschiedener analytischer Methoden charakterisiert [53,54]. Die wichtigsten funktionellen Gruppen sind Carboxyl-, alkoholische und phenolische Hydroxy- sowie Carbonylgruppen. Häufig hat DOM eine gelbe bis braune Farbe. Von besonderer Bedeutung ist ihre Fähigkeit Fremdstoffe wie Metallionen und Xenobiotika zu binden, wodurch deren biologische Verfügbarkeit, deren toxische Wirkung sowie deren Abbau- und Transportverhalten entscheidend beeinflusst werden [55,56,57,58]. Sie werden zu den refraktären Substanzen gezählt, das heißt sie sind schlecht biologisch verwertbar [53]. In aquatischen Systemen sind Huminstoffe an einer Vielzahl von Reaktionen und Prozessen beteiligt. DOM und vor allem HS absorbieren natürliche solare Strahlung im UV- und sichtbaren Spektralbereich. Ihnen wird deshalb in den oberen Schichten von Gewässern eine Schutzfunktion für aquatische Organismen vor zu hoher, schädlicher UV-B Strahlung zugesprochen [59].

2.2.2 Methoden zur Charakterisierung von DOM

Die strukturelle Charakterisierung kann mit der UV/Vis-Spektroskopie als eine nicht invasive Methode erfolgen, wobei die Struktur und die Eigenschaften der DOM kaum bzw. gar nicht verändert werden. Zur Bestimmung der Größe und Form von DOM wird die Größenausschlusschromatographie (SEC, *engl. size-exclusion chromatography*) eingesetzt.

UV/Vis-Spektroskopie

DOM und vor allem HS absorbieren Strahlung über einen größeren Wellenlängenbereich (Abbildung 2.5). Die UV/Vis-Spektroskopie beruht auf Absorptionsvorgängen, wobei hier eine elektronische Anregung von Mehrfachbindungen, die in Aromaten, Alkenen, Carbonylen und konjugierten Systemen vorkommen, stattfindet [60]. Nach dem Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer (Gleichung 2.5) ist die spektrale Absorption A_λ monochromatischer Strahlung der Wellenlänge λ proportional zur Konzentration c der absorbierenden Spezies, zum spektralen molaren dekadischen Absorptionskoeffizient ϵ_λ und zur optischen Weglänge (Schichtdicke) d .

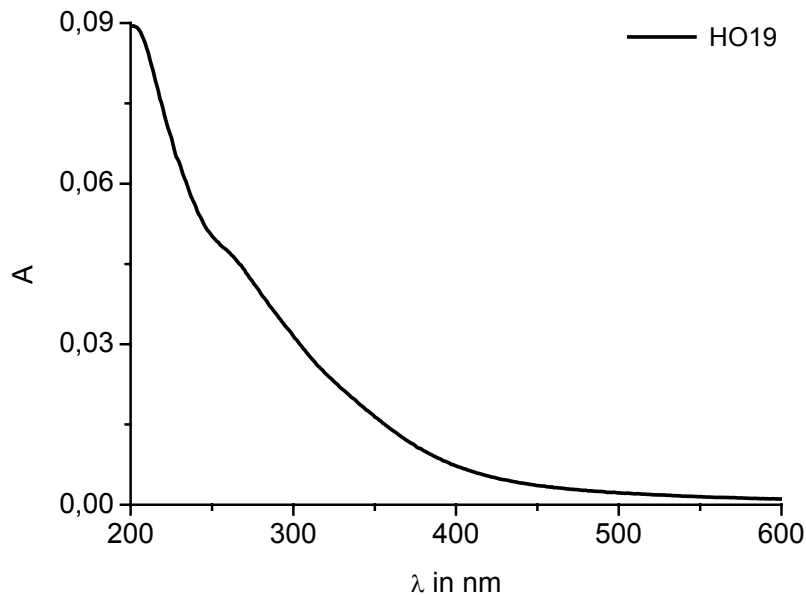


Abbildung 2.5: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Hohlohseewassers aus dem Nordschwarzwald (HO19, 0,45 μm membranfiltriert; $\rho(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$; verdünnt mit entionisiertem Wasser; $d = 1 \text{ cm}$; $\text{pH} = 4,6$).

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) mit der Dimension $1/\text{m}$ ergibt sich aus der Division A_λ durch d . Zur Charakterisierung von DOM wird der SAK im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 254 nm und im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von 436 nm bestimmt. In der Literatur findet sich häufig die auf den jeweiligen DOC-Wert normierte, spezifische UV-Absorption (SUVA_λ). Ein weiterer Charakterisierungsparameter ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden spektralen Absorptionskoeffizienten $\text{SAK}_{254}/\text{SAK}_{436}$.

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_{\text{aus}}} = \epsilon_\lambda \times c \times d$$

Gleichung 2.5

I_0 = Intensität der eintretenden Strahlung

I_{aus} = Intensität der austretenden Strahlung

Bedingt durch die Vielzahl der Chromophore in DOM oder HS und ihren zahlreichen Wechselwirkungen untereinander, fehlen die charakteristischen Banden im UV/Vis-Spektrum von DOM und von HS (siehe z. B. Abbildung 2.5). Dabei liegt ein exponentieller Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen mit einer Schulter zwischen 240 bis 270 nm vor [60]. Das Fehlen charakteristischer Banden bewirkt, dass die UV/Vis-Spektroskopie nur eingeschränkt zur strukturellen Identifikation von DOM eingesetzt werden kann. Trotzdem kann z. B. eine Zunahme des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{250 \text{ nm}}/\epsilon_{365 \text{ nm}}$ mit einer abnehmenden mittleren Molmasse korreliert werden [61].

Eine Möglichkeit, um Veränderungen an DOM zu untersuchen, bieten sogenannte Differenzspektren. Die Differenzabsorption ist als die Änderung der Absorption einer Probe definiert [62]. Aus diesen Differenzspektren können Wellenlängenbereiche ermittelt werden, die besonders auf Veränderungen reagieren.

Größenausschlusschromatographie

Bei der SEC werden die einzelnen Komponenten eines Gemisches beim Durchströmen eines porösen Gels (Partikelgrößen: 6 bis 60 μm und Porendurchmesser: 1 bis 100 nm) aufgrund ihrer Größe getrennt. Die Moleküle dringen in Abhängigkeit von ihrer Größe in unterschiedlichem Maße in ein poröses Gel ein. Dabei werden die Moleküle mit einem größeren Durchmesser als dem der Poren gänzlich ausgeschlossen und eluieren mit dem Lösemittel der Probe. Sehr kleine Moleküle können in nahezu alle Poren diffundieren, werden deshalb stärker retardiert und eluieren später. Die für die Trennung entscheidende Größe ist der hydrodynamische Radius der Moleküle.

Als stationäre Phase stehen in der SEC verschiedene Materialien zur Verfügung, die durch ihre funktionellen Gruppen an der Oberfläche eine negative Ladung tragen. Mit den ebenfalls negativ geladenen HS führt dies zu einer elektrostatischen Abstoßung, wodurch die Trennung nach der Molekülgröße von einem Ionenausschlusseffekt überlagert wird. Durch den Einsatz von Pufferlösungen als Eluent wird die elektrostatische Abstoßung vermindert und der Überlagerungseffekt abgeschwächt. Darüber hinaus können hydrophobe Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) insbesondere bei unpolaren Stoffen und bei hohen Ionenstärken ionogene Wechselwirkungen mit der Gelmatrix zu einer Retardation führen.

Häufig wird die SEC mit einem UV- oder Fluoreszenzdetektor gekoppelt, mit dessen Hilfe die UV-absorbierenden oder fluoreszierenden Anteile der DOM erfasst werden. Die Entwicklung eines sensitiven online DOC-Detektors [63,64] ermöglicht eine Einteilung von DOM in operationell definierte DOC-Fractionen [65].

2.2.3 Innerer Filtereffekt, Quencher, Scavenger und Quelle reaktiver Spezies

Die Absorption der DOM führt zur Abnahme der solaren Strahlung in Oberflächenwässern abhängig von Wellenlänge, Tiefe und spektralem Absorptionskoeffizient gemäß dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.5, Abbildung 2.6). Fällt solare Strahlung auf DOM-haltige Wässer werden reaktive Spezies gebildet [66,67,68,69]. DOM selbst reagiert mit den in Lösung vorhandenen reaktiven Spezies (Scavenger) [70] oder löscht angeregte Zustände (Quencher). Als Strahlungsfilter bewirkt DOM, dass weniger Photonen den anderen Wasserinhaltsstoffen für photochemische Reaktionen zur Verfügung stehen [67,71] (Abbildung 2.6). Die Anwesenheit von DOM kann

photochemische Abbauprozesse anthropogener Substanzen sowohl beschleunigen [67,72,73] als auch verlangsamen [71,74,75]. DOM wird dabei partiell gebleicht und mineralisiert [46,66,76].

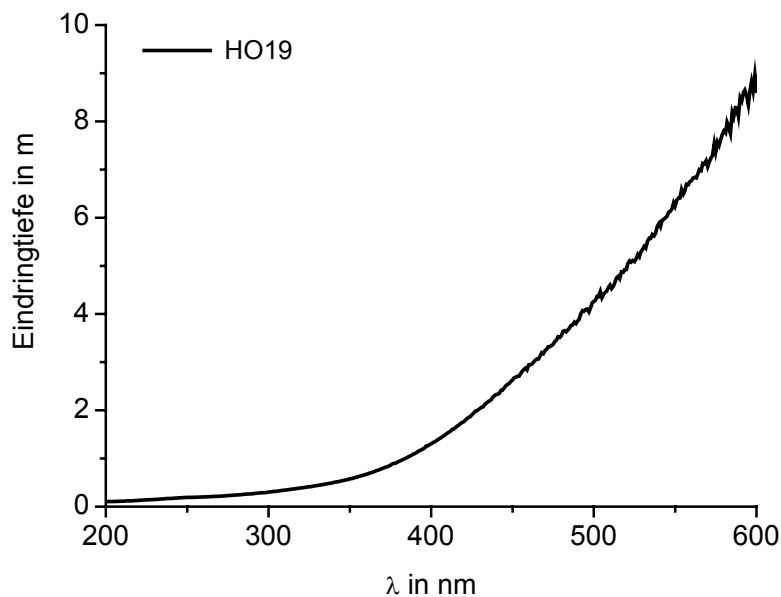


Abbildung 2.6: Eindringtiefe der UV/Vis-Strahlung in das Hohlohseewasser bei einer 99 %igen Absorption (HO19, 0,45 µm membranfiltriert; $\rho(\text{DOC}) = 21,1 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 4,6$).

Innerer Filtereffekt

Der innere Strahlungsfiltereffekt von DOM bewirkt, dass weniger Photonen den anderen Wasserinhaltsstoffen für photochemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Dieser Effekt entsteht durch die Strahlungsabsorption von DOM, die als konkurrierende Strahlungsabsorption bzw. als optische Filterwirkung (innerer Filtereffekt) quantifiziert werden kann [36,71,77]. Die Photonenstromdichte, die von einem Wasserinhaltsstoff S bei einer Wellenlänge λ absorbiert wird, ist wie folgt definiert:

$$P_{P,S} = P_{P,0} \times (1 - 10^{-\epsilon_{\lambda,S} \times c_S \times d}) \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Bei Verwendung von polychromatischer Strahlung wird die spektrale Photonenstromdichte definiert als:

$$P_{P,\lambda} = \frac{dP_P}{d\lambda} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Die von dem Wasserinhaltsstoff S absorbierte spektrale Photonenstromdichte in Anwesenheit von DOM ist:

$$P_{P,\lambda,S} = \frac{dP_{P,\lambda,S}}{d\lambda} = \frac{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S}{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}} \times P_{P,\lambda,0} \times (1 - 10^{-(\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}) \times d}) \quad \text{Gleichung 2.8}$$

Die insgesamt von dem Wasserinhaltsstoff S absorbierte Photonenstromdichte in Anwesenheit von DOM ergibt sich durch Integration über den gesamten absorbierten Wellenlängenbereich:

$$P_{P,S} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} P_{P,\lambda,S} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S}{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}} \times P_{P,\lambda,0} \times (1 - 10^{-(\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}) \times d}) d\lambda$$

Gleichung 2.9

oder vereinfacht:

$$P_{P,S} \cong \sum_i P_{P,i,S} = \sum_i \frac{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S}{\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}} \times P_{P,\lambda,0} \times (1 - 10^{-(\epsilon_{\lambda,S} \times c_S + \epsilon_{\lambda,DOM} \times c_{DOM}) \times d}) \times \Delta\lambda$$

Gleichung 2.10

i = Laufvariable

$\Delta\lambda$ = Schrittweite

Wenn sich der Einfluss von DOM nur auf den inneren Filtereffekt beschränkt, kann eine theoretische Geschwindigkeitskonstante $k_{S(+DOM)}$ des photochemischen Abbaus des Wasserinhaltsstoffs S berechnet werden.

$$k_{S(+DOM)} = \frac{P_{P,S(+DOM)}}{P_{P,S}} \times k_S$$

Gleichung 2.11

$P_{P,S(+DOM)}$ = absorbierte Photonenstromdichte von S in der Gegenwart von DOM

$P_{P,S}$ = absorbierte Photonenstromdichte von S in entmineralisiertem Wasser

k_S = gemessene Geschwindigkeitskonstante des photolytischen Abbaus von S in entmineralisiertem Wasser

Quelle reaktiver Spezies

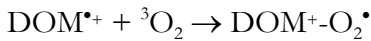
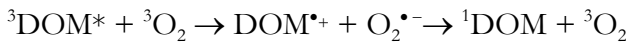
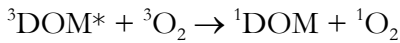
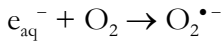
Durch die solare Strahlungsabsorption von DOM werden komplexe photochemische Prozesse ausgelöst. Als Primärprozesse, die alle vom angeregten S_1 -Zustand ausgehen, gelten die strahlungslose Desaktivierung, die Lumineszenz, die Bildung von Radikalkationen und solvatisierten Elektronen, sowie der Übergang von DOM in den angeregten Triplett-Zustand [68,69,78,79,80,81].

Über die Reaktivität der primär gebildeten Radikalkationen $DOM^{\bullet+}$ ist wenig bekannt. Die Quantenausbeuten der Bildung von solvatisierten Elektronen e_{aq}^- sind niedrig und sind in verschiedenen Gewässern sehr unterschiedlich [82]. In der photischen Zone wird von einer gleichbleibenden e_{aq}^- -Konzentration von 10^{-7} mol/L ausgegangen, wobei eine Bildungsrate abhängig von verschiedenen Gewässern mit 0,02 bis 0,06 $\mu\text{mol } e_{aq}^- / (\{\text{mg DOC}\} \text{ h})$ für den geographischen Breitengrad von 34 °N (Athen) im April angegeben wird [80]. Die solvatisierten Elektronen haben einen wesentlichen Einfluss auf den photochemischen Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe mit elektro-negativen funktionellen Gruppen [68,69,80,83]. DOM im angeregten Triplett-Zustand ${}^3DOM^*$ kann seine überschüssige Energie (Kapitel 2.1.2) auf organische Substanzen, die im Grundzustand vorliegen, übertragen, oder Wasserstoffatome sowie Elektronen von organischen Wasserinhaltsstoffen abstrahieren [56,67,68,81,84].

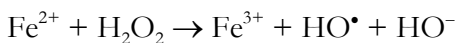
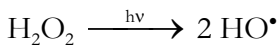


Da der molekulare Sauerstoff in sauerstoffgesättigten Wässern die reaktive Spezies mit der höchsten Konzentration ist, reagieren die gebildeten Primärspezies mit diesem am häufigsten. Die Reaktion von e_{aq}^- mit molekularem Sauerstoff führt zur Bildung des Superoxidionradikals $O_2^{\bullet-}$ [68,69,80]. Des Weiteren können sich aus dem ${}^3DOM^*$ und Sauerstoff im Triplett-Grundzustand

$^3\text{O}_2$ reaktive Spezies wie Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ und $\text{O}_2^{\bullet-}$ bilden [68,79,83,85,86,87]. $^1\text{O}_2$ ist ein selektives Elektrophil, welches seine Energie leicht auf Wassermoleküle überträgt und sich so physikalisch quencht [85]. Außerdem kann er als starkes Oxidationsmittel mit organischen Wasserinhaltsstoffen Peroxide bilden, die dann weiterreagieren [85]. Als Quenchen wird die Weiterreaktion von $^3\text{DOM}^*$ mit $^3\text{O}_2$ über $\text{DOM}^{\bullet+}$ und $\text{O}_2^{\bullet-}$ zum ^1DOM und $^3\text{O}_2$ angesehen. Das $\text{DOM}^{\bullet+}$ addiert $^3\text{O}_2$ unter Bildung von Organylperoxyradikalen $\text{DOM}^+-\text{O}_2^{\bullet}$ [55,67,68,81,83,88].



$\text{DOM}^+-\text{O}_2^{\bullet}$ gilt im Vergleich zu anderen Radikalen als nicht so reaktiv, kann aber $\text{O}_2^{\bullet-}$ oder Hydroperoxyradikale HO_2^{\bullet} unter Ausbildung einer Doppelbindung abspalten, molekularen Sauerstoff unter Rückreaktion abgeben, Elektronentransferreaktionen eingehen, sich an Doppelbindungen addieren sowie Wasserstoff abstrahieren [88]. $\text{O}_2^{\bullet-}$ oder HO_2^{\bullet} sind vergleichsweise schwache Oxidationsmittel und können sogar als Reduktionsmittel wirken. Sie rekombinieren mit organischen Radikalen unter der Bildung von organischen Peroxiden [55,68,78,89,90]. Wasserstoffperoxid H_2O_2 wird bei der Disproportionierung von $\text{O}_2^{\bullet-}$ oder HO_2^{\bullet} gebildet [91,92]. Die Quantenausbeute der Bildung von H_2O_2 sinkt mit zunehmender Wellenlänge [68,80]. H_2O_2 ist gegenüber organischen Wasserinhaltsstoffen nicht so reaktiv, kann aber durch langsame Photolyse und durch die Reaktion mit Fe^{2+} (Fenton-Reaktion) Hydroxylradikale HO^{\bullet} bilden [66,68,84]. Als weitere Quelle für HO^{\bullet} in Gewässer wird DOM selbst und NO_3^- angenommen [70]. HO^{\bullet} (Redox-Potential E^0 (25 °C) = 1,8 bis 2,8 V) gehören zu den stärksten Oxidationsmitteln im Wasser und reagieren mit nahezu allen organischen Wasserinhaltsstoffen. Ihre Reaktion erfolgt durch Elektronentransfer, Abstraktion von Wasserstoff unter Bildung von Radikalen, bevorzugt jedoch durch Addition an Doppelbindungen aromatischer und olefinischer Systeme [84,93].



2.3 Heterogene Photokatalyse

2.3.1 Titandioxid

Die derzeitige Weltproduktion an Titandioxid liegt bei über 3 Millionen Tonnen, wovon mehr als die Hälfte aufgrund der hohen Brechungszahl und der damit verbundenen vollständigen Streuung des Lichtes vorwiegend als Weißpigment in Farben eingesetzt wird. TiO_2 findet unter anderem auch Anwendungen in der Kosmetikindustrie als UV-Filter, in der Pharmaindustrie sowie in der Glas- und Papierindustrie als Füllstoff. TiO_2 kann in drei Modifikationen vorliegen: Anatas, Brookit und Rutil. Nur die Modifikationen Anatas und Rutil haben eine technischer Bedeutung. Oberhalb von ~ 600 °C wandelt sich Anatas in die thermodynamisch stabilere Modifikation Rutil um, wobei TiO_2 ab 1855 °C schmilzt. Allen TiO_2 Modifikationen (Abbildung 2.7) gemeinsam ist ein TiO_6 -Oktaeder als Grundbaustein, der je nach Modifikation mit den anderen unterschiedlich verknüpft ist. Die TiO_6 -Oktaeder sind beim Rutil über 2 Kanten zu linearen Ketten verknüpft, die wiederum über die

Ecken dreidimensional vernetzt sind. Beim Anatas hingegen sind die TiO_6 -Oktaeder über 4 Kanten miteinander verknüpft [94] (Abbildung 2.7).

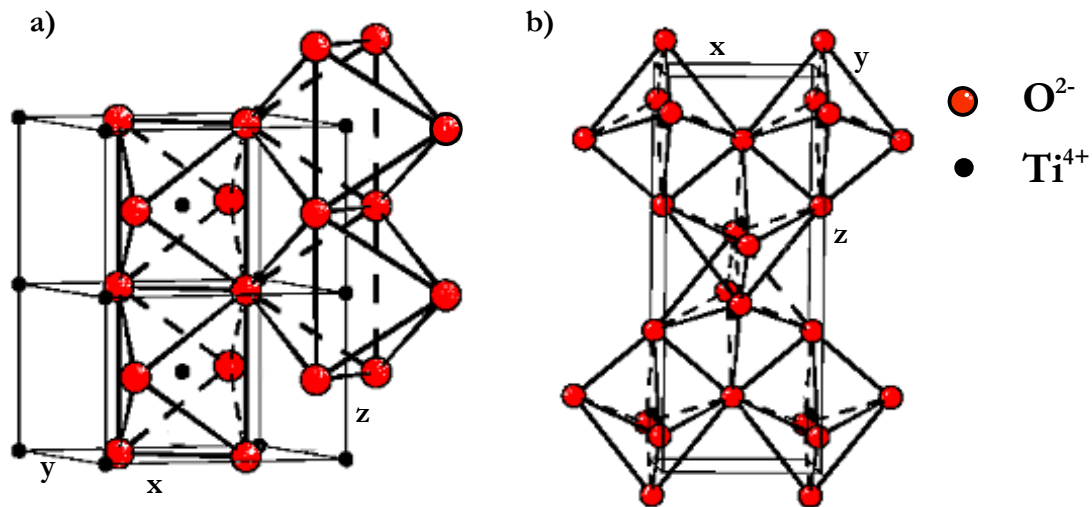


Abbildung 2.7: Kristallstrukturen der TiO_2 -Modifikationen a) Rutil und b) Anatas [95].

2.3.2 Prinzip der heterogenen Photokatalyse

Bei der heterogenen Photokatalyse liegen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vor. Der Photokatalysator ist meistens ein Halbleiter als anorganischer Feststoff. Die Reaktanden sind Gase, organische Flüssigkeiten oder gelöste organische Moleküle. Der Feststoff kann suspendiert in der flüssigen Phase vorliegen, oder die Flüssigkeit bzw. das Gas strömt am immobilisierten Feststoff entlang. In dieser Arbeit wird die heterogene Photokatalyse in Suspension behandelt, da so eine größere aktive Katalysatoroberfläche zur Verfügung steht und ein besserer Stoffübergang zwischen Korn und Flüssigkeit möglich ist.

In einem einzelnen Atom unterscheiden sich die Energien der Elektronen in diskreten Stufen, die durch das Orbitalmodell dargestellt werden können. In Molekülen liegen Molekülorbitale durch die Wechselwirkung der Atomorbitale vor. Durch Linearkombination der Atomorbitale bilden sich jeweils Paare von Orbitalen, wobei für ein Molekülorbital ein Energiegewinn (bindendes Orbital) und für das andere Orbital ein Energieverlust (antibindendes Orbital) mit jeweils gleichen Energiebeiträgen zu verzeichnen ist. Die Besetzung der Orbitale erfolgt nach dem Pauli-Prinzip. Durch die Besetzung des niederenergetischen Molekülorbitals ergibt sich für das Molekül eine Stabilisierung, die Bindungsenergie. Im Gegensatz zu den zweiatomigen Molekülen mit einer streng lokalisierten Bindung liegen beim Zusammentritt der Einzelatome zu einem Kristallgitter die Bindungselektronen ohne den Verlust an Bindungsenergie völlig delokalisiert vor, denn entsprechend der Molekülorbitaltheorie entstehen anstatt der scharfen Energieniveaus Energiebänder. Jedes dieser Energiebänder enthält ebenso viele Energieeinzelniveaus wie Atome vorliegen. Wiederum nehmen die Elektronen zuerst die niederenergetischen Bänder ein. Elektronen in vollbesetzten Bändern sind nicht frei beweglich und tragen daher nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Das letzte teilweise- oder vollbesetzte Band wird als Valenzband bezeichnet. Das nächste freie Band wird als Leitungsband bezeichnet. Es kann mit dem Valenzband überlappen, an dieses angrenzen oder von ihm durch eine verbotene Zone (Bandlücke) getrennt sein. Anhand des Vorhandenseins und der Größe der Bandlücke werden Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterschieden. In einem Leiter liegt

ein teilweise besetztes Valenzband vor oder das Valenz- und das Leitungsband überlappen sich, wobei die Elektronen ohne Probleme zwischen den Bändern wechseln können. Isolatoren haben eine Energiebarriere bedingt durch die große Bandlücke, die von den Elektronen des vollbesetzten Valenzbandes nicht überwunden werden kann [96,97]. Als Photokatalysator dient ein Photohalbleiter, d. h. bei Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge findet eine Promotion von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband statt.

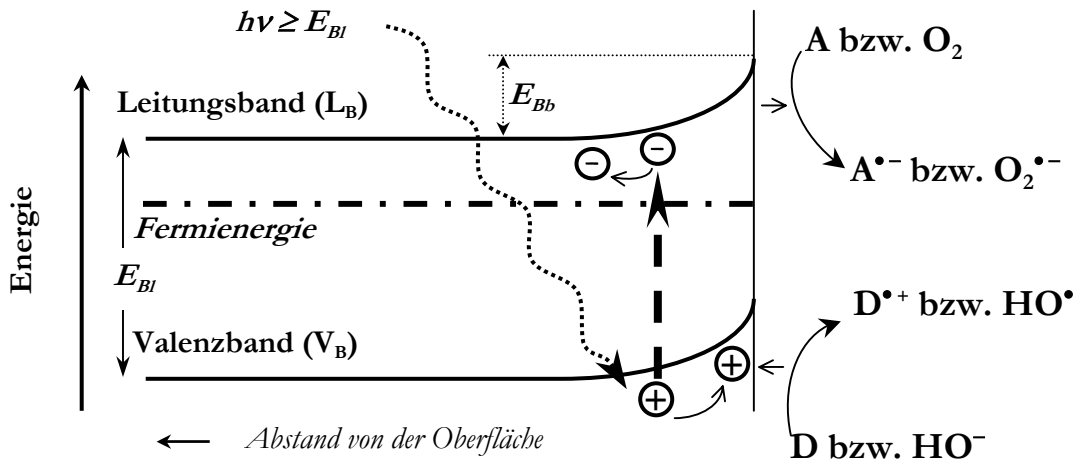
Der Abstand vom Valenzband zum Leitungsband hängt von der Modifikation ab und beträgt für Anatas 3,2 eV (388 nm) und bei Rutil 3,0 eV (413 nm). Titandioxid ist trotz seiner großen Bandlücke und seiner Bandlagen der bevorzugte Photokatalysator gegenüber den anderen Photohalbleitern wie z. B. CdS (Energie der Bandlücke $E_{\text{Bl}} = 2,5$ eV). TiO_2 ist biologisch und chemisch inert, ungiftig und wasserunlöslich. Es ist in großen Mengen billig verfügbar und ist unempfindlich gegenüber der Photokorrosion, was für den Einsatz in der Photokatalyse von Vorteil ist [98,99].

Während des Herstellungsprozesses erhält TiO_2 durch Sintern einen Sauerstoffunterschuss, so dass die Formel eigentlich TiO_{2-x} (mit $x < 0,05$) lauten müsste. Das dadurch entstehende Ladungsdefizit wird durch Elektronen in Donorniveaus ausgeglichen, die als Ti^{3+} -Ionen oder als Elektronen auf Sauerstoffleerstellen beschrieben werden und nur ca. 0,2 eV unterhalb des Leitungsbandes liegen [100]. Durch diese Donorniveaus werden die n-Halbleitereigenschaften des Titandioxids erklärt.

Durch Strahlung geeigneter Wellenlänge ist es im TiO_2 möglich, zusätzliche Elektronen anzuregen. Das Valenzband wird beim Titandioxid überwiegend aus Sauerstoff-2p-Orbitalen und das Leitungsband überwiegend aus Titan-3d-Orbitalen gebildet. Die Energiebänder verlaufen jedoch nicht horizontal bis zur Oberfläche, sondern sind zur Oberfläche hin verbogen. Diese Potentialdifferenz entsteht dadurch, dass an der Oberfläche die Gitterperiodizität endet und die Oberfläche als große Fehlstelle betrachtet werden kann. Auch sind an der Oberfläche Atome und Moleküle angelagert, welche die Orbitale des Festkörpers beeinflussen. In der so entstandenen Oberflächenfeinstruktur können nun die aus der Nichtstöchiometrie des Titandioxids resultierenden Elektronen gespeichert werden, sodass das Potential an der Oberfläche höher ist als im Kristallinneren. Der Potentialgradient wiederum wirkt sich auf die Elektron/Loch Paare aus, die durch ein Photon erzeugt werden. Ohne Potentialgradient wäre eine Elektron/Loch Rekombination sehr wahrscheinlich, so aber wird das Elektron im Leitungsband von der Oberfläche abgestoßen, die Elektronenlöcher hingegen angezogen. Das heißt, sie werden von oberflächennäheren Elektronen aufgefüllt [99,101,102]. Abbildung 2.8 zeigt eine Bandverbiegung nach oben, die entsteht, wenn der Halbleiter positiv geladen ist, z. B. wenn das Fermienergieniveau vom Halbleiter positiver ist als das Redoxpotential der Substanzen an der Halbleiteroberfläche. Es werden Elektronen vom Halbleiter abgegeben, dabei nimmt der Halbleiter eine positive und die Substanzen eine negative Raumladung an der Grenzschicht an. Hierbei stellt sich ein elektrostatisches Gleichgewicht ein, bei dem sich die Fermienergieniveaus des Halbleiters und der Substanz an der Halbleiteroberfläche angleichen [101,102].

In Photohalbleitern können Elektronen durch die Zufuhr von Strahlung, deren Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie ist, entsprechend der Abbildung 2.8 ins Leitungsband promovieren. Dadurch entsteht im Valenzband ein Loch mit positiver Ladung, welches auch als Defektelektron bezeichnet wird. Zusammen mit dem transferierten Elektron bildet es ein Ladungsträgerpaar (Elektron/Loch, e^-/h^+). An der Oberfläche wirkt das Defektelektron als starkes Oxidationsmittel. Im Gegenzug kann das Elektron als Reduktionsmittel wirken und z. B. Elektronenak-

zeptormoleküle wie Sauerstoff reduzieren. Wenn kein Elektronenakzeptor angeboten wird, bleiben die Elektronen als Ti^{3+} im Kristall gespeichert, was durch eine blaue Färbung erkennbar ist [100].



E_{Bb} = Energie der Bandverbiegung an der Oberfläche

A, D = Reaktanden: Elektronakzeptor und -donator

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der an der Oberfläche von TiO_2 (n-Halbleiter) auftretenden Bandverbiegung; sowie der Elektron/Loch-Paar Bildung im TiO_2 bei Bestrahlung [102,103].

Die Lage des Valenzbandes und des Leitungsbandes (Flachbandpotentiale) (Abbildung 2.9) gibt an, welche Spezies thermodynamisch von TiO_2 oxidiert bzw. reduziert werden können.

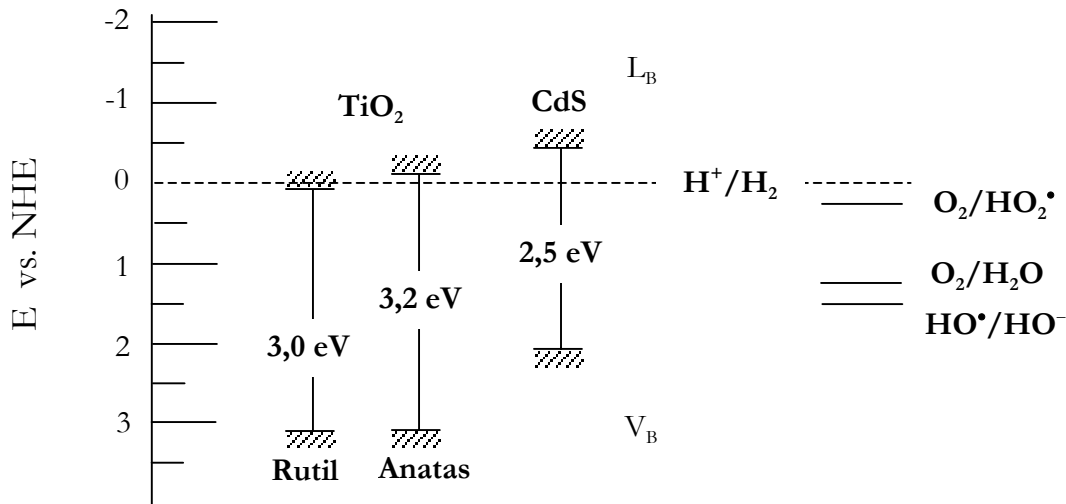


Abbildung 2.9: Energetische Lage des Valenz- und Leitungsbandes der Photohalbleiter im angeregten Zustand sowie der relevanten Redoxpaare gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bei $pH = 0$ [104].

Alle Spezies, deren Redoxpotential weniger positiv als das des Valenzbandpotentials ist, werden durch das Defektelektron (Loch) oxidiert. Die Spezies, deren Redoxpotential mehr positiv als das

des Leitungsbandpotentials ist, werden durch das Elektron reduziert. Klassische organische Verbindungen haben oft Redoxpotentiale zwischen + 0,2 bis + 0,8 eV [105], dagegen haben chlorierte organische Verbindungen leicht negative Redoxpotentiale [98], während bei der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser ein Redoxpotential von + 1,23 eV vorliegt. Ein Grund für die hohe photokatalytische Aktivität des TiO_2 ist sein hohes Oxidationspotential. Daher sind thermodynamisch betrachtet nahezu alle organischen Verbindungen mit TiO_2 in Kombination mit Sauerstoff und Strahlung oxidierbar [99,104]. Die thermodynamische Betrachtung sagt nicht ob überhaupt und auf welchem Weg die Reaktion stattfindet. Dabei ist die Effektivität der Photokatalyse abhängig von der Geschwindigkeit der Elektron/Loch-Rekombination (bestimmt von Struktur und Morphologie des TiO_2) und von der Geschwindigkeit der Reaktionen an der Oberfläche (bestimmt von den beteiligten Reaktanden).

Nach der Ladungstrennung stehen den Ladungsträgern verschiedene Reaktionswege zur Verfügung. Zum einen können Elektronen und Löcher rekombinieren, wobei Energie in Form von Wärme frei wird. Dieser Vorgang kann im Inneren oder nach der Wanderung an die Oberfläche des Halbleiterpartikels an dieser ablaufen. Die Lebenszeit des Ladungsträgerpaares kann erheblich verlängert werden indem die Rekombination der Ladungsträger verhindert wird. Dies erfolgt zum einen wenn Elektronen und Löcher an geeigneten Stellen durch Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur des TiO_2 oder durch Defektstellen an der Oberfläche festgehalten (*engl. trapping*; lokale Potentialsenke, *engl. Trap*) werden und zum anderen wenn in Anwesenheit von sogenannten „Scavengern“ (*engl. scavenger = Sammler*) ein Teil der Ladungsträger gebunden wird. Als Scavenger für freie Elektronen (Elektronenakzeptor) dient häufig gelöster Sauerstoff. Er reagiert mit einem an der Oberfläche befindlichen Elektron zum Superoxidationradikal (Abbildung 2.8). Eine erhöhte Lebensdauer der Ladungsträger, bewirkt eine höhere Wahrscheinlichkeit an Redoxreaktionen mit den Verbindungen in der Lösung. Günstige Verhältnisse für die Ladungstrennung herrschen an Phasengrenzen. Dort liegen asymmetrische Bedingungen vor, d.h. die in der Lösung in großer Zahl vorhandenen Elektronenakzeptoren und -donatoren begünstigen die Ladungstrennung [98,99].

Die Kinetiken der Primärprozesse bei der Bestrahlung von TiO_2 sind von Hoffmann et al. mit Hilfe der Laser-Blitzlichtphotolyse untersucht worden. Dabei sind für alle möglichen Reaktionen charakteristische Reaktionszeiten ermittelt worden [98]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Elektronenübertragung auf das Oxidationsmittel und liegt im ms Bereich, siehe Abbildung 2.10.

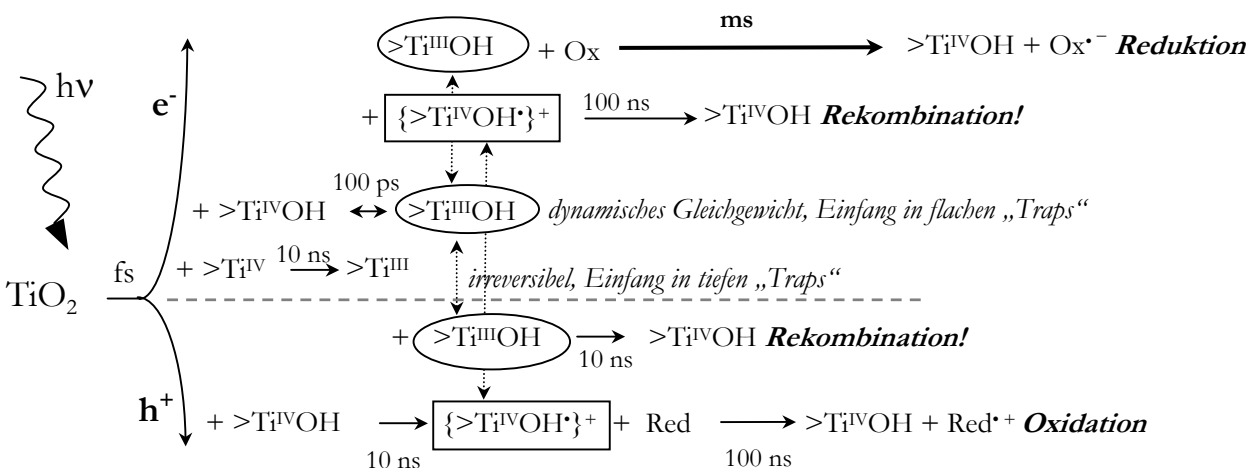


Abbildung 2.10: Kinetik der Primärprozesse in der Photokatalyse nach Hoffmann et al. [98].

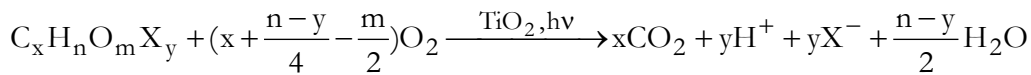
Die Elektronenübertragung auf den Sauerstoff kann über zwei Reaktionswege stattfinden. Zum einen kann das freie Elektron überall an der Oberfläche des Halbleiterpartikels mit dem Sauerstoff reagieren. Zum anderen erfolgt die Elektronenübertragung über den schon festgehaltenen Ladungsträger, der sich an oder nahe an der Halbleiteroberfläche aufhält, auf den in seiner Nähe vorhandenen Sauerstoff. Die zweite Möglichkeit der Elektronenübertragung wird als die realistischere angesehen [106]. Nach den Mechanismen der Abbildung 2.10 wird die Gesamtquantenausbeute für die Grenzflächenladungsübertragung durch zwei entscheidende Prozesse bestimmt: Zum Ersten ist es die Konkurrenz zwischen der Ladungsträgerrekombination (ps) und dem Trapping (ns) und zum Zweiten die Konkurrenz zwischen der Rekombination der getrappten Ladungsträgerpaare (μ s) und der Ladungsübertragung über die Halbleitergrenzfläche (ms) hinaus. Es wird erwartet, dass durch eine Zunahme der Lebensdauer der Ladungsträger oder der Geschwindigkeitskonstante der Ladungsübertragung an der Halbleitergrenzfläche sich eine höhere Quantenausbeute ergibt.

Organische und anorganische Verbindungen können allgemein auf zwei verschiedene Arten photokatalytisch oxidiert werden (Abbildung 2.8 bzw. Abbildung 2.11) [98,107]. Die Moleküle werden durch die Defektelektronen im Valenzband des Titandioxids oxidiert, müssen aber an der Oberfläche des Titandioxids adsorbiert sein [108]. Unterschiedliche organische Verbindungen weisen eine starke Abhängigkeit zwischen ihren Abbauraten und ihrem Adsorptionsverhalten an TiO_2 auf [109,110]. Die an das TiO_2 adsorbierten Elektronenakzeptoren oder -donatoren halten die Ladungsträger fest, und verhindern damit eine schnelle Rekombination der Ladungsträger [109,111]. Die Trichloressigsäure und die Oxalsäure werden z. B. durch das Defektelektron primär oxidiert, denn beiden Verbindungen fehlen Wasserstoffatome zur Abstraktion durch HO^\bullet und ein reduktiver Schritt über das Elektron kann ausgeschlossen werden [112]. Bei der photokatalytischen Oxidation von I^- oder 2,4,5-Trichlorphenol werden Zwischen- und Endprodukte gebildet, die nur durch eine Elektronenabgabe dieser Substanzen entstehen können (Abbildung 2.8) [113]. Wie in Abbildung 2.8 dargestellt, können die an das Titandioxid adsorbierten Wassermoleküle oder Hydroxidionen (HO^-) primär zu den reaktiven HO^\bullet , die bei der Photokatalyse eine sehr wichtige Rolle spielen, oxidiert werden [98,110,112,114,115,116]. Ein Indiz für ihre Existenz ist, dass beim Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit TiO_2 hydroxylierte Verbindungen entstehen [117,118,119,120], die in Anwesenheit von HO^\bullet -Quenchern nicht gebildet werden [117]. So werden z. B. bei der Photokatalyse von 4-Chlorphenol Zwischenprodukte wie hydroxylierte Chlorphenole und Dimere [119,120,121] gebildet, die auch bei Reaktionen mit HO^\bullet aus anderen Quellen wie z. B. dem UV/ H_2O_2 -Verfahren [120] entstehen. Ein eindeutiger Hinweis auf einen HO^\bullet -Angriff ergibt sich auch aus dem Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Atrazin und den dabei gebildeten Zwischen- und Abbauprodukten, wie Desethylatrazin, Desisopropylatrazin, Desethyldeisopropylatrazin etc. bis hin zur Cyanursäure [122,123,124] mit anderen HO^\bullet erzeugenden Oxidationstechniken wie der VUV-Photolyse [124], dem UV/ H_2O_2 -Verfahren [71,125,126,127], der Pulsradiolyse [128] und dem Fenton-Verfahren [129,130,131]. Während der Bestrahlung von TiO_2 konnte die Existenz von HO^\bullet und HO_2^\bullet in wässriger Lösung über Spin-Trapping und EPR (*engl. electron paramagnetic resonance*) bewiesen werden. Hierbei werden die Radikale durch geeignete diamagnetische Radikalfänger den sogenannten Spin-Traps eingefangen bzw. festgehalten. Die dabei gebildeten Verbindungen werden mit Hilfe der EPR gemessen [115,132]. Die adsorbierten HO^\bullet an der TiO_2 -Oberfläche [112,119] stellen somit Löcher dar, die an der Halbleiteroberfläche festgehalten werden. Es ist erwiesen, dass mit zunehmender C-H Bindungsenergie ungesättigter organischer Verbindungen die Oxidationsgeschwindigkeit abnimmt [112]. Damit ist die H-Abstraktion durch HO^\bullet ein entscheidender Schritt

in der photokatalytischen Oxidation gesättigter organischer Verbindungen. Daneben können HO• auch Doppelbindungen angreifen und so den Abbau ungesättigter Verbindungen bewirken.

Eine Verbindung kann sowohl über die Elektronenabgabe als auch durch das HO• oxidiert werden, dabei können die selben oder auch unterschiedliche Abbauprodukte gebildet werden. Zum Beispiel führt die photokatalytische Oxidation des 4-Hydroxy-benzylalkohols über die Elektronenabgabe an das Defektelektron zum Hydrochinon, der HO•-Angriff führt zum 3,4-Dihydroxy-benzylalkohol und die Elektronenabgabe ans Defektelektron sowie die H-Abstraktion des HO• führt zum 4-Hydroxy-benzaldehyd [133]. Der photokatalytische Abbau der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure erfolgt je nach pH-Wert über die h⁺ oder HO• Oxidation. Die Oxidation verläuft bei einem pH-Wert von 3 vor allem über das Defektelektron, bei höheren und niedrigeren pH-Werten hingegen verschiebt sich die Oxidationsreaktion zu einem HO•-Angriff. So verschlechtert die Anwesenheit der HO•-Scavenger wie Methanol und tert-Butanol bei einem pH-Wert von 3 den photokatalytischen Abbau kaum [134].

Welcher Reaktionsweg abläuft ist abhängig von der Struktur der Verbindung, die oxidiert wird. Da es sich bei der Photokatalyse um eine unspezifische Oxidationen handelt, werden unterschiedliche organische Verbindungen abgebaut bzw. mineralisiert. Eine allgemeine Reaktionsgleichung für halogenierte organische Verbindungen kann angegeben werden als [110,135]:



Die ablaufenden Teilreaktionen am Titandioxid bei der photokatalytischen Oxidation organischer Moleküle in Anwesenheit von Sauerstoff sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

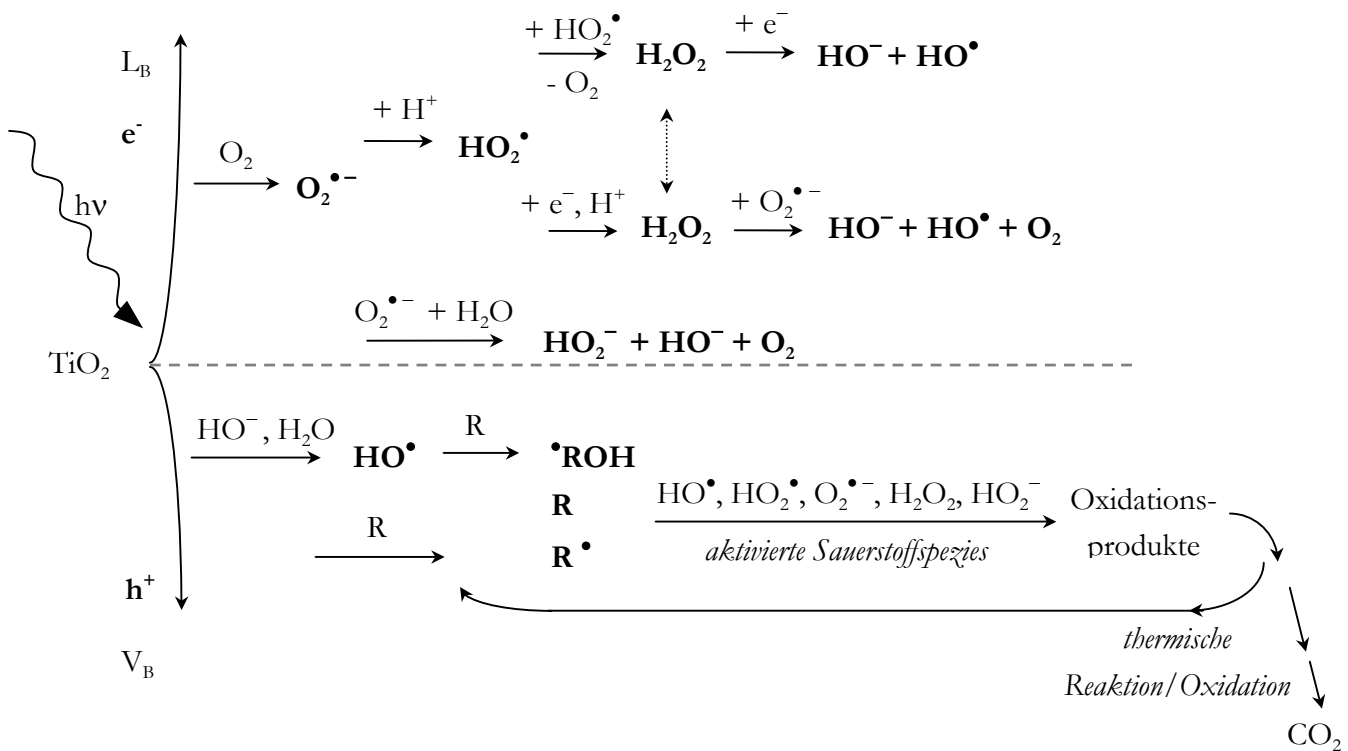


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Primär- und Sekundärprozesse der Photokatalyse in Anwesenheit von Sauerstoff [41,98,106,140].

Die Übernahme des freien Elektrons durch den gelösten Sauerstoff (Elektronenakzeptor) zum $\text{O}_2^{\bullet-}$ wird sehr häufig als der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt [106,118,136] beschrieben, doch trägt das $\text{O}_2^{\bullet-}$ durch seine Weiterreaktion auch zum photokatalytischen Abbau bei. Es findet somit eine Konvertierung der reduktiven Teilreaktion des photokatalytischen Systems in eine oxidierende statt. Der Vergleich der Photokatalyseprodukte mit den Produkten von anderen Oxidationsverfahren zeigt, dass außer den HO^\bullet weitere reaktive Spezies an der Photokatalyse beteiligt sind [137]. H_2O_2 [98,106,110,136, 138,139], HO_2^- [106], HO_2^\bullet [106,132] und weitere aktivierte Sauerstoffspezies werden bei der Bestrahlung von TiO_2 gebildet [41,98,140]. Die Bildung dieser Spezies ist in Abbildung 2.11 wiedergegeben. H_2O_2 als Elektronenakzeptor und als Quelle der HO^\bullet trägt zum Abbau von organischen und anorganischen Elektronendonatoren bei. Die Bildung des H_2O_2 während der Photokatalyse zeigt eine eindeutige Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck [138,139]. Versuche mit isotopenmarkiertem Sauerstoff und ZnO als Photokatalysator zeigen, dass im photokatalytisch gebildeten H_2O_2 nur der markierte Sauerstoff vorhanden ist. In Abwesenheit von Sauerstoff wurde kein H_2O_2 nachgewiesen [138].

2.3.3 Adsorption an TiO_2

Eine Voraussetzung zur Oxidation bzw. Reduktion von Wasserverunreinigungen ist, dass diese in Kontakt mit den reaktiven Spezies kommen. Dies erfolgt nur, wenn die Verunreinigungen an TiO_2 adsorbiert werden oder wenn sie ganz nah an die Oberfläche von TiO_2 gelangen. Berechnungen zeigen, dass die Diffusionsstrecke der HO^\bullet bei einer Konzentration organischer Wasserverunreinigungen von 1 mmol/L oder 1 $\mu\text{mol/L}$ bei ca. 10 nm bzw. 1 μm liegt [118]. Anorganische und organische Schadstoffe können an TiO_2 adsorbieren. Die Abbauraten dieser Verbindung werden durch ihre Adsorptionseigenschaften beeinflusst [109,110,111,141]. So bewirkt die Adsorption des Komplexmierungsmittels Isophthalsäure an TiO_2 eine erhöhte Elektronenübertragungsrate an die Elektronenakzeptoren [141]. Das Adsorptionsverhalten einzähliger und zweizähliger Komplexbildner an TiO_2 darunter auch das der Salicylsäure wird mittels einer Langmuir-Isotherme beschrieben [141]. Zur Beschreibung der Adsorption von Salicylsäure an TiO_2 ist in Anbetracht des Vorhandenseins einer ungleichförmigen Adsorptionsoberfläche ungeachtet der Annahme einer Chemisorption die Freundlich-Isotherme eingesetzt worden [109].

Die Adsorptionsgleichgewichte der heterogenen Katalyse [142] lassen sich mit den klassischen Adsorptionsisothermen, bei denen im allgemeinen von der Adsorption eines Adsorptivs aus der gasförmigen bzw. flüssigen Phase an ein festes Adsorbens ausgegangen wird, beschreiben.

Ausgehend von einem reversiblen Vorgang lässt sich das dynamische Gleichgewicht der Adsorption einer Substanz S an TiO_2 durch folgende Gleichung erklären.



$k_{\text{Adsorption}}$ = Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption

$k_{\text{Desorption}}$ = Geschwindigkeitskonstante für die Desorption

Die Gleichgewichtskonstante K_{TiO_2} für die Adsorption berechnet sich über das Massenwirkungsgesetz zu:

$$K_{\text{TiO}_2} = \frac{k_{\text{Adsorption}}}{k_{\text{Desorption}}} = \frac{c_{(\text{S}\cdots\text{TiO}_2)_t}}{c_{(\text{S})_t} \times c_{(\text{TiO}_2)_t}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

$c_{(\text{S}\cdots\text{TiO}_2)_t}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptionskomplexes

$c_{(\text{S})_t}$ = Gleichgewichtskonzentration der Substanz S

$c_{(\text{TiO}_2)_t}$ = Gleichgewichtskonzentration des TiO_2

Die nicht direkt messbare Konzentration des Adsorptionskomplexes wird bestimmt über:

$$c_{(\text{S}\cdots\text{TiO}_2)_t} = c_{(\text{S})_0} - c_{(\text{S})_t} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

$c_{(\text{S})_0}$ = Ausgangskonzentration der Substanz S

Durch Einsetzen der Gleichung 2.14 in die Gleichung 2.13 ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{TiO}_2} = \frac{c_{(\text{S})_0} - c_{(\text{S})_t}}{c_{(\text{S})_t} \times c_{(\text{TiO}_2)_t}} = \frac{c_{(\text{S})_0}}{c_{(\text{S})_t} \times c_{(\text{TiO}_2)_t}} - \frac{1}{c_{(\text{TiO}_2)_t}} \quad \text{Gleichung 2.15}$$

bzw. umgeformt:

$$\frac{c_{(\text{S})_0}}{c_{(\text{S})_t}} = 1 + K_{\text{TiO}_2} \times c_{(\text{TiO}_2)_t} \quad \text{Gleichung 2.16}$$

Da die Ausgangskonzentration des TiO_2 um vieles größer ist als die Ausgangskonzentration der Substanz S, wird die Gleichgewichtskonzentration des TiO_2 der Anfangskonzentration des TiO_2 gleichgesetzt. Die Gleichgewichtskonstante kann als Verteilungs- oder Adsorptionskonstante bezeichnet werden und stellt die Abhängigkeit der Beladung des Adsorbens von der Konzentration des freien Adsorptivs dar [143,144].

Die Adsorptionsgleichgewichte, die sich für verschiedene Konzentrationen einstellen, werden durch Adsorptionsisothermen, die gemäß ihrer Bezeichnung nur für eine konstante Temperatur gelten, beschrieben. Im Gegensatz zur Gasphasenadsorption ist jedoch der Temperatureinfluss bei der Adsorption in wässrigen Lösungen geringer. Adsorptionsisothermen geben die Beladung des Adsorbens q als Funktion der Adsorptivkonzentration an [145]. Für eine Isotherme gilt allgemein:

$$q = f(c, T, p) \quad \text{Gleichung 2.17}$$

Die am häufigsten verwendeten Gleichungen zur Beschreibung der Isothermen sind von Langmuir und Freundlich [146,147]. Die Langmuir-Isotherme wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen an Feststoffe entwickelt und wurde dann auch auf wässrige Systeme übertragen. Es handelt sich hier um ein dynamische Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht. Die Modellvorstellung geht jedoch von einer monomolekularen Bedeckung (Chemisorption) mit maximaler Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit äquivalenten Adsorptionsplätzen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, aus [148,149]. Die Isothermengleichung kann aus einfachen kinetischen Betrachtungen und mit Methoden der statistischen Thermodynamik hergeleitet werden [150]. Der kinetische Ansatz geht von den Geschwindigkeiten der Adsorptions- und Desorptionsreaktion aus:

$$r_{\text{Adsorption}} = k_{\text{Adsorption}} \times (q_m - q) \times c \quad \text{Gleichung 2.18}$$

$$r_{\text{Desorption}} = k_{\text{Desorption}} \times c \quad \text{Gleichung 2.19}$$

$r_{\text{Adsorption}}, r_{\text{Desorption}}$ = Reaktionsgeschwindigkeiten die Adsorptions- und Desorptionsreaktion

q, q_m = Beladung und maximale Beladung des Adsorbens

c = Konzentration des freien Adsorptivs in Lösung

Im Gleichgewichtszustand sollten die beiden Geschwindigkeiten gleich groß sein, so dass sich mit der

Langmuirkonstante $K_L = \frac{k_{\text{Adsorption}}}{k_{\text{Desorption}}}$ folgende Langmuir-Isotherme ergibt:

$$q_t = q_m \times \frac{K_L \times c_t}{1 + K_L \times c_t} \quad \text{Gleichung 2.20}$$

q_t = Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht

Die Gleichung 2.20 lässt sich auf zwei Arten in eine Geradengleichung überführen, aus denen sich nach graphischer Auftragung die Konstanten q_m und K_L über die Steigungen und die Ordinatenabschnitte bestimmen lassen.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L} \times \frac{1}{c_t} \quad \text{Gleichung 2.21}$$

$$\frac{c_t}{q_t} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} \times c_t \quad \text{Gleichung 2.22}$$

Welche der beiden linearen Beziehungen verwendet wird, ergibt sich aus den Messdaten, denn Gleichung 2.21 gewichtet stärker die Gleichgewichtsdaten im niedrigen Konzentrationsbereich, während Gleichung 2.22 die hohen Konzentrationsbereiche stärker berücksichtigt.

Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen ergibt sich ein Grenzfall der Langmuir-Isotherme. Der Ausdruck $K_L \times c_t$ wird mit abnehmender Konzentration vernachlässigbar klein gegenüber 1 und daraus ergibt sich:

$$\lim_{c \rightarrow 0} q_t = q_m \times K_L \times c_t \quad \text{Gleichung 2.23}$$

Dies ist die Gleichung einer linearen Isotherme. Werden die beiden Konstanten q_m und K_L zu K_H zusammengefasst, dann ist die Gleichung 2.23 dem Henry'schen Gesetz zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten sehr ähnlich, und wird als der „Henry-Bereich“ bezeichnet. Die Adsorptionskonstante der linearen Verteilungsisotherme K_H und die Gleichgewichtskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz entsprechen sich [143,151].

Die Freundlich-Isotherme ist eine rein empirische Potenzfunktion. Sie eignet sich meistens besser als die Langmuir-Isotherme zur Beschreibung von Messwerten für die Adsorption aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle bzw. für heterogene Oberflächen, deren Adsorptionenthalpien mit zunehmender Bedeckung abnehmen. Die Gültigkeit ist jedoch nur auf begrenzte Konzentrationsbereiche beschränkt [96,145].

$$q_t = K_F \times c_t^n \quad \text{Gleichung 2.24}$$

Dabei ist K_F die Freundlichkonstante und n der Freundlichexponent, die anhand der linearisierten Form der Gleichung 2.24 durch eine doppelt-logarithmische Auftragung ermittelt werden.

$$\log q_t = \log K_F + n \times \log c_t \quad \text{Gleichung 2.25}$$

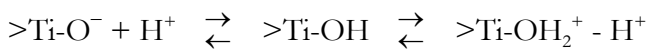
Im Grenzfall von $n = 1$ geht die Freundlich-Isotherme in eine lineare Verteilungsisotherme über [145].

2.3.4 pH-Wert-Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators

Die Effizienz des photokatalytischen Abbaus wird stark von den Versuchsbedingungen bestimmt, welche vor allem die Oberflächeneigenschaften des Katalysators beeinflussen. Die pH-Wert-Ab-

hängigkeit photokatalytischer Reaktionen kann mit der Adsorption der Schadstoffe an TiO_2 [110,119,152,153], der Änderung des Oberflächenpotentials des TiO_2 [110], der Koagulation der TiO_2 -Partikel [154,155] und der Änderung des elektrochemischen Redoxpotentials des Halbleiters erklärt werden. Außerdem beeinflusst der pH-Wert die Lichtabsorption und –reflexion des TiO_2 . Erstere nimmt mit steigendem pH-Wert etwas ab, letztere dagegen zu [156]. Vor allem der pH-Wert der Lösung sowie die Art und Konzentration organischer und anorganischer Substrate und weiterer Wasserinhaltsstoffe haben einen starken Einfluss auf die Säure/Base- und Adsorptionsgleichgewichte, die sich zwischen Lösung und Katalysatoroberfläche einstellen.

Titandioxid besitzt im wässrigen Medium wie andere Metalloxide Hydroxylgruppen, die sich durch eine dissoziative Chemisorption der Wassermoleküle an der Oberfläche gebildet haben. Die OH^- -Ionen werden dabei an das Metallatom und die H^+ -Ionen an das Sauerstoffatom gebunden [83]. Aufgrund der Eigenschaft, je nach pH-Wert der umgebenden Lösung zu protonieren und zu deprotonieren, d. h. H^+ oder OH^- zu addieren bzw. abzugeben, wird TiO_2 als amphoter angesehen. Folgende Säure-Base-Gleichgewichte lassen sich für das TiO_2 formulieren [157,158]:



Von besonderem Interesse ist der materialspezifische pH-Wert, bei dem die Konzentration an positiv und negativ geladenen Oberflächengruppen gleich groß ist (Abbildung 2.12). Er wird als pH_{ZPC} (ZPC, engl. *point of zero proton condition bzw. zero point of charge*) bezeichnet und lässt sich durch Titrationsexperimente bestimmen [83,159].

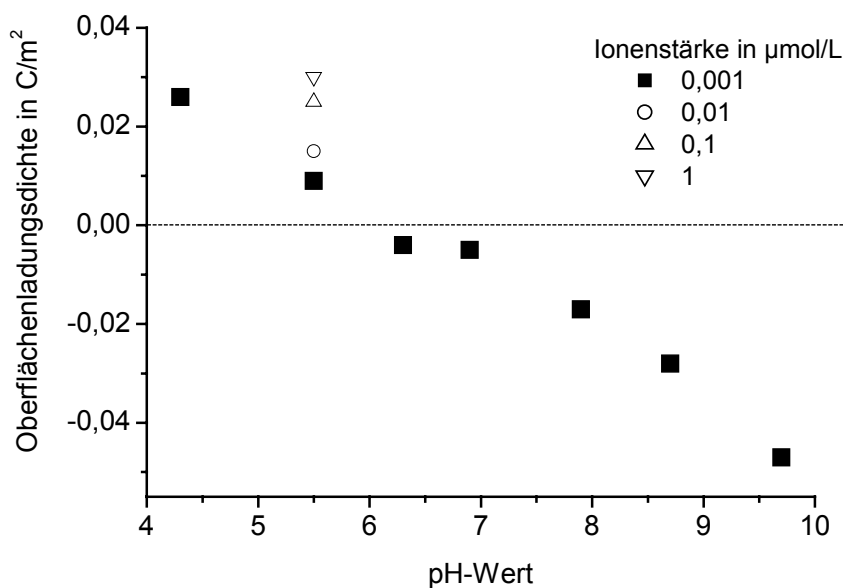


Abbildung 2.12: Oberflächenladungsdichte des Titandioxids P25 in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke [160].

Das eben beschriebene Modell der hydroxylierten Metalloxidoberfläche ist noch sehr vereinfacht, da die Adsorption von Elektrolytionen, die ebenfalls die Oberflächenladung verändern können, nicht berücksichtigt ist. Im Falle einer spezifischen Adsorption von Anionen (bzw. Kationen) wird eine entsprechende Anzahl an OH^- (bzw. H^+) freigesetzt. Die spezifisch adsorbierten Ionen ändern dadurch die Beschaffenheit der TiO_2 -Oberfläche [154] und somit auch die photokatalytische Aktivität [153]. Durch einen Ligandenaustausch von OH^- gegen mehrwertige Anionen

(z. B. SO_4^{2-}) wird die Oberfläche negativer bzw. durch den Ersatz von H^+ gegen mehrwertige Kationen (z. B. Ca^{2+}) positiver aufgeladen als ohne die spezifischen Adsorptionen. Der pH-Wert, bei dem eine insgesamt ungeladene Metalloxydoberfläche vorliegt, wird als Isoelektrischer Punkt (IEP) bzw. pH_{IEP} (*engl. point of zero zeta potential*) bezeichnet. Die Ermittlung des pH_{IEP} erfolgt dadurch, dass der pH-Wert bestimmt wird, an dem das Zeta-Potential Null ist [83,158]. Nur in Abwesenheit jeglicher spezifischer Adsorptionen ist der pH_{ZPC} gleich dem pH_{IEP} [83,158, 161].

Bedingt durch den pH_{ZPC} von TiO_2 sind bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ mehr $=\text{Ti}-\text{OH}_2^+$, und bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ mehr $=\text{Ti}-\text{O}^-$ -Gruppen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden. Als Näherung kann angenommen werden, dass unterhalb des pH_{ZPC} -Wertes nur positiv und oberhalb nur negativ geladene Oberflächengruppen neben den ungeladenen vorliegen. Sofern die Lösung nicht sehr stark sauer oder alkalisch ist, überwiegen aber in jedem Fall die ungeladenen OH-Gruppen. Somit ändert sich die Adsorption des Substrats mit dem pH-Wert in Abhängigkeit vom pK_s -Wert der Substanz und dem pH_{ZPC} des Katalysators. Auch die Adsorption anderer Substrate, Intermediate und anorganischer Verbindungen ist pH-abhängig. Die Konkurrenzadsorption solcher Substanzen kann eine Verringerung der Adsorption des Substrats und damit eine Abnahme seiner Abbaurate bewirken, insbesondere dann wenn die Substanzen ebenfalls mit den Ladungsträgern reagieren. Zudem beeinflusst der pH-Wert auch die Art der Adsorption. So erfolgt bei einer stark geladenen Oberfläche eher eine Chemisorption, vor allem, wenn es sich beim Adsorptiv um entgegengesetzt geladenen Ionen handelt. Neutrale Moleküle und ein wenig geladene Oberflächen begünstigen dagegen eine Physisorption, während die Adsorption von Adsorptiv und Adsorbens besonders gering sein sollte. Ferner kann die Änderung der Ladung der Substratmoleküle oder der Katalysatoroberfläche sogar zu einer Änderung der Abbaumechanismen führen, da sich die chemische Reaktivität und Adsorptionseigenschaften protonierter und deprotonierter sowie freier, physisorbierter und chemisorbierter Moleküle stark unterscheiden können. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Dichloressigsäure ($\text{pK}_s = 1,3$) stark pH-abhängig und die Photonen-effizienz bei $\text{pH} = 3$ deutlich größer als bei höheren und niedrigeren pH-Werten ist [162,163].

Das elektrochemische Potential ist mit $\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ durch die Nernstsche Gleichung gegeben:

$$E = E^0 + \frac{R \times T}{z \times F} \times \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad \text{Gleichung 2.26}$$

Dabei sind Ox und Red die oxidierte (Oxidationsmittel) bzw. die reduzierte Form (Reduktionsmittel) des Redoxsystems und c_{Ox} und c_{Red} ihre Stoffmengenkonzentrationen. E^0 ist das Standardelektrodenpotential der Halbzelle, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faradaykonstante und z die Anzahl der in der gesamten Reaktion umgesetzten Elektronen. Aufgrund der pH-abhängigen Oberflächenladung ändert sich für Metalloxydpartikel die energetische Lage der Valenzband- und Leitungsbandkante an der Halbleiteroberfläche, welche die photokatalytischen Redox-eigenschaften bestimmt. Da die elektrochemischen Potentiale der H^+ im Gleichgewicht zwischen Halbleiteroberfläche und Lösung gleich sind, ergibt sich für die Potentialänderung Ψ_{pH} eine Gleichung, die der Nernstschen Gleichung sehr ähnlich ist [83]:

$$\Psi_{\text{pH}} = -2,303 \times \frac{R \times T}{F} (\text{pH} - \text{pH}_{\text{ZPC}}) \quad \text{Gleichung 2.27}$$

Bei idealem Nernst-Verhalten verschieben sich die Bandkanten mit zunehmendem pH-Wert um 59 mV/pH-Einheit (bei Raumtemperatur) zu negativeren Potentialen [164] (Gleichung 2.28). Daraus

folgt, dass mit zunehmendem pH-Wert die Reduktionskraft der Leitungsbandelektronen entsprechend steigt bzw. die Oxidationskraft der Löcher dagegen sinkt. Bei der Bestimmung von Flachbandpotentialen an TiO_2 -Elektroden ist mit Hilfe von Raumladungskapazitätsmessungen eine pH-Abhängigkeit von 63 mV/pH-Einheit nachgewiesen worden [165].

$$E = E^0 - 0,059\text{V} \times \text{pH} \quad \text{Gleichung 2.28}$$

Somit sollte die Abbaurrate mit steigendem pH-Wert abnehmen, wenn die Oxidation limitierend ist bzw. zunehmen wenn der reduktive Teilschritt entscheidend ist, sofern dem nicht die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials des Substratmoleküls entgegenwirkt [166].

2.3.5 Kinetik heterogener photokatalytischer Reaktionen

Folgende Vorgänge beschreiben den Prozess einer heterogenen photokatalytischen Reaktion:

1. Anregung des Photokatalysators bzw. Erzeugung der reaktiven Spezies,
2. Diffusion bzw. Transport der reagierenden Moleküle zur Katalysatoroberfläche,
3. Adsorption der Reaktanden an die Katalysatoroberfläche,
4. Reaktion der Reaktanden an der Photokatalysatoroberfläche,
5. Desorption der Reaktionsprodukte,
6. Diffusion bzw. Transport der Reaktionsprodukte zurück in die umgebende Phase.

Der erste Vorgang nämlich die Anregung bzw. die Erzeugung der reaktiven Spezies ist sehr schnell (siehe Abbildung 2.10) [98,167]. Die Transportvorgänge 2. und 6. können normalerweise bei photokatalytischen Reaktionen in TiO_2 Suspensionen mit sehr kleinen Halbleiterpartikeln vernachlässigt werden, da die Diffusion um Größenordnungen schneller als die Oberflächenreaktion ist [168]. Weiterhin sind die thermodynamisch reversiblen Vorgänge 3. und 5. bei heterogen katalysierten Reaktionen häufig schneller als die Reaktion der Adsorbate an der Katalysatoroberfläche [149]. Somit wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Vorgang nämlich der Übertragungsreaktion der reaktiven Spezies auf die adsorbierten Reaktandenmoleküle bestimmt.

Um den Einfluss der Zwischen- bzw. Abbauprodukte zu minimieren, wird bei der Formulierung kinetischer Ansätze nur die anfängliche Abbaugeschwindigkeit berücksichtigt [169]. Im allgemeinen wird bei der heterogenen Photokatalyse die Abhängigkeit der Abbaurrate von der Reaktandenkonzentration formal mit Hilfe der Langmuir-Adsorptionsisotherme bzw. mit der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik (L-H-Kinetik) beschrieben [98,118,119,121,170-179]. Bei der heterogenen Katalyse werden zwei Fälle unterschieden: zum einen sind an der Halbleiteroberfläche beide Reaktionskomponenten adsorbiert, zum anderen ist nur eine adsorbiert. Der erste Fall wird mit dem L-H-Mechanismus und der zweite mit dem Eley-Rideal-Mechanismus beschrieben [148,163,164].

Wenn die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch die Oberflächenreaktion bestimmt wird, lässt sich ein kinetischer Ansatz aufstellen, bei dem die Abbaurrate proportional zu dem Beladungsgrad der Katalysatoroberfläche mit dem Reaktand ist. Der Beladungsgrad θ mit q_t/q_m ist durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme nach der Gleichung 2.20 gegeben [149,180,181]. Wird formal für die photokatalytische Schadstoffreaktion an der Katalysatoroberfläche die Kinetik einer monomolekularen Reaktion angenommen, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Adsorptionsgleichgewichtskonstante K und der Konzentration c_s des Reaktanden S in der Lösung sowie der Reaktionskonstanten k_R folgender Ausdruck:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_R \times \theta = k_R \times \frac{K \times c_S}{1 + K \times c_S} \quad \text{Gleichung 2.29}$$

Ist der Beladungsgrad sehr gering, dann ist $K \times c_S \ll 1$ und die Adsorption vernachlässigbar. Es ergibt sich formal eine Reaktion, die nach erster Ordnung verläuft [121,178,179].

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_R \times K \times c_S = k \times c_S \quad \text{Gleichung 2.30}$$

Falls jedoch der Reaktand S aufgrund der hohen Konzentration oder des hohen Wertes seiner Adsorptionskonstanten stark adsorbiert wird, dann ist $K \times c_S \gg 1$ und der Beladungsgrad nähert sich dem Wert 1. Hier ergibt sich dann formal eine Reaktion, die nach nullter Ordnung verläuft [121].

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_R \quad \text{Gleichung 2.31}$$

Die Abhängigkeit der photokatalytischen Abbaurate von der Reaktandenkonzentration wird in vielen Publikationen mit der eben vorgestellten L-H-Kinetik zur heterogenen photokatalytischen Oxidation verschiedener organischer Substanzen sehr gut beschrieben [121,176,177,179]. Der direkte Nachweis über die Bestimmung der Adsorptionsisothermen fehlt jedoch häufig. Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Salicylsäure und Benzoesäure an TiO_2 im Dunkeln zeigen keine Übereinstimmung zu ihrem photokatalytischem Abbau [182]. Häufig sind die berechneten Adsorptionskonstanten aus den L-H-Kinetikversuchen höher als die ermittelten K_L der Adsorptionsisothermen [118,183]. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass einzelne Einflüsse bzw. Mechanismen bei der derzeitigen kinetischen Betrachtung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit nicht berücksichtigt worden sind. Eine Erklärung für diese Unstimmigkeit wäre die Annahme einer erhöhten Affinität der Reaktanden an TiO_2 während der Photokatalyse, eine sogenannte Photoadsorption der Reaktanden [182]. Dies deutet darauf hin, dass vor allem bei sehr niedrigen Beladungen die Reaktion möglicherweise nicht nach der Adsorption nur an der Oberfläche des Katalysators stattfindet, sondern auch in der unmittelbaren Nähe des Katalysators. Aufgrund der kurzen Diffusionsstrecke der reaktiven Spezies (z. B. für HO^\bullet siehe Kapitel 2.3.3 [118]) ist eine Reaktion in der flüssigen Phase kaum wahrscheinlich. Es ist jedoch denkbar, dass die Reaktion im Diffusionsfilm stattfindet. Bei hohen Beladungen findet der Abbau ausschließlich an der TiO_2 -Oberfläche statt, da genügend Reaktanden adsorbiert werden, die mit den HO^\bullet reagieren. Die formale L-H-Kinetik beschreibt den photokatalytischen Abbau der Substanzen, die sehr schwach an TiO_2 adsorbieren, nicht zufriedenstellend, denn diese Substanzen können abgebaut werden, obwohl sie kaum adsorbieren, wenn sie nur nah genug an die TiO_2 -Oberfläche diffundieren.

Werden aber bei der photokatalytischen Reaktion des Reaktanden Abbau- bzw. Zwischenprodukte (X_i wie z. B. Cl^- , Carbonate oder organische Verbindungen) gebildet, die um die Adsorptionsstellen am Katalysator konkurrieren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus gehemmt und folgender kinetischer Ausdruck gilt für die L-H-Kinetik [119,168,184,185,186]:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_R \times \frac{K \times c_S}{1 + K \times c_S + \sum_{i=1}^n K_i \times c_{X_i}} \quad \text{Gleichung 2.32}$$

2.3.6 Photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Modifikationen Rutil und Anatas

Obwohl die Bandlücke von Rutil um nur 0,2 eV kleiner ist als die von Anatas, handelt es sich beim Anatas um die aktivere Modifikation für photokatalytische Prozesse [180,187,188,189,190,191]. Beim photokatalytischen Abbau von Phenol wird die langsamere Elektron/Loch Rekombination der Anatasmodifikation für ihre höhere photokatalytische Aktivität verantwortlich gemacht [192].

Die höhere photokatalytische Aktivität des Anatas wird meist mit einer längeren Lebensdauer und höheren Bildungsrate der Ladungsträger bis hin zu einer um 0,2 eV höheren Reduktionskraft des Leitungsbandes begründet [187,191]. Die höhere Reduktionskraft erleichtert die Reduktion vom O_2 zum $O_2^{\bullet-}$. Mehrfach konnte gezeigt werden, dass $O_2^{\bullet-}$ beim Abbau organischer Substanzen genauso wichtig ist wie HO^{\bullet} und h^+ . Die höhere Elektron/Loch Rekombinationsrate beim Rutil wird durch seine schlechtere Adsorptionsfähigkeit von O_2 im Vergleich zum Anatas begründet [180,192]. Mit zunehmendem Anteil an Anatas nimmt die Abbaugeschwindigkeit organischer Substanzen zu, wobei mit reinem Anatas (z. B für Trichlorethen) und schon mit einigen Mischmodifikationen (z. B für Monochloressigsäure) eine maximale Abbaurrate erreicht wird. Mit zunehmendem Anteil an Anatas werden weniger Peroxide gebildet, welche die Photokatalyse verschlechtern [188]. Bei der Photokatalyse von Phenol soll sich die Abnahme der Hydroxylgruppen auf der Rutil-Oberfläche nachteilig auf die Ladungstrennung auswirken, da die OH^- zusammen mit phenolischen Verbindungen die gebildeten Löcher festhalten [190]. Des Weiteren besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Anzahl der OH-Gruppen und der Fähigkeit O_2 an der Titandioxidoberfläche unter Bestrahlung zu adsorbieren [193]. Die Dichte der Hydroxylgruppen sowie die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle an der TiO_2 Oberfläche haben durch die Ausbildung von Ti-OH Gruppen einen erheblichen Einfluss auf die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften des TiO_2 (Kapitel 2.3.4) und somit auf dessen Adsorbenseigenschaften (Kapitel 2.3.3) sowie auf die Fähigkeit Defektelektronen einzufangen und HO^{\bullet} zu bilden (Kapitel 2.3.2). Die niedrigere Elektronenbeweglichkeit mit $0,1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ im Rutil gegenüber der im Anatas mit $4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ kann ebenso ein Grund für die schlechtere photokatalytische Aktivität des Rutils sein [194].

Photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Materialien, P25 und Hombikat UV100

Hombikat UV100 und P25 sind kommerziell erhältliche TiO_2 -Materialien, die zum Vergleich ihrer photokatalytischen Aktivität zum Abbau von 4-Nitrophenol [157], Dichloressigsäure, Chloroform, Tetrachlormethan, 4-Chlorphenol [195], Phenol [196], Cylindrospermopsin [197], 2,4,5-Tribromimidazol, Terbacil [198], 4,4-Diaminobiphenyl und 1,2-Diphenylhydrazine [199] eingesetzt worden sind. Die organischen Einzelsubstanzen 4-Nitrophenol, Phenol, Dichloressigsäure, Chloroform, Tetrachlormethan, Terbacil und 2,4,5-Tribromimidazol weisen mit P25 eine höhere Abbaurrate bzw. Photoneneffizienz auf. Wird jedoch der TOC beim Abbau des 2,4,5-Tribromimidazols verfolgt, dann ist der Abbau mit Hombikat UV100 schneller. Der photokatalytische Abbau des Cyanotoxins, Cylindrospermopsin, verläuft bei niedriger TiO_2 Konzentration (0,01 g/L) mit Hombikat UV100 schneller als mit P25. Bei höherer TiO_2 Konzentration (0,1 g/L) ist jedoch der Abbau mit P25 schneller. Die organischen Schadstoffe 4-Chlorphenol, 4,4-Diaminobiphenyl und 1,2-Diphenylhydrazine haben mit Hombikat UV100 eine höhere Abbaurrate/Photoneneffizienz als mit P25. Bei den beiden zuletzt genannten Substanzen ist auch der TOC Abbau mit Hombikat UV100 schneller.

Die unterschiedlichen Abbauleistungen dieser Materialien werden mit ihren Materialeigenschaften begründet. Zu beachten ist jedoch, dass Hombikat UV100 aus 100 % Anatas und P25 morphologisch aus 20 bis 30% Rutil sowie 70 bis 80 % Anatas besteht [200,201]. Weitere Materialeigenschaften können der Tabelle 3.1 entnommen werden. Die gute photokatalytische Aktivität des Hombikat UV100 wird meist mit seiner sehr großen spezifischen Oberfläche begründet. P25 hingegen zeichnet sich durch die Kombination seiner Eigenschaften wie der großen spezifischen Oberfläche, der hohen spektralen Absorptionskoeffizienten unterhalb von $< 335 \text{ nm}$, der kleinen Partikelgröße und der damit verbundenen Fähigkeit große poröse Aggregate zu bilden, aus [202].

Kristallstrukturuntersuchungen von P25 haben gezeigt, dass zusätzlich zu den bekannten kristallinen Phasen wie Rutil und Anatas ein Multiphasenmaterial, das zum Teil in einem amorphen Zustand vorliegt, auftritt. Hier liegen Partikel vor, die größtenteils aus Anatas bestehen, aber mit einer dünnen Schicht aus Rutil umhüllt sind [203]. Die photokatalytische Aktivität dieser Partikel ist höher als die der reinen Kristallmodifikationen, da eine effektivere Elektron/Loch Paartrennung aufgrund der Ausbildung einer gemeinsamen Raumladungsschicht zwischen der Hülle aus Rutil und dem Kern aus Anatas hervorgeht [203]. Die hohe photokatalytische Aktivität des Titandioxids P25 wird durch seine besondere Anatas/Rutil Struktur bestimmt. Ein Elektron aus dem Anatasleitungsband geht in das Leitungsband des Rutils über, wodurch im Anatas die Elektron/Loch Rekombinationsrate verzögert und die Ladungspaartrennung gefördert wird [204,205,206]. Die gute photokatalytische Aktivität des Hombikat UV100 wird durch seine schnelle Elektronenübertragungsrate an der Grenzfläche begründet [205]. Der positive Synergieeffekt zwischen den Rutil und Anatas Partikeln auf den photokatalytischen Abbau von Naphthalin stellt sich auch ein wenn reines Anatas bis zu 90 % in Rutil umgewandelt wird bzw. wenn zu reinem Rutil Anatas Partikel, die aufgrund ihrer kleinen Partikelgröße photokatalytisch inaktiv sind, zugegeben werden. Hier soll eine Elektronenübertragung vom Rutil zum Anatas stattfinden [206,207], wobei das Naphthalin bevorzugt am Rutil oxidiert und der Sauerstoff am Anatas reduziert wird. Eine Überprüfung dieser Aussage fand anhand der elektrochemischen Eigenschaften entsprechender TiO_2 -Elektroden statt [207].

2.3.7 DOM-Einfluss auf die Photokatalyse

DOM, die aufgrund ihrer chemischen Struktur selbst photokatalytisch abgebaut werden kann [208], beeinflusst wesentlich den photokatalytischen Abbau von organischen Verbindungen. Der photokatalytische Abbau von Phenol und 2,4-Dichlorphenol, der größtenteils oxidativ über die reaktiven Spezies wie HO^\bullet und h^+ abläuft, wird mit der zunehmenden Konzentration an Aldrich Huminsäure (HA, *engl. humic acid*) schlechter. Der photokatalytische Abbau von Tetrachlorkohlenstoff hingegen wird über einen reduktiven Schritt initiiert. Auch hier zeigt das Vorhandensein der Aldrich HA in sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Lösungen eine Abnahme der photokatalytischen Abbaurate von CCl_4 . Die HA kann sowohl die oxidativen Spezies als auch das e^- einfangen [169]. Fulvinsäuren (FA, *engl. fulvic acid*) und HA können teilweise aus ihren angeregten Zuständen heraus e^- an photokatalytisch aktive Halbleiter abgeben und hemmen dadurch den photokatalytischen Abbau organischer Verbindungen [209,210]. Die Aldrich HA kann jedoch auch die Photokatalyse durch ihren inneren Filtereffekt (konkurrierende Absorption, siehe Kapitel 2.2.3) sowie durch eine konkurrierende Adsorption um aktive Titandioxidstellen beeinträchtigen [211,212].

2.3.8 Einfluss der Strahlungsintensität

Da die Erzeugung der reaktiven Spezies im Photokatalysator durch energiereiche Photonen erfolgt, ist zu erwarten, dass bei Erhöhung der Photonenstrahlstärke die Abbauraten zunehmen. Durch eine höhere Photonenstrahlstärke werden zwar mehr Ladungsträger gebildet, doch deren Wahrscheinlichkeit zur Rekombination wird dadurch auch erhöht. Für Systeme die keine Stofftransportlimitierung und einen Strahlungsfluss mit mehr als einem Sonnenanteil aufweisen, ist die Abbaugeschwindigkeit von der Wurzel der Strahlungsintensität abhängig [184]. Die Abbaugeschwindigkeit ist hingegen bei darüber hinausgehenden Strahlungsflüssen unabhängig von der Strahlungsintensität.

Hier wird möglicherweise das System durch die Stoffübertragung begrenzt [184]. Die Photokatalyse kann somit bei höheren Strahlungsintensitäten durch die Diffusion des Sauerstoffs, wenn er als einziger Elektronenfänger auftritt, limitiert werden.

Der photokatalytische Abbau des 3-Chlorphenols mit Hilfe eines im Vergleich zur Sonne niedrigeren Strahlungsflusses ($< 20 \text{ mW/cm}^2$) zeigt eine proportionale Abhängigkeit zwischen Abbaugeschwindigkeit und Strahlungsintensität. Bei mittleren Strahlungsflüssen ergibt sich eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Wurzel der Strahlungsintensität. Das bedeutet, dass die Rekombination der erzeugten Ladungsträger schon bei einer konzentrierten Sonnenstrahlung z. B. durch den Einsatz von Parabolspiegel überwiegt [213]. Bei der photokatalytischen Oxidation von 4-Nitrophenol wird gezeigt, dass die Abbaukonstanten einer Abbaukinetik pseudo-erster Ordnung bei Strahlungsflüssen zwischen 2 bis 20 mW/cm^2 eine durchschnittliche Abhängigkeit von der Strahlungsintensität hoch 0,84 aufweisen. Für den Bereich der Strahlungsflüsse zwischen 2 bis 10 mW/cm^2 ergibt sich sogar eine direkte Proportionalität (Exponent 1). In diesem Beispiel ist eindeutig zu sehen, dass ab einem Strahlungsfluss von 10 mW/cm^2 die Oxidation durch die Rekombination der Ladungsträger beeinträchtigt wird [157].

2.4 Mikrofiltration mit Membranen

Die Mikrofiltration ist das älteste der unter einem Druckgradienten ablaufenden Trennverfahren mit Membranen. Sie ist zunächst als eine reine Oberflächenfiltration entwickelt worden. Die Mikrofiltration findet ihre bedeutendste Anwendung in der Sterilfiltration und überall wo Partikel aus Lösungen entfernt werden müssen. Als Mikrofiltration gilt das Membranverfahren, dessen Trenngrenze im Bereich von $0,02 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und damit zwischen der Ultrafiltration und konventionellen Makrofiltration liegt. Hierbei werden die Stoffe, welche die Membran nicht passieren, auf der Oberfläche des Filtermediums abgetrennt und bilden einen Filterkuchen, der im Falle der Membranfiltration auch als Deckschicht bezeichnet wird [214]. Es werden makroporöse Membranen verwendet, deren vernachlässigbarer Widerstand und Oberflächenporosität beim Betrieb nur einen geringen Überdruck erfordert. Die Arbeitsdrücke für die Mikrofiltration liegen zwischen 0,5 bis 2 bar und seltener bis zu 5 bar [215].

Die Mikrofiltration ist bei der kontinuierlichen Abtrennung und Rückgewinnung des Photokatalysators TiO_2 von besonderem Interesse, da die alternativen Verfahren wie die Sedimentation, die Zentrifugation und die Tiefenfiltration mit Sand- und Schichtfiltern in qualitativer Hinsicht noch schwer optimierbar sind. An der Plataforma Solar de Almeria wird z. B. in Absetzbecken über Sedimentation ein Teil des TiO_2 (P25) abgetrennt, doch wird zur vollständigen Abtrennung des im Überstand verbleibenden TiO_2 noch eine Mikrofiltration durchgeführt [216]. Neben der Variation des pH-Wertes [217] wird selbst der Einsatz von Flockungsmitteln wie z. B. das Aluminiumchlorid [218] und von Flockungshilfsmitteln [217] herangezogen, um eine verbesserte Sedimentation des TiO_2 zu erreichen.

2.4.1 Filtrationsverfahren

Es werden zwei grundsätzliche Filtrationsverfahren unterschieden. Zum einen die statische Mikrofiltration (Dead-End-Filtration) [219], die vom Prinzip her eine konventionelle Filtration mit diskontinuierlicher Verfahrensweise ist und nur bei Lösungen mit niedrigem Trübstoffgehalt angewendet wird. Hierbei sind nur eingeschränkte Filtrationsintervalle möglich, da die Filtration abgebrochen

wird sobald bei hohen Drücken nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge die Deckschicht durchströmt. Der Membranfilter wird hier senkrecht zur Strömungsrichtung der zu filtrierenden Lösung eingebaut. Zum anderen ist die dynamische Mikrofiltration entwickelt worden, um den Deckschichtaufbau während der Filtration durch eine ständige Überströmung der Membran zu unterdrücken. Der Membranfilter wird hier parallel zu seiner Oberfläche angeströmt. Zwei Hauptströmungen nämlich der Filtratstrom durch das Filtermedium und die Überströmung parallel zum Filtermedium, deren Richtungen kreuzweise zueinander stehen, werden hierbei unterschieden. Daher wird diese Art der Filtration auch als Querstromfiltration (Cross-Flow-Filtration) bezeichnet. Ein Vorteil der dynamischen Filtration ist die kontinuierliche Verfahrensweise, die jedoch zur Erzeugung der Querströmung zusätzliche Energie benötigt. Ein Restvolumen an Lösung (Konzentrat) bleibt bei der Cross-Flow-Filtration zurück [220,221,222].

Neben der Membranüberströmung können noch andere chemische oder mechanische Methoden zur Deckschichtreduzierung angewendet werden. In Kombination mit Cross-Flow-Filtration wird häufig eine periodische Rückspülung eingesetzt. Die Grundidee der Rückspülung ist, dass durch eine kurzzeitige Strömungsumkehr des Filtratstroms die Deckschicht von der Membran abgehoben und zum Teil mit dem Konzentratstrom ausgetragen wird. Das setzt jedoch voraus, dass die Membran eine derartige Beanspruchung aushält. Die Deckschicht bildet sich nach einer gewissen Zeitspanne wieder aus. Es wird jedoch in dieser Zeitspanne ein höherer Filtratstrom erzielt als ohne Rückspülung [215, 222]. Zur praxisgerechten Cross-Flow-Mikrofiltration werden sehr häufig Rohrmodulsysteme verwendet [215].

Anorganische Membranen (Keramikmembranen) werden meist als asymmetrische Composite-Membranen hergestellt. Auf einem grobporigen Stützkörper wird eine 5 bis 15 μm dicke, feinporige Schicht, die eigentliche Membran, aufgebracht. Als Material für den Stützkörper werden Siliciumcarbid und Aluminiumoxid verwendet. Die dünne Schicht, welche die Mikroporen trägt, besteht häufig aus Aluminium- oder Titanoxid.

3 Experimenteller Teil

3.1 Substanzen

3.1.1 Arzneimittelwirkstoffe und Diagnostika

Der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Aldrich), die Clofibrinsäure (Sigma) als ein aktiver Metabolit von Lipidsenkern sowie die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) Iomeprol (Byk Gulden) und Iopromid (Schering) wurden aufgrund ihrer Gewässer-, Grundwasser- und Trinkwasserrelevanz ausgewählt. Es wurde darauf geachtet, dass die ausgewählten Xenobiotika verschiedene optische Eigenschaften aufweisen, indem sie in unterschiedlichem Maße solare UV-Strahlung absorbieren (Abbildung 3.1). Die eingestrahlte simulierte solare UV-Strahlung wurde vom Carbamazepin am meisten, vom Iomeprol und Iopromid ein wenig und von der Clofibrinsäure gar nicht absorbiert.

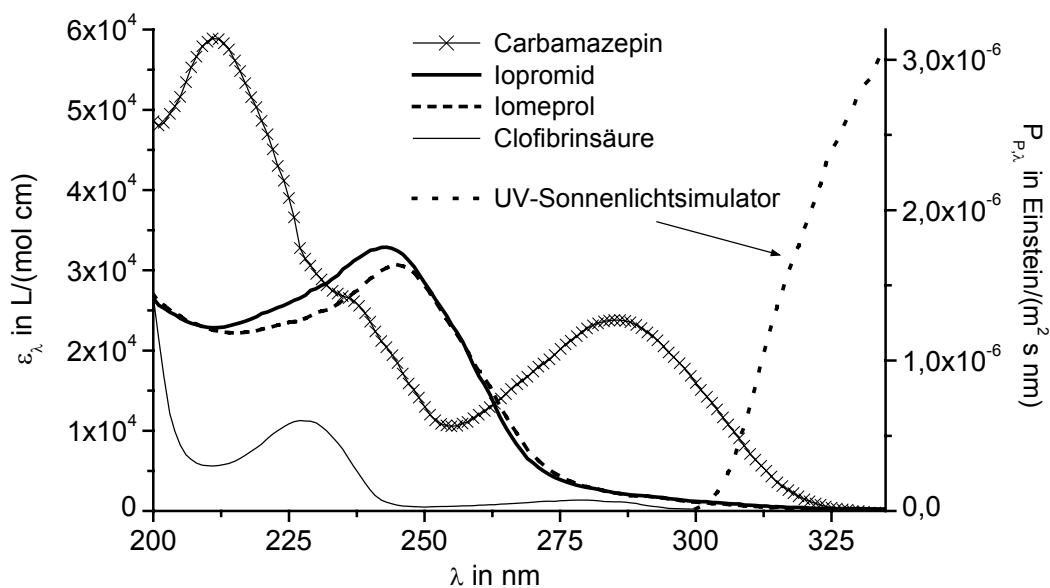


Abbildung 3.1: UV-Absorptionsspektrum des Carbamazepins, Iomeprols, Iopromids und der Clofibrinsäure sowie die spektrale Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators.

Die ausgewählten Xenobiotika sind schlecht mikrobiell abbaubar [11,13] und werden kaum an Klärschlämme oder Gewässersedimente [21] adsorbiert. Sie können in Oberflächenwässern, teilweise im Grundwasser und Trinkwasser nachgewiesen werden, jedoch in etwas geringeren Konzentrationen als die in den Experimenten dieser Arbeit eingesetzten Konzentrationen.

3.1.2 Gelöste organische Materie

Die Probe HO19 stammte aus einem Braunwassersee (Hohlohsee, Februar 2001). Der Hohlohsee ist ein kaum anthropogen beeinflusster Hochmoorsee (Naturschutzgebiet) im Nordschwarzwald, dessen Wasser einen hohen Gehalt an DOC aufweist. Der größte DOC-Anteil des Hohlohseewassers kann den Huminstoffen zugeordnet werden [51,53]. Nach der Probenahme wurde das Wasser filtriert (0,45 μm , Cellulosenitrat) und im Dunkeln bei 5 °C aufbewahrt. Die Filter wurden vorher mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült, um einen DOC- und Partikeleintrag zu reduzieren.

3.1.3 TiO_2 -Materialien

Zwei kommerziell erhältliche TiO_2 -Materialien nämlich Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie) und P25 (Degussa) wurden als Photokatalysatoren eingesetzt. Morphologisch besteht Hombikat UV100 aus 100 % Anatas und P25 aus 20 bis 30 % Rutil und 70 bis 80 % Anatas [200,201]. Die beiden Photokatalysatoren weisen noch weitere unterschiedliche Materialeigenschaften (siehe Tabelle 3.1) auf. P25 ist das bekannteste TiO_2 und wird nach dem AEROSIL-Verfahren (Lichtbogenverfahren) durch eine Hochtemperaturhydrolyse aus Titan-tetrachlorid hergestellt.

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften der kommerziellen TiO_2 -Materialien: Primärteilchendurchmesser (d_T), Aggregatdurchmesser in wässriger Suspension (d_A), spezifische Oberfläche (A_{BET}) [157,189,200,201,223,224].

	A_{BET} in m^2/g	d_T in nm	d_A in nm	Porengröße in nm	pH_{PZC}
P25	50	~20 - 30	700	–	6,25; 6,6; 5,6
Hombikat UV100	>250	10	900	5,6	–

Die Partikelgröße und -form beider TiO_2 -Materialien sowie deren Agglomeratbildung ist in Abbildung 3.2 mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopbildern (TEM-Bilder) dargestellt.

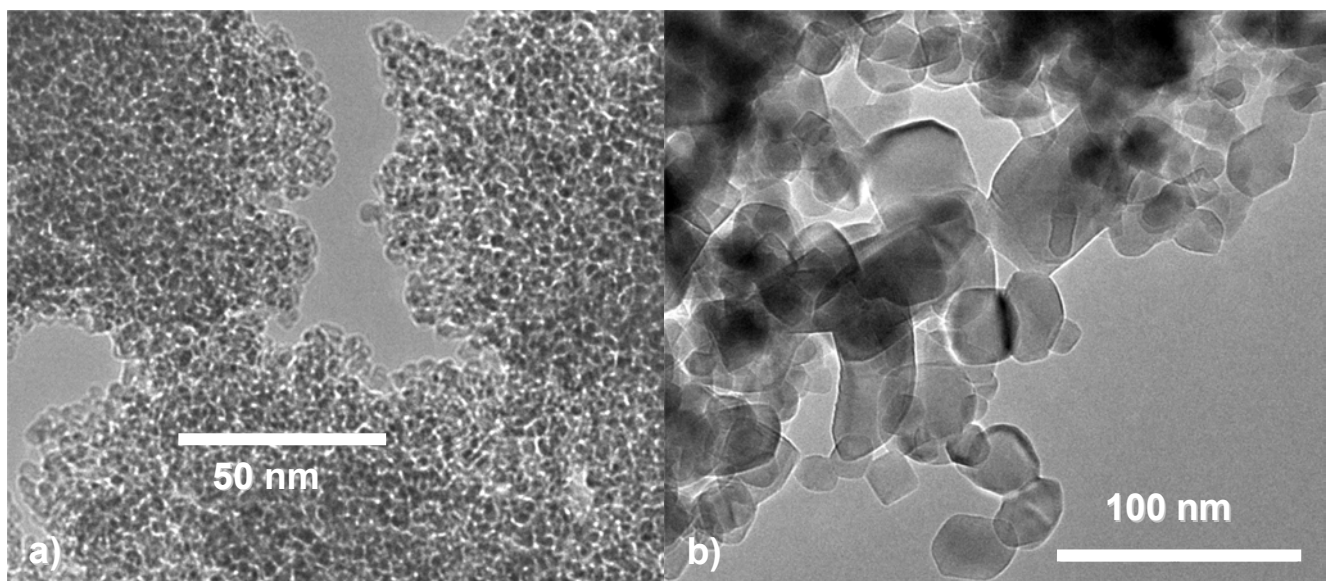


Abbildung 3.2: TEM-Bilder (TEM Philips) der TiO_2 -Materialien Hombikat UV100 (a) und P25 (b). Das TiO_2 Pulver wurde in Aceton suspendiert und im Ultraschallbad behandelt. Aus dem Überstand wurde mit einem Ultraschallzerstäuber ein Aerosol erzeugt, in das eine Kohlenstofffolie als Träger für das TiO_2 gehalten wurde.

Das Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops beträgt ungefähr 0,2 nm. Die P25-Partikel hatten unterschiedliche Größen (ca. 20 nm bis 70 nm) und verschiedene Formen. Sehr große Partikel (teilweise bis zu 100 nm) traten jedoch nie einzeln auf, sondern waren immer Teil einer Partikelagglomeration. Die Hombikat UV100-Partikel hatten eine regelmäßige Teilchenform und wiesen nahezu die gleiche Partikelgröße (ca. 8 nm) auf. Die Hombikat UV100 Partikel neigten zu einer dichteren Agglomeratbildung.

3.2 UV-Sonnenlichtsimulator

Die photochemischen und ein vorwiegender Teil der photokatalytischen Bestrahlungen erfolgten in einem UV-Sonnenlichtsimulator der Firma Oriol (Stratfort, CT, USA) mit einem von oben homogen ausgeleuchteten Bestrahlungsfeld der Abmessung 15,2 cm × 15,2 cm (Abbildung 3.3).

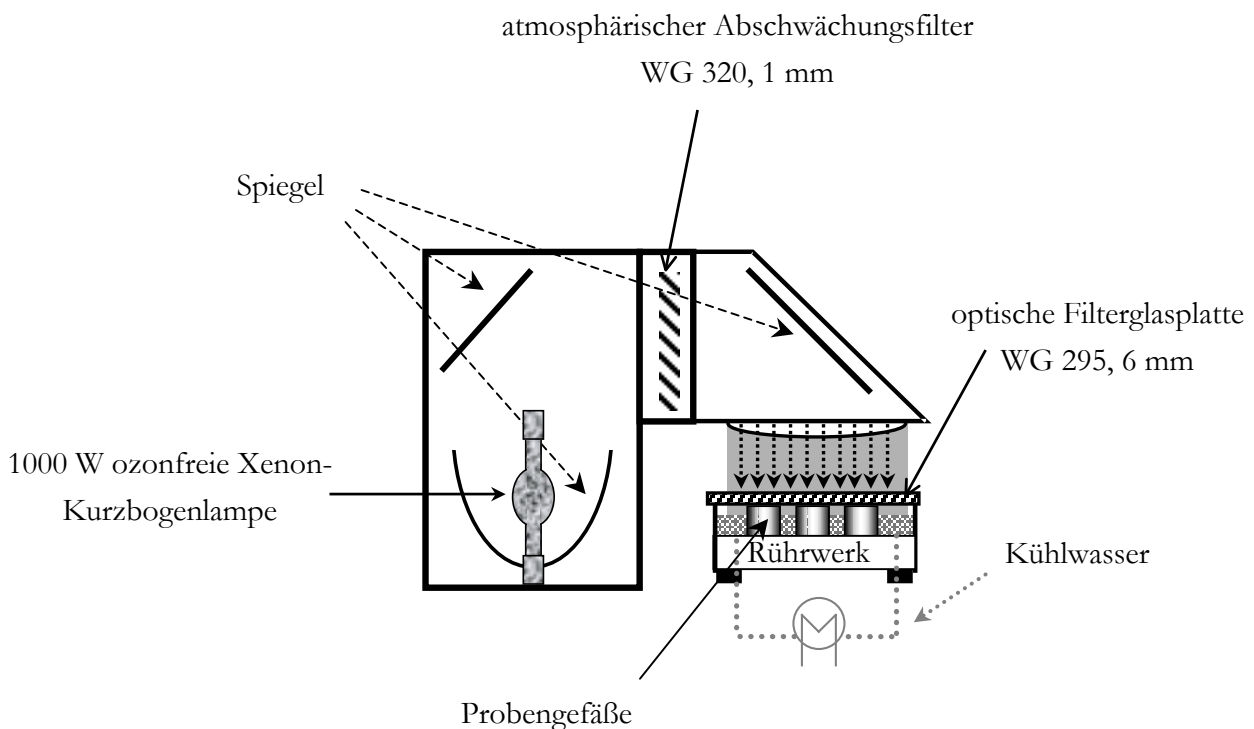


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des UV-Sonnenlichtsimulators mit Rührwerk und Kühlwanne.

In diesem Feld befand sich ein Rührwerk, das eine gleichzeitige Bestrahlung von neun Proben, die sich in Bechergläser befanden, erlaubte. Durch geeignete optische Filter wurde das Spektrum der ozonfreien 1000 W Xenon Kurzbogenlampe (Oriol, Modell-Nr. 6271H) an das solare UV-Spektrum angepasst. Zu dem im UV-Sonnenlichtsimulator eingebautem atmosphärischen Abschwächungsfilter (*engl. Atmospheric Attenuation Filter*, Oriol) des Typs WG 320 der Dicke 1 mm wurde eine weitere Filterglasplatte der Dicke 6 mm des Typs WG 295 (Schott Glaswerke, Mainz) direkt oberhalb der Probengefäße eingesetzt. Die Proben hatten jeweils ohne den Rührstab (0,85 mL) ein Volumen von 20 mL. Die Bestrahlungsoberfläche der Proben betrug 12,1 cm² und die optische Schichtdicke der Lösung lag bei 1,7 cm. Die Proben standen während der Versuche in einer Kühlwanne, die zur Vermeidung von Lichtreflexion mit schwarzer Samtfolie ausgekleidet war. Die Proben wurden auf

20 °C ± 2 °C thermostatisiert und gleichzeitig gerührt. Da die Probengefäße nach oben offen waren, waren die Proben zu jeder Zeit luftgesättigt. Das Kühlen der Proben verhinderte das Verdampfen von Flüssigkeit und die Bildung von Tropfen auf der Unterseite der Filterglasplatte [36].

3.2.1 Probenvorbereitung

Als Lösemittel wurde bei allen Versuchen entionisiertes Wasser (18,2 MΩ·cm, Milli-Q Plus, Millipore) verwendet. Es wurden jeweils Stammlösungen der Xenobiotika durch Einwaage hergestellt. Die Lösungen wurden mindestens 24 h gerührt und dann steril filtriert (0,2 µm Polycarbonatmembran), um unter anderem auch ungelöste Partikel zu entfernen. Um einen DOC- und Partikeleintrag zu verhindern, wurden die Filter vorher mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült. Die Stammlösungen wurden im Dunkeln bei 4 °C ca. einen Monat aufbewahrt, da diese sich über diesen Zeitraum hinweg als stabil erwiesen. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen wurden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC, engl. *high-performance liquid chromatography*) und Diodenarray- (DAD) und Fluoreszenzdetektion (FLD) ermittelt.

Die Kalibrierstammlösungen der Xenobiotika wurden durch Einwaage hergestellt, wobei für die Kalibrierstammlösung des Carbamazepins und der Clofibrinsäure entionisiertes Wasser und Acetonitril mit einem Volumenanteil von 5 % als Lösemittel eingesetzt wurden. Die Kalibrierungen wurden daraus durch entsprechende Verdünnung erstellt.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Die zu bestrahlenden Lösungen wurden durch Verdünnung und/oder Mischung aus den Xenobiotikastammlösungen und/oder dem Hohlochseewasser angesetzt. Sie wurden dann über 12 Stunden mit Pressluft begast. Eine Einbrennzeit der Lampe von mindestens 30 min wurde vor Bestrahlungsbeginn eingehalten, um Intensitätsschwankungen zu Beginn der Bestrahlung zu vermeiden. Für die photokatalytischen Versuche wurde TiO₂ in entionisiertem Wasser suspendiert und 30 min im Ultraschallbad behandelt, um eine Agglomeration der TiO₂-Partikel zu verhindern. Vor Versuchsbeginn wurde im Dunkeln die zu bestrahlende Lösung durch eine Mischung aus der begasten Lösung und der TiO₂-Suspension angesetzt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da in Blindversuchen die Xenobiotikakonzentration bei einer längeren Ultraschallbehandlung abnahm und somit auch Abbauprodukte gebildet werden könnten. Die Konzentrationsabnahme der Clofibrinsäure während einer fünfstündigen Ultraschallbehandlung lag für ρ₀ = 5 mg/L bei 8,2 % und für ρ₀ = 1 mg/L bei 3,3 %.

Die zu bestrahlende Lösung wurde zügig im Dunkeln luftblasenfrei in die Bechergläser eingefüllt. Die Bestrahlung der gerührten und temperierten Proben begann nach einer 15 minütigen Äquilibrierungsphase. Zwei bis drei unbestrahlte Proben dienten als Referenz. Eine unbestrahlte Probe wurde gleich nach Bestrahlungsbeginn genommen. Die andere Probe und bei den photokatalytischen Versuchen zwei Proben standen während des gesamten Versuches im dunklen Raum, um die Adsorption an den Magnetührstab, an das Becherglas und an das TiO₂ während dieser Zeit zu überprüfen.

Die unterschiedlich lange bestrahlten Proben wurden in die entsprechenden analytischen Probengefäße gefüllt und bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Die analytischen Messungen erfolgten innerhalb von 7 Tagen, da sich die Proben über diesen Zeitraum hinweg als stabil erwiesen. Bei den photokatalytischen Versuchen wurde das TiO₂ nach der Bestrahlung im Dunkeln entfernt. Zum einen wurden die Proben für die Analytik der Xenobiotika und deren mögliche Abbauprodukte mit

Membranfilter (PVDF, Millipore) der Porenweite 0,2 μm für P25 und 0,1 μm für Hombikat UV100 filtriert. Zum anderen wurden die Proben für die DOC und SEC/DOC Analytik mittels einer Ultrazentrifuge (Optima TLX, Beckman Coulter) zentrifugiert und dekantiert.

3.2.3 Festphasenextraktion

Zur Extraktion und Anreicherung unpolarer Verbindungen der photochemisch ($\rho_0 = 1 \text{ mg/L}$) und photokatalytisch ($\rho_0 = 19,8 \text{ mg/L}$) bestrahlten Carbamazepinproben wurde die Festphasenextraktion (SPE, *engl. solid phase extraction*) eingesetzt. Es wurden 500 mg LiChrolut RP18 Fertigsäulen (Merck) mit einem Fassungsvermögen von 3 mL verwendet. Zur Konditionierung wurde 8 mL 1-Propanol eingesetzt und anschließend mit 6 mL entionisiertem Wasser verdrängt. Die Aufgabe der Flüssigkeiten erfolgte mittels einer automatischen Pipette. Die Probenlösung wurde mit Hilfe einer Vakuuapparatur (Baker) und einer Vakuumpumpe (Laboport, KNF Neuberger) über das Adsorbens gesaugt. Die Proben wurden mittels eines Teflonschlauchs gasdicht mit den konditionierten Säulen verbunden und mit einem Volumenstrom von 5 mL/min über diese gesaugt. Es erfolgte eine Aufgabe von 60 mL der photochemisch reagierten Probelösung beziehungsweise 40 mL der photokatalytisch umgesetzten Probelösung. Nach der Probenaufgabe erfolgte eine Spülung des Gefäßes und der Säule mit $3 \times 3 \text{ mL}$ entionisiertem Wasser. Zur Trocknung wurden die beladenen Säulen mindestens 30 min in der Vakuuapparatur gelassen und mit Luft durchströmt. Anschließend erfolgte die Elution der Verbindungen mit 6 mL 1-Propanol. Das Eluat wurde in Spitzbodengefäßen aufgefangen und im Stickstoffstrom ohne Wärmezufuhr bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde bei den photochemisch behandelten Proben mit 250 μL und bei den photokatalytisch behandelten Proben mit 2,5 mL eines Lösemittelgemisches aus Acetonitril und entionisiertem Wasser (Volumenverhältnis 1:4) aufgenommen. Dadurch ergaben sich Anreicherungsfaktoren von 240 für die photochemischen beziehungsweise 16 für die photokatalytischen Proben. Bei der Anreicherung der photokatalytischen Proben wurden 4 Säulen pro Probenanreicherung verwendet, da die Ausgangskonzentrationen höher lagen. Dadurch wurde eine Überladung der Säule und somit eine schlechte Wiederfindung vermieden. Die Spitzbodengläser wurden im Dunkeln bei 4 °C aufbewahrt. Bei der Extraktion und Anreicherung wurde für das Carbamazepin eine Wiederfindung von 78,4 % ($n = 5$) mit einer Standardabweichung σ_{n-1} von 5,2 % erzielt.

3.3 Pilotanlage

Zur kontinuierlichen Durchführung der heterogenen Photokatalysereaktion wurde eine Pilotanlage aufgebaut. Der Abbau der Xenobiotika erfolgte in einem Ringspaltphotoreaktor mittels TiO_2 in Suspension und UV-Strahlung. Die Kopplung der Photokatalyseeinheit mit einer Cross-Flow-Mikrofiltration in Verbindung mit einer periodischen Rückspülung ermöglichte die kontinuierliche Rückführung der TiO_2 -Partikel (Konzentrat) und Abtrennung des gereinigten Wassers (Filtrat) in einem Schritt.

Im Photoreaktor erfolgte die UV-Bestrahlung mittels eines Hg-Niederdruckstrahlers (14 W, Katadyn GmbH) mit der Hauptemissionswellenlänge bei $\lambda = 254 \text{ nm}$. Der Photoreaktor wurde so konstruiert, dass die Schichtdicke des Ringspalts 1 cm betrug und ein möglichst kleines Totvolumen entstand. Das schnelle Zerlegen des Reaktors, um die Lampenhülle aus Quarzglas und den Reaktor regelmäßig mechanisch reinigen zu können, wurde durch eine Schliffverbindung, einer entsprechenden Schliffmanschette aus Teflon und einer Sicherungsklammer ermöglicht. Das Gesamtvolumen

des Reaktionsraums betrug 132 mL. Die Strömungsrichtung der Suspension durch den Reaktor wird in der Abbildung 3.4 angegeben.

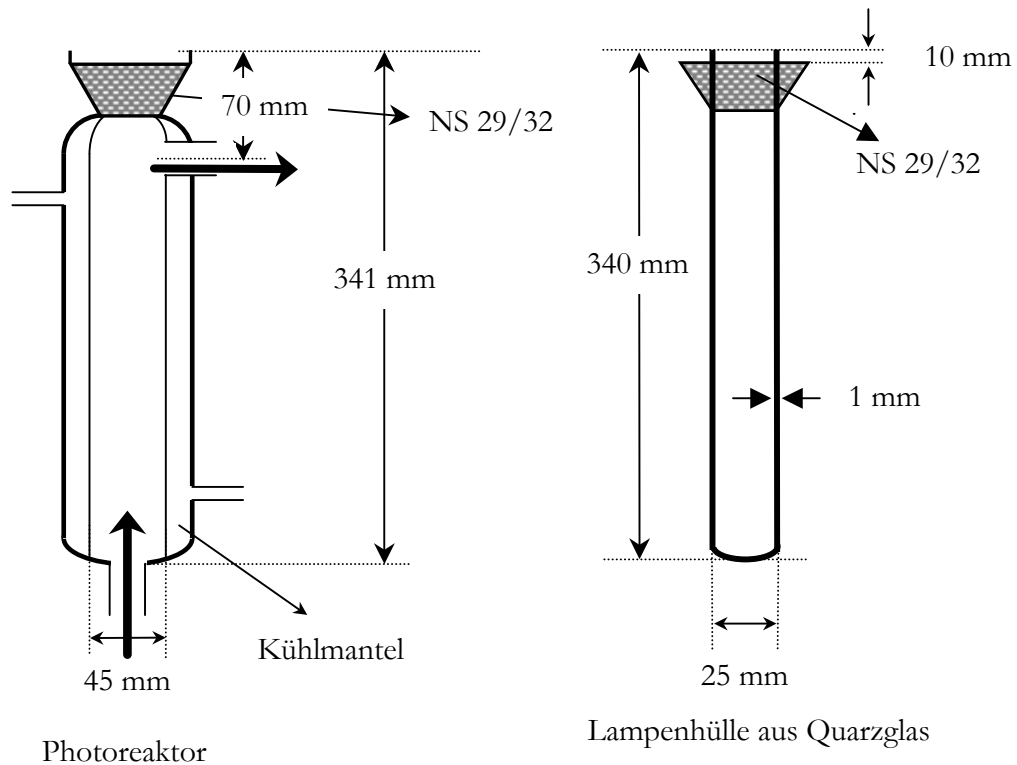


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Photoreaktors mit einer Lampenhülle aus Herasil (Transmission bei $\lambda > 190$ nm).

Um eine kontinuierliche Cross-Flow-Membranfiltration von TiO_2 , das eine sehr hohe Abrasionswirkung besitzt, mit einer periodischen Rückspülung durchführen zu können, wurden verschiedene Membranmaterialien und Membranmodultypen getestet. Die optimale Cross-Flow-Mikrofiltrationsanlage zur Abtrennung der TiO_2 -Agglomerate wurde mit einer Monokanal-Membran in einem Rohrmodul verwirklicht. Für die Cross-Flow-Mikrofiltration wurde eine asymmetrische keramische Membran (Atech Innovation GmbH) mit einem Porendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ verwendet. Der Trägerwerkstoff der Membran bestand aus α -Aluminiumoxid mit einem Membranwerkstoff aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Filterfläche betrug $47,1 \text{ cm}^2$, bei einer Gesamtlänge der Membran von 250 mm. Der Außendurchmesser der Membran lag bei 10 mm und der Kanaldurchmesser bei 6 mm. Der Filtratstrom erfolgte bei der innendurchströmten Membran von innen nach außen. Um eine höhere Überströmgeschwindigkeit der Membran zu erhalten, wurde der Innenhohlraum der Membran verkleinert. Ein Rohrmodul aus Edelstahl wurde gefertigt (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2). Die Abmaße und die Ausführung der Membranhaltung wurden in Anlehnung an die Angaben des Herstellers (Modulgehäuse Typ M1 10/6 250 PVC-C, Atech Innovation GmbH) übernommen und dahingehend verändert, dass ein Edelstahlsporn mit einem Durchmesser von 4 mm im Kanal der Membran fest verankert werden konnte. Am Rohrmodul wurde auf der Konzentratseite der transmembrane Druck (TMP, *engl. transmembrane pressure*) mit einem Manometer (p) erfasst. Der TMP, die Überströmgeschwindigkeit und die Verweilzeit im UV-Reaktor wurden zum einen durch die Änderung der Membranpumpenleistung und zum anderen über ein Ventil für

den Bypass-Strom um die Filtrationseinheit geregelt. Mit Hilfe des Regelventils zur Änderung des Konzentratstroms wurde der Filtratstrom kontrolliert.

Um einer zu starken Deckschichtbildung aus Titandioxid und damit einem Permeabilitätsverlust entgegenzuwirken, wurde eine computergesteuerte periodische Rückspülung zur Membranreinigung eingebaut. Bei der Membranreinigung durch die Rückspülung wurde das Filtrat gegen die normale Strömungsrichtung durch die Membran gepresst. Der Rückspüldruck war dabei kurzzeitig größer als der TMP. In der Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau der gesamten Pilotanlage sowie der Rückspüleinheit dargestellt. Die Rückspüleinheit besteht aus einem Rückspülbehälter mit einer Füllstandsregelung (Überlaufsystem) sowie drei von einem Computer digital angesteuerten Magnetventilen (MV1, MV2 und MV3). Ein Vorrat an Filtrat im Rückspülbehälter war notwendig, da Luftblasen die Wirksamkeit der Rückspülung beeinträchtigen und der Membran schaden könnten. Zur Erzeugung des Rückspüldrucks wurde der Rückspülbehälter über das Magnetventil 1 für 2 s mit Druckluft von 2,5 bar aus dem vorgeschalteten Druckspeicher, der durch das Versorgungsnetz gespeist wurde, beaufschlagt. Die Magnetventile 2 und 3 waren während dieses Spülvorgangs geschlossen. Nach der Rückspülung wurde das Ventil MV1 geschlossen und das Ventil MV2 für 1 s zur Entspannung geöffnet. Während des Filtrationsbetriebs war nur das Ventil MV3 geöffnet, damit der Filtratstrom ungehindert abfließen konnte. Die Schaltsignale erfolgten über die Software Labtech mit Hilfe einer Binärzahl für alle an einem Relaisblock angeschlossenen Ventile. Hierzu wurde ein Inputfile erstellt, das bei einer vorgegebenen Frequenz den Schaltwechsel als Schleife ablief. Für die periodische Rückspülung von 15 min wurde bei einer Frequenz von 1 Hz eine Schleife von 900 Binärzahlen benötigt. Bei der Schaltung der Ventilsteuerung wurde berücksichtigt, dass bei einem Stromausfall alle Ventile stromlos und geschlossen sind.

Der Vorratsbehälter der TiO_2 -Suspension wurde aus Edelstahl gefertigt und besaß ein Fassungsvermögen von ca. 15 L. Im unteren Bereich des Behälters wurde ein Stutzen zum Einführen einer Sauerstoffmesselektrode angebracht. Mit Hilfe einer Begasungseinrichtung aus drei sternförmig angebrachten Radialdüsen wurde die TiO_2 -Suspension von unten mit Luft begast. Die Begasung erfolgte mit Druckluft, die dem Druckspeicher über ein einstellbares Druckminderungsventil entnommen wurde. Die TiO_2 -Suspension lag immer luftgesättigt vor. Der Einbau einer Rühreinrichtung im Vorratsbehälter war notwendig, um eine gute Durchmischung der TiO_2 -Suspension zu erreichen sowie eine Sedimentation der TiO_2 -Agglomerate zu verhindern. Gleichzeitig wurde eine bessere Verteilung der von der Begasungseinrichtung erzeugten Gasblasen erzielt. Der kontinuierliche Betrieb der Pilotanlage forderte eine Füllstandsregelung mit automatisierter Zudosierung (LIC, *engl. liquid control*), um das Vorratsgefäß der TiO_2 -Suspension mit der aufzubereitenden Xenobiotikalösung zu versorgen.

Die Zudosierung der aufzubereitenden Xenobiotikalösung war vom Filtratfluss abhängig und sollte aus diesem Grund automatisch erfolgen. Hierzu wurde in den TiO_2 -Suspensionsbehälter eine Füllstandsregelung (Grohe) eingebaut. Die Füllstandsregelung erfolgte über einen Schwimmkörper aus Styropor, der bei der maximalen Füllhöhe den Zulauf zum TiO_2 -Suspensionsbehälter schloss. Um einen Druckstau in der Zuleitung zu vermeiden, wurde die aufzubereitende Xenobiotikalösung aus einem UV undurchlässigen Behälter mit einem Volumen von 300 L von einer Kreiselpumpe (P1) im Kreislauf geführt. Der geforderte Minimaldruck von 0,5 bis 3,0 bar an der Zuleitung der Füllstandsregelung wurde über ein einstellbares Druckhalteventil (Alldos) in der Druckleitung erzeugt.

Der pH-Wert im Filtrat wurde mittels eines Messgerätes pH Meter CG 840 (WTW) und einer Einstabmesskette SenTix 97 T (WTW) gemessen. Die gemessenen Versuchsparameter wurden mit einem Computer online erfasst.

Zum Verschlauchen der einzelnen Komponenten wurden hochflexible Kunststoffschläuche (Festo) verwendet. Die Polyurethanschläuche waren lebensmittelecht, undurchlässig für UV-Strahlung und besaßen eine hohe Abriebfestigkeit. Der Innendurchmesser der Schläuche betrug 4 mm, der Außendurchmesser 6 mm. Zum Verbinden der Schläuche, Pumpen, Behälter, Ventile und Rotameter (Rot 1 bis 4) wurden sämtliche Bauteile mit einem Steckverbindingssystem (Quick Star, Festo) aus Edelstahl ausgestattet. Die Schläuche und Steckverbindungen waren bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 5 bar ausgelegt.

Zum mobilen Einsatz wurde die Pilotanlage mit einem Gesamtvolumen von 15,9 L auf ein fahrbares Gestell montiert. Die Steuerung der Volumenströme erfolgte über Nadelventile, die auf einer Schalttafel angebracht waren. Die Pumpen, die UV-Lampe und die Kühlung des Photoreaktors konnten über einen Schaltschrank zentral ein- und ausgeschaltet werden.

3.3.1 Probenvorbereitung

Bei allen Versuchen wurde entmineralisiertes Wasser als Lösemittel verwendet. Die Xenobiotiklösung wurde jeweils durch das Lösen der entsprechenden Mengen hergestellt, indem sie mindestens 48 h im Kreislauf gepumpt wurde. Die genauen Konzentrationen der Xenobiotiklösung wurde mittels HPLC/DAD/FLD ermittelt. Die zu bestrahlende TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 1 g/L TiO_2 wurde durch das Befüllen des Behälters mit der Xenobiotiklösung und unter Zugabe des TiO_2 erhalten. Zur Äquilibration der Suspensionslösung wurde die Pilotanlage 4 h ohne Bestrahlung betrieben.

3.3.2 Versuchsdurchführung

Eine Einbrennzeit der Lampe außerhalb der Pilotanlage von mindestens 1 h wurde vor Bestrahlungsbeginn eingehalten, um Intensitätsschwankungen zu Beginn der Bestrahlung zu vermeiden. Drei unbestrahlte Proben dienten als Referenz. Zu Beginn der Äquilibrationszeit wurde eine unbestrahlte Probe genommen. Die beiden anderen wurden gegen Ende der Äquilibrationszeit genommen, um die Adsorption an die gesamte Pilotanlage zu überprüfen. Die Suspensionslösung hatte beim Photoreaktor einen Zulaufvolumenstrom von ca. 40 L/h und bei der Membran von ca. 16,7 L/h. Ein durchschnittlicher Filtratvolumenstrom von 1 L/h wurde eingestellt. Die Rückführung der Xenobiotiklösung lag bei 97,5 %. Es wurde eine mittlere Überströmgeschwindigkeit der Membran von 0,27 m/s erreicht. Die bestrahlten Proben wurden jeweils kurz vor der Rückspülung am Probenahmepunkt (siehe Abbildung 3.5) entnommen. Die unbestrahlten und bestrahlten Proben wurden in die entsprechenden analytischen Probengefäße gefüllt und bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Die analytischen Messungen erfolgten innerhalb von 7 Tagen, da diese sich über diesen Zeitraum hinweg als stabil erwiesen.

3.4 Adsorption

3.4.1 Adsorptionskinetik

Um die Dauer der Gleichgewichtseinstellung für die Adsorption der Xenobiotika an TiO_2 zu bestimmen, wurden Adsorptionskinetiken aufgenommen. Dafür wurden Lösungen mit konstanter Adsorptiv- und Adsorbenskonzentration angesetzt. Sie entsprachen den Konzentrationen und den pH-Werten bei den photokatalytischen Kinetikversuchen. Die Proben wurden lichtgeschützt mit einem Überkopfmischgerät zwischen 5 h und 10 Tagen bei 50 Umdrehungen/min äquilibriert.

3.4.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen und die Adsorptionskonstanten wurden durch Variation der Adsorptivkonzentration (Xenobiotika) als auch durch Variation der Adsorbenskonzentration (TiO_2) bestimmt. Die jeweilige Lösung wurde durch eine Verdünnung der Xenobiotikastammlösung angesetzt und der pH-Wert eingestellt. Das TiO_2 wurde in entionisiertem Wasser suspendiert und 30 min im Ultraschallbad behandelt, um eine Agglomeration der TiO_2 -Partikel zu verhindern und eine gleichmäßige TiO_2 Verteilung in der Suspension zu haben. Im Dunkeln wurden die entsprechenden Konzentrationen durch Mischen der Lösung und der TiO_2 -Suspension angesetzt, der pH-Wert der Suspensionslösung überprüft und alles lichtgeschützt verpackt. Die Probelösungen wurden zur Einstellung des Gleichgewichtes 48 h mit einem Überkopfmischgerät bei 50 Umdrehungen/min in Bewegung gehalten. Die Adsorptivkonzentration wurde folgendermaßen variiert: Iomeprol $\rho_0 = 0,4$ bis 17 mg/L, Clofibrinsäure $\rho_0 = 0,1$ bis 100 mg/L und Carbamazepin $\rho_0 = 0,1$ bis 25 mg/L. Die TiO_2 -Konzentration betrug 1 g/L. Die Adsorbenskonzentration TiO_2 wurde von 0,01 bis 6 g/L variiert. Die Adsorptivkonzentration betrug bei Carbamazepin $\rho_0 = 4,3$ mg/L, Clofibrinsäure $\rho_0 = 5,0$ mg/L und Iomeprol $\rho_0 = 10,0$ mg/L. Der Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels HPLC/DAD/FLD lag bei $\pm 0,1$ %.

Das TiO_2 wurde nach der Adsorptionszeit im Dunkeln aus den Proben entfernt. Hierzu wurden die Proben mit Membranfilter (PVDF, Millipore) der Porenweite 0,2 μm für P25 und 0,1 μm für Hombikat UV100 filtriert. Die Proben wurden in die entsprechenden analytischen Probengefäße gefüllt und bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Die analytischen Messungen erfolgten innerhalb von 7 Tagen, da sich die Proben über diesen Zeitraum hinweg als stabil erwiesen.

3.5 Aktinometrie

3.5.1 UV-Sonnenlichtsimulator

Für die Aktinometrie wurde im Dunkeln das Aktinometer, die Phenylglyoxylsäure ($c_0 = 50$ mmol/L), in einem Lösemittelgemisch von Acetonitril und entionisiertem Wasser (Volumenverhältnis 3:1) angesetzt. Diese Lösung wurde in die Bechergläser gefüllt und bei einer Thermostatisierung auf $15 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ unterschiedlich lange bestrahlt ($\Delta t = 2$ min). Die Konzentration der Phenylglyoxylsäure wurde über die Absorption bei einer Messwellenlänge von 380 nm ($\epsilon_{380\text{nm}} = 28 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) bestimmt. Die mathematische Auswertung der zeitlichen Konzentrationsabnahme ist exemplarisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Bestimmung der absorbierten Photonenstromdichte erfolgte nach Schindelin [36].

Für die Bestrahlungsversuche im UV-Sonnenlichtsimulator wurden 5 Lampen des gleichen Typs verwendet, deren eingestrahlte Photonenstromdichte (siehe Tabelle 4.1, P_p I-III) sehr unterschiedlich war. Aus praktischen Gründen wurde nicht bei jedem Bestrahlungsversuch eine Aktinometrie durchgeführt sondern in einem Abstand von ca. 200 Betriebsstunden der Lampe, um die Vergleichbarkeit der Bestrahlungen zu gewährleisten. Um den Vergleich der Ergebnisse zu erleichtern, wurden bei entsprechender Photonenstromdichte der eingebauten Lampe im UV-Sonnenlichtsimulator vergleichbare Schwerpunkte untersucht. Die photochemischen Kinetikuntersuchungen der Clofibrinsäure und des Carbamazepins wurden bei der Photonenstromdichte I durchgeführt. Die photochemischen Kinetikuntersuchungen der iodierten Röntgenkontrastmitteln (Iopromid und Iomeprol) und die photokatalytischen Kinetikuntersuchungen aller Xenobiotika wurden bei der Photonenstromdichte II durchgeführt. Untersuchungen zur Identifizierung der Neben- bzw. Abbauprodukte der Xenobiotika nach photochemischer und photokatalytischer Bestrahlung wurden bei einer Photonenstromdichte III untersucht.

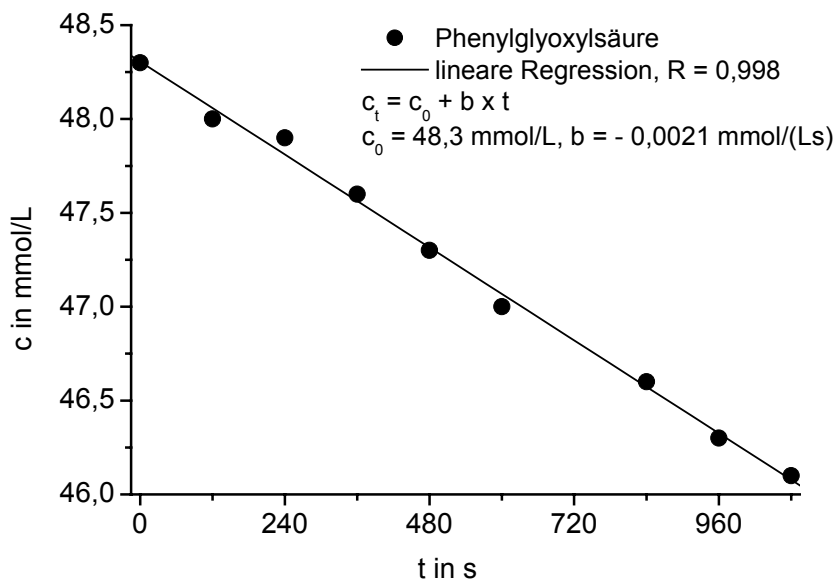


Abbildung 3.6: Abnahme der Phenylglyoxylsäurekonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit im UV-Sonnenlichtsimulator (Betriebszeit von 208 h am 21.03.2002, P_p II, Lampe 4) bei der Aktinometrie und lineare Regression zur Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsabnahme (Steigung = b).

3.5.2 Pilotanlage

Für die Aktinometrie wurde im Dunkeln eine Mischung einer 15 mL Kaliumoxalatlösung ($c = 1,2 \text{ mol/L}$) mit 25 mL einer schwefelsauren Eisen(III)chloridlösung ($c(\text{FeCl}_3) = 0,2 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$) angesetzt. Der Aktinometer mit einer Konzentration von 6 mmol/L an Fe(III)ionen wurde dann über eine Verdünnung mit entionisiertem Wasser auf 1000 mL erhalten. Diese Lösung wurde in den Reaktor gefüllt und unterschiedlich lange bestrahlt ($\Delta t = 20 \text{ sec}$). Die Konzentrationsbestimmung der Fe(II)ionen in den bestrahlten Proben erfolgte nach deren Komplexierung photometrisch. Hierzu wurden 100 μL der bestrahlten Probe zu 1 mL Phenanthrolinlösung ($\rho = 1 \text{ g/L}$) und 5 mL schwefelsaurer Acetatpuffer ($c(\text{Acetat}) = 0,4 \text{ mol/L}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$) zu-

gegeben. Anschließend standen die Lösungen für 1 Stunde im Dunkeln bevor ihre Absorption bei $\lambda_{510 \text{ nm}}$ bestimmt wurde. Die gebildete Stoffmenge an Eisen(II)ionen wird in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit gemessen und über eine lineare Regression die Steigung bestimmt. Die Bestimmung der absorbierten Photonenstromdichte erfolgte nach Braun et al. [41].

3.6 Analytische Methoden

Der pH-Wert wurde mittels eines Messgerätes pH 340/ION und einer Einstabmesskette SenTix 21 (WTW) gemessen. Die gelöste Sauerstoffkonzentration wurde mittels eines Sauerstoffgerätes Oxi 340 und eines Sauerstoffsensors CellOx 325 ermittelt. Diese drei Messgeräte erlaubten auch eine gleichzeitige Temperaturmessung.

3.6.1 Summenparameter

Gelöster organischer Kohlenstoff

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) erfolgte am Total Organic Carbon Analyzer 820 (Sievers). Die Proben wurden jeweils mit frisch hergestellten Kaliumhydrogenphthalatlösungen kalibriert. Die Messung beruht auf einer Oxidation der organischen Substanzen mittels UV-Strahlung kombiniert mit einer chemischen Oxidation durch Ammoniumperoxodisulfat. Das entstehende Kohlenstoffdioxid wird nach der Passage einer selektiven Membran in Reinstwasser aufgefangen und mittels elektrischer Leitfähigkeit quantifiziert. Bei jeder DOC Messung wurden auch die gesamte Kohlenstoffkonzentration und die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs bestimmt. Über die Differenzbildung wurde der organische Kohlenstoff (TOC) berechnet. Bei den 0,45 μm filtrierten Proben entsprach der TOC dem DOC.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des DOC ergab sich bei der unten beschriebenen Kopplung von SEC mit der DOC-Detektion (siehe Kapitel Größenausschlusschromatographie). Die DOC Detektion erfolgte hier ohne vorgeschaltete chromatographische Auftrennung in einem Bypass-Modus. Das Injektionsvolumen betrug 0,5 mL.

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene

Die Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) erfolgte nach der Schüttelmethode in Anlehnung an die DIN 38409-14 [225] mit einem ECS 1200 Analytical Instrument (Euroglas). Es wurden 50 mg Aktivkohle (aktivierte Kohle für AOX-Schüttelmethode, Euroglas) in einem 500 mL Erlenmeyerkolben vorgelegt. Die jeweiligen bestrahlten und unbestrahlten Proben wurden mit entionisiertem Wasser verdünnt, damit die Proben im optimalen Messbereich des Analysengerätes ($< 200 \mu\text{g/L}$ AOX) lagen. Der maximale Messbereich für iodidierte Verbindungen wurde auf $50 \mu\text{g/L}$ AOX festgelegt, da bis zu dieser Konzentration Iodid in einer entsprechenden Matrix als AOX gemessen und kalibriert werden konnte. 100 mL der verdünnten Probe wurde mit 5 Tropfen verdünnter Salpetersäure (konzentrierte HNO_3 Verdünnungsfaktor = 1:2) und mit 5 mL einer NitratstammLösung (17 g NaNO_3 und 1,4 mL konzentrierter HNO_3 in einem Liter entionisiertem Wasser) versetzt und zur Aktivkohle zugegeben. Die angesetzten Proben wurden mit Hilfe eines Schüttlers mindestens 24 h geschüttelt, um eine vollständige Adsorption der halogenierten organischen Verbindungen zu gewährleisten. Die Zugabe der Salpetersäure und der NitratstammLösung erfolgte, da bei niedrigen pH-Werten eine verbesserte Adsorption an die Aktiv-

kohle stattfindet und da die adsorbierten anorganischen Halogenide von der Aktivkohle durch das Nitrat verdrängt werden sollten. Die geschüttelte Aktivkohlesuspension wurde unmittelbar vor der Messung mit einer Druckfiltrationsanlage (3 bar) über eine Keramikfritte filtriert. Als Waschlösung diente eine verdünnte NitratstammLösung (Verdünnungsfaktor 1:20). Die beladene Aktivkohle in der Keramikfritte wurde in einem Sauerstoffstrom von 40 mL/min bei 1000 °C pyrolysiert. Die organisch gebundenen Halogene wurden zu Halogenwasserstoff umgesetzt und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und gereinigt. Die Menge der Halogenwasserstoffe wurde mikrocoulo-metrisch erfasst. Bei der coulometrischen Titration diente eine 75 % Essigsäure als Elektrolyt. Die Elektrolytlösung wurde kontinuierlich gerührt. Als Referenz diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Als Anode sowie als Indikatorelektrode wurden Ag-Elektroden verwendet. Die Kathode war eine Pt-Elektrode. Da sich die gemessene AOX-Konzentration auf das Halogen Chlor bezieht, wurde diese für die iodierten Verbindungen in das adsorbierbare organisch gebundene Iod (AOI) umgerechnet. Unter den angegebenen Bedingungen wurde das in den Proben vorhandene Iodid mit dem AOI quantifiziert. Für die quantifizierte Iodidkonzentration (siehe Kapitel 3.6.3) wurde eine theoretische AOI-Konzentration berechnet und von der gemessenen AOI-Konzentration subtrahiert.

3.6.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm mittels einem Cary 50 (Varian) in Quarzglasküvetten der Schichtdicke 1 cm gemessen. Die UV/Vis-Spektren wurden hintergrundkorrigiert und die Auflösung betrug 1 nm.

3.6.3 Flüssigkeitschromatographie

Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit Diodenarray- und Fluoreszenzdetektion

Die Xenobiotika und deren Abbauprodukte wurden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit Diodenarray- und Fluoreszenzdetektion bestimmt. Dazu diente ein HP (Hewlett Packard) 1090 LC System mit einem HP 1100 DAD und HP 1046 A FLD. Die Trennung erfolgte im Reversed Phase-Modus an einer unpolaren C₁₈ Säule, ODS Hypersil, mit einer Länge l = 125 mm, einem Durchmesser \varnothing = 4 mm und der Korngröße von 5 μ m sowie mit einer Vorsäule aus gleichem Material (l = 50 mm, \varnothing = 4 mm, Korngröße 5 μ m). Die Proben wurden jeweils mit frisch hergestellten Standardlösungen aus den Kalibrierstammlösungen der Xenobiotika und der Nebenprodukte kalibriert. Der Fluss betrug 0,5 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 50 μ L sowie bei sehr geringen Konzentrationen 100 μ L. Die Eluenteneigenschaften, Gradientenbedingungen und Detektoreinstellungen sind in der Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Die Xenobiotikaproben wurden zur Bestimmung der Abbaukonstanten ohne vorherige Anreicherung injiziert. Zur Bestimmung der Abbauprodukte wurden die Xenobiotikaproben bis auf die Carbamazepinproben ohne Anreicherung injiziert.

Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie

Weitere Untersuchungen zu den unbekanntten Abbauprodukten der Xenobiotika erfolgten mittels HPLC gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS). Dazu diente ein HP (Hewlett Packard) 1100 LC System mit einem Triple Quadrupol Massenspektrometer API 3000 (Applied Biosystems Sciex). Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray durch ein TurboIon Spray (PE Sciex). Die ausführ-

lichen Angaben zu den verwendeten Geräteeinstellungen und Messprogrammen sind Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 zu entnehmen. Für die bestrahlten und unbestrahlten Clofibrinsäureproben wurden die Gradientenbedingungen für Carbamazepin + Clofibrinsäure der Tabelle 3.2 verwendet. Der Fluss betrug 0,5 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 50 μ L. Für die bestrahlten und unbestrahlten Carbamazepinproben (teilweise angereichert) wurden die Gradientenbedingungen und die Eluenten des Carbamazepins der Tabelle 3.2 verwendet. Der Fluss betrug 0,5 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 20 μ L.

Tabelle 3.2: Bedingungen der HPLC/DAD/FLD.

Xenobiotika	Eluent	Gradientenbedingungen		Detektoreinstellungen
Clofibrinsäure	A: entionisiertes Wasser, 5 mM KH ₂ PO ₄ , 0,001% HAc; B: MeOH:ACN=1:1 (vol/vol), 0,001% HAc.	t in min	% B	DAD: 197, 228, 279 nm FLD: $\lambda_{\text{ex}} = 230$ nm $\lambda_{\text{em}} = 307$ nm
		0	40	
		11	50	
		20	50	
		T = 35 °C		
Carbamazepin	A: entionisiertes Wasser, 5 mM NH ₄ Ac; B: ACN:H ₂ O=99:1 (vol/vol), 5 mM NH ₄ Ac.	t in min	% B	DAD: 212, 286 nm
		0	5	
		10	80	
		15	100	
		T = 40 °C		
Carbamazepin + Clofibrinsäure	A: entionisiertes Wasser, 5 mM NH ₄ Ac; B: ACN:H ₂ O=99:1 (vol/vol), 5 mM NH ₄ Ac.	t in min	% B	DAD: 212, 286 nm + DAD: 230, 254 nm FLD: $\lambda_{\text{ex}} = 230$ nm $\lambda_{\text{em}} = 307$ nm
		0	5	
		10	80	
		15	100	
		17	100	
		T = 40 °C		
Iomeprol	A: entionisiertes Wasser, 5 mM NH ₄ Ac; B: ACN:H ₂ O=99:1 (vol/vol), 5 mM NH ₄ Ac.	t in min	% B	DAD: 243, 254 nm
		0	2	
		5	2	
		10,6	3,5	
		T = 40 °C		
Iopromid	A: entionisiertes Wasser, 5 mM NH ₄ Ac; B: ACN:H ₂ O=99:1 (vol/vol), 5 mM NH ₄ Ac.	t in min	% B	DAD: 245, 254 nm
		0	2	
		5	2	
		10,6	3,5	
		T = 40 °C		
Iomeprol + Iopromid	A: entionisiertes Wasser, 5 mM NH ₄ Ac; B: ACN:H ₂ O=99:1 (vol/vol), 5 mM NH ₄ Ac.	t in min	% B	DAD: 243, 254 nm + DAD: 245, 254 nm
		0	1	
		1,5	1	
		6	2	
		10,6	3,5	
		15	3,5	
		T = 40 °C		

Tabelle 3.3: Bedingungen der HPLC/MS/MS Messungen für die Clofibrinsäureproben.

HPLC:	Eluent: A: 1 mM NH ₄ Ac in entionisiertem Wasser, B: 1 mM NH ₄ Ac in ACN
ESI:	Nebulizer gas flow: 1,53 L/min; Curtain gas flow: 1,25 L/min; Dry gas flow: 7 L/min; Dry gas temperature: 450 °C; Ion spray voltage: – 4800 V
MS:	Declustering potential: -20 V; Focus potential: -200 V; Entrance potential: 10 V; Focusing lens: 40 V
MS/MS:	Produktionenscan für Reaktionsprodukte [M-H] ⁻ : m/z 103,0 → 50 – 110 amu Collision energy – 20 V m/z 194,9 → 50 – 200 amu Collision energy – 25 V m/z 143,1 → 50 – 150 amu Collision energy – 30 V m/z 126,9 → 50 – 130 amu Collision energy – 35 V m/z 186,7 → 50 – 190 amu Collision energy – 25 V Collision cell exit potential: -15 V; Collision gas thickness: 2,19·10 ¹⁷ cm ⁻²

Tabelle 3.4: Bedingungen der HPLC/MS/MS Messungen für die Carbamazepinproben.

ESI:	Nebulizer gas flow: 1,53 L/min; Curtain gas flow: 1,25 L/min; Dry gas flow: 7 L/min; Dry gas temperature: 450 °C; Ion spray voltage: + 4800 V und – 4800 V
MS pos:	Declustering potential: 30 V; Focus potential: 200 V; Entrance potential: – 10 V; Focusing lens: – 40 V
MS neg:	Declustering potential: – 20 V; Focus potential: – 200 V; Entrance potential: 10 V; Focusing lens: 40 V
MS/MS:	Produktionenscan für Reaktionsprodukte [M+H] ⁺ : m/z 208,0 – m/z 287,0; Collision energy + 20 V Collision cell exit potential: 15 V; Collision gas thickness: 2,19·10 ¹⁷ cm ⁻²
MS/MS:	Produktionenscan für Reaktionsprodukte [M-H] ⁻ : m/z 208,0 – m/z 285,0; Collision energy – 20 V; Collision cell exit potential: – 15 V; Collision gas thickness: 2,19·10 ¹⁷ cm ⁻²

Ionenchromatographie

Das Chlorid und die niedermolekularen Carbonsäuren wie z. B. die Isobuttersäure, wurden mittels Ionenchromatographie (IC) mit Leitfähigkeitsdetektion bestimmt. Dazu diente das System DX-500 (Dionex), welches aus inertem Polyetherketon (PEEK) besteht. Zu diesem System gehörte ein Autosampler AS40, eine Gradientenpumpe GP40, ein selbstregenerierender Suppressor ASRSI, ein Detektor ED40 und ein Eluentengenerator EG40. Als Eluent diente entionisiertes Wasser, das mind. 15 min mit Helium (5.0) begast wurde. Das entgaste entionisierte Wasser wurde über eine Ionenaustauschersäule ATC-1 (l = 24 mm, Ø = 9 mm) zusätzlich gereinigt und danach im Eluentengenerator elektrolytisch zu Kaliumhydroxid umgewandelt. Mit einer zweiten Ionenaustauschersäule ATC-2 (l = 35 mm, Ø = 4 mm) wurden die restlichen Spurenverunreinigungen aus dem Eluenten entfernt. Der Vorteil der elektrolytischen Erzeugung des Eluenten im Gerät lag in der Verringerung der Verunreinigung durch Carbonat aus dem Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft. Die Ionenaustauschersäulen ATC-1 und ATC-2 wurden alle 2 Monate mit NaOH (c = 1 mol/L) für 30 min mit 2 mL/min regeneriert und mit entionisiertem Wasser 2 h gespült. Zur Trennung diente eine An-

ionenaustauschersäule AS11 ($l = 250$ mm, $\varnothing = 4$ mm) und eine Vorsäule AG11 ($l = 50$ mm, $\varnothing = 4$ mm). Die Gradientenbedingungen sind in der Tabelle 3.5 wiedergegeben.

Tabelle 3.5: Bedingungen der IC am System DX-500.

t in min	KOH in mmol/L	Kommentar
0	35	Beginn der Regeneration
10	35	Ende der Regeneration
10,1	0,2	Beginn der Äquilibration
20	0,2	Ende der Äquilibration
20	0,2	Injektion
25	0,2	isokratische Analyse
31	31	Gradient

Der Fluss betrug 2 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 100 μ L. Als Detektor diente eine Leitfähigkeitsmesszelle (Zelltemperatur 35 °C, Temperaturkompensation 1,7 %/ °C) gekoppelt mit dem selbstregenerierenden Suppressor, der im Auto-Suppressions-Recycle-Modus mit 300 mA betrieben wurde. Die Datenakquisitionsrate betrug 5 Hz. Die Proben wurden jeweils mit frisch hergestellten Standardlösungen kalibriert. Wenn keine Analysen stattfanden, wurde das System, um die Suppressoreffizienz beizubehalten, im Leerlauf mit 1 mmol/L KOH bei einem Fluss von 0,2 mL/min und dem selbstregenerierenden Suppressor im Auto-Suppressions-Recycle-Modus bei 50 mA betrieben.

Die anorganischen Anionen, Iodid und Iodat, wurden mittels IC und einem online induktiv gekoppelten Plasma (ICP, *engl. inductively coupled plasma*) sowie der Atomemissionsspektroskopie (AES, *engl. atomic emission spectrometry*) bzw. der Massenspektrometrie (MS) als Detektion bestimmt. Zur Trennung von Iodid und Iodat diente ein HPLC System von Sykam (S7510 Vakuum Degaser, S7121 Reagent Organiser, S5200 Sample Injektor, S1121 Solvent Delivery System, S8111 Low Pressure Gradient Mixer und S4011 Column Thermo Controller, Sykam) mit einer Anionenaustauschersäule AS9-SC ($l = 250$ mm, $\varnothing = 4$ mm) und einer Vorsäule AS9-SC ($l = 50$ mm, $\varnothing = 4$ mm) gekoppelt mit einem Vista-Pro CCD Simultaneous ICP-OES (Varian) bzw. mit einem ICP-MS Elan 6000 (Perkin Elmer Sciex). Iod wurde online bei einer Wellenlänge von 178,215 nm bzw. bei der Masse 127 detektiert und quantifiziert. Als interner Standard bei den ICP-MS Messungen diente Rh. Die Nachweisgrenze lag bei 50 μ g/L (ICP-AES) und bei 4 μ g/L (ICP-MS). Als Eluent diente eine Lösung aus entionisiertem Wasser mit einer Carbonatkonzentration von 8 mmol/L NaHCO₃ und 8 mmol/L Na₂CO₃. Der Fluss betrug 1 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 0,5 mL (ICP-AES) und 25 μ L (ICP-MS). Die Proben wurden jeweils mit frisch hergestellten Standardlösungen aus Kaliumiodid, Kaliumiodat und der jeweiligen Kalibrierstammlösung des iodierten Röntgenkontrastmittels Iomeprol kalibriert. Das Iomeprol wurde gleichzeitig mit dem Iodat eluiert. Die Konzentration des Iomeprols war jedoch aus den HPLC/DAD/ FLD Messungen bekannt.

Größenausschlusschromatographie

Die SEC mit einer online UV- und DOC-Detektion wurde analog zu früher beschriebenen Methoden [64] mit einer TSK HW 40S Gelsäule (Toyopearl) ($l = 25$ cm und $\varnothing = 2$ cm) durchgeführt. Das Säulenmaterial, ein Harz, besteht aus einem hydrophilen Copolymerisat von Ethylenglykol und Methacrylsäureester. Als Eluent diente ein 28 mmol/L Phosphatpuffer ($\rho(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,5$

g/L und $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2,5 \text{ g/L}$) mit einem pH-Wert von 6,6. Der Fluss betrug 1 mL/min und das reale Injektionsvolumen war 2 mL. Den 0,45 μm filtrierten Proben wurde vor der Messung eine konzentrierte Pufferlösung zugegeben, so dass die resultierende Phosphatkonzentration der des Eluenten entsprach.

Als DOC-Detektor diente ein zylindrischer Dünnschichtreaktor mit einem rotierenden inneren Zylinder und einem Quecksilberniederdruckstrahler in der Mitte. Das in der Probe enthaltene Carbonat wurde durch eine kontinuierliche Ansäuerung im oberen Bereich des Reaktors als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Im unteren Bereich des Reaktors wurden die gelösten organischen Verbindungen durch die UV-Strahlung zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Das durch die jeweiligen Vorgänge erzeugte Kohlenstoffdioxid wurde getrennt mit Hilfe eines nicht dispersiven IR-Detektors quantifiziert [63].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Aktinometrie

4.1.1 UV-Sonnenlichtsimulator

Die eingestrahelte Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators (P_p I, P_p II und P_p III) und der Vergleich mit der gemessenen solaren Strahlung in Lauder (Neuseeland 1), in Neuherberg (Deutschland 2) [38], in Südostengland (3) [226] sowie der gemittelten solaren Strahlung, die für Mitteleuropa mit Hilfe eines Atmosphärentransfermodells berechnet wurde [37], sind in der Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Eingestrahelte Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators und der Verhältnisfaktor der Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators zur solaren Photonenstromdichte an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Jahreszeiten.

P _p in Einstein/(m ² s) UV-Sonnenlichtsimulator UV-B; UV	Verhältnisfaktor (P _{p, UV-Sonnenlichtsimulator} /P _{p, solare Strahlung})						
	UV-B			Mitteleuropa UV-B; UV			
	1	2	3	März	Juni	September	Dezember
1,26·10 ⁻⁵ ; 2,45·10 ⁻⁴ (I)	1,9	1,6	2,1	11,7; 4,0	4,3; 2,3	7,6; 3,6	114; 18,7
6,94·10 ⁻⁶ ; 1,35·10 ⁻⁴ (II)	1,1	0,9	1,2	6,4; 2,2	2,4; 1,3	4,2; 2,0	62,8; 10,3
3,74·10 ⁻⁶ ; 7,29·10 ⁻⁵ (III)	0,6	0,5	0,6	3,5; 1,2	1,3; 0,7	2,3; 1,1	33,9; 5,6

4.1.2 Pilotanlage

Der in den Photoreaktor einfallende Photonenstrom, welcher mit Hilfe des Aktinometers Kaliumferrioxalat ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$) bestimmt wurde, betrug $6,9 \mu\text{Einstein/s} \pm 0,15 \mu\text{Einstein/s}$. Die eingestrahelte Leistung des Quecksilberniederdruckstrahlers lag somit bei $3,29 \text{ W} \pm 0,07 \text{ W}$.

4.2 Photochemie mit simulierter solarer UV-Strahlung

Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid, deren Eigenschaften und Strukturformeln im Anhang (Tabelle 9.4, Tabelle 9.5, Tabelle 9.6, Tabelle 9.7 und Abbildung 9.3) gegeben sind, konnten mit Hilfe der simulierten solaren UV-Strahlung photochemisch abgebaut werden. Der photochemische Abbau der Xenobiotika verlief mono-exponentiell. Als ein Beispiel für die Konzentrationsabnahme der Xenobiotika während der simulierten solaren UV-Bestrahlung ist der photochemische Abbau des Iomeprols in der Abbildung 4.1 gegeben. Bei der jeweiligen exponentiellen Regressionsanalyse wurde der Konzentrationsverlauf der Substanz in der Anfangsphase ($\rho_t/\rho_0 > 0,7$, siehe Kapitel 2.1.4) des photochemischen Abbaus zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeitskonstante k verwendet. In dieser Phase sollte die Bildung der Abbauprodukte, die Veränderungen

der Bildungsrate und der Lebensdauer der reaktiven Spezies noch vernachlässigbar klein sein. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, wichen im weiteren Verlauf der Experimente die gemessenen Xenobiotikakonzentration von den aus der exponentiellen Regressionsanalyse bestimmten Werte ab. Im Falle der untersuchten Xenobiotika wurde der Abbau bei längeren Bestrahlungszeiten langsamer, als er mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung berechnet wurde. Die Ursache dafür lag in den abweichenden photochemischen, optischen und reaktiven Eigenschaften der Abbauprodukte gegenüber denen der Xenobiotika. Die Abbauprodukte wurden möglicherweise leichter abgebaut als die Ausgangssubstanz. Möglicherweise nahm im Verlauf der Bestrahlung die Konzentration der reaktiven Spezies und die Photonenstromdichte, die den Xenobiotika zur Verfügung standen, aufgrund der Reaktion und der Absorption durch die Nebenprodukte ab.

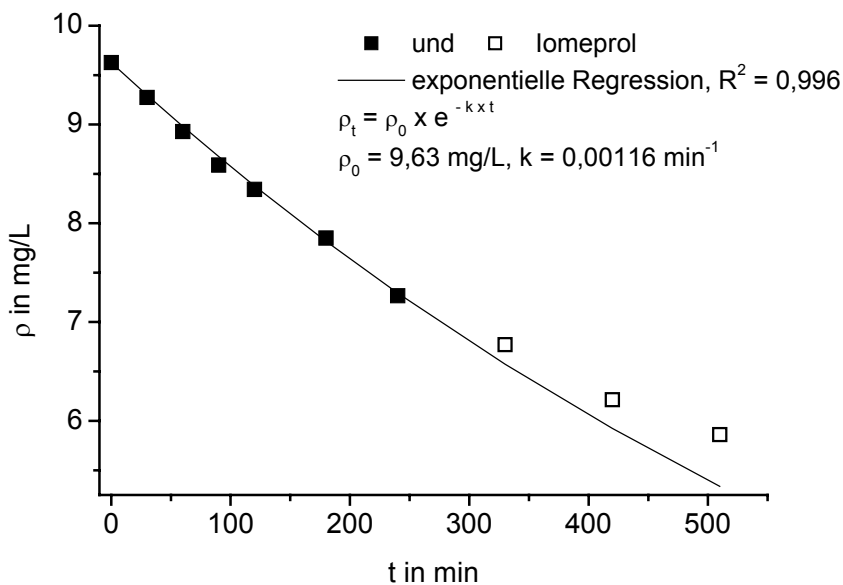


Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf der Iomeprolkonzentration während der simulierten solaren UV-Bestrahlung und die exponentielle Regressionsanalyse der Konzentrationswerte in der Anfangsphase mit $\rho_t/\rho_0 > 0,7$ (P_p II; pH = 6,5).

Die Ausgangskonzentration der Xenobiotika hatte einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeitskonstante. Ein Vergleich der photochemischen Abbaukonstanten der Xenobiotika (Abbildung 4.2) mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung zeigte, dass die beiden RKM (Iomeprol siehe Abbildung 4.2 und Iopromid siehe Tabelle 4.2) trotz niedrigerer Photonenstromdichte P_p II als bei den Versuchen mit der Clofibrinsäure und dem Carbamazepin P_p I (Tabelle 4.1) schneller und somit besser abgebaut wurden als die Clofibrinsäure und das Carbamazepin (Abbildung 4.2). Das Iomeprol und das Iopromid absorbieren die simulierte solare UV-Strahlung (Abbildung 3.1) etwas besser als die Clofibrinsäure und wurden auch etwas schneller abgebaut als die Clofibrinsäure. Das Carbamazepin absorbiert zwar am besten die eingestrahlte simulierte solare UV-Strahlung wurde jedoch am schlechtesten photochemisch abgebaut. Ein Grund könnte eine weitere bevorzugte Desaktivierungsmöglichkeit der angeregten Carbamazepinmoleküle sein. Des Weiteren neigte möglicherweise das Carbamazepin, das die hydrophobste Verbindung der ausgewählten Xenobiotika war (Tabelle 9.4 und Tabelle 9.5), zur Polymerisierung und wurde aufgrund dieser Stabilisierung am schlechtesten abgebaut.

Die ermittelten Werte der Abbaukonstanten waren für höhere Ausgangskonzentrationen an Xenobiotika niedriger als bei niedrigen Ausgangskonzentrationen. Diese Tendenz war beim Carbamazepin am stärksten ausgeprägt. Das kann an der im Vergleich zu den anderen Xenobiotika höheren Absorption des Carbamazepins bei $\lambda > 290 \text{ nm}$ (Abbildung 3.1) liegen. Die Kehrwerte der Abbaukonstanten zeigten keine lineare Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration. Eine lineare Proportionalität dieser Werte würde bedeuten, dass immer die gleiche Stoffmenge pro Zeit unabhängig von der Ausgangskonzentration umgesetzt werden würde. Bei einer linearen Abhängigkeit läge eine Kinetik pseudo-nullter Ordnung vor.

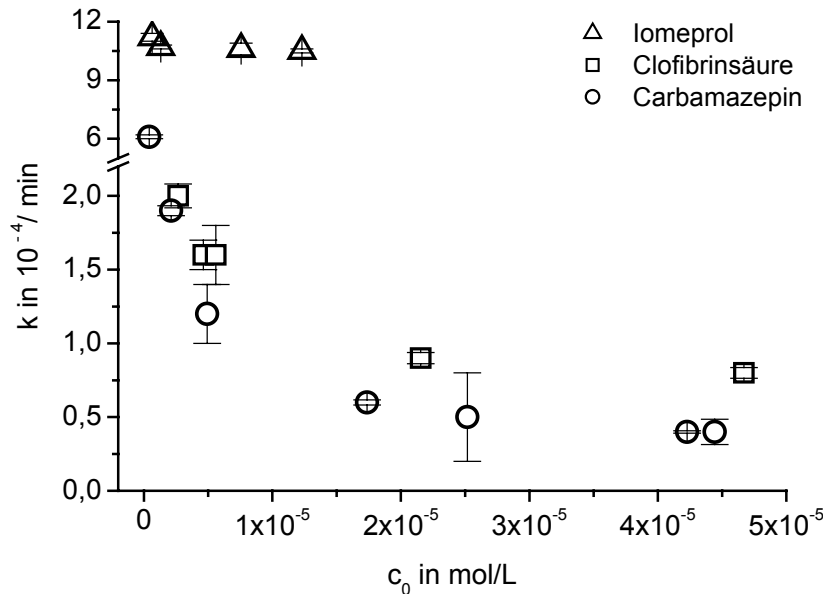


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der photochemischen Abbaukonstante k von der Ausgangskonzentration c_0 . Fehlerbalken sind die Standardabweichung von k und c_0 , die über die exponentielle Regression der zeitlichen Konzentrationsabnahme der Xenobiotika bestimmt wurde (Carbamazepin und Clofibrinsäure bei P_p I; Iomeprol bei P_p II; $\text{pH} = 6,5$).

Bei einer Ausgangskonzentration des Carbamazepins von $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ wurde eine Abbaukonstante von $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/min}$ erhalten und bei $c_0(\text{Carbamazepin}) = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ lag k nur noch bei $4 \cdot 10^{-5} \text{ 1/min}$. Um zu überprüfen ob die Konzentrationsabhängigkeit der Abbaukonstanten durch die verringerte Transmission der höher konzentrierten Proben herrührte, wurden für die höheren Ausgangskonzentrationen des Carbamazepins Abbaukonstanten berechnet (Abbildung 4.3). Die experimentell bestimmte Abbaukonstante der niedrigsten Carbamazepinkonzentration, deren Transmission bei einer Schichtdicke von 1,7 cm im Bereich von $290 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ zwischen 0,98 bis 1 lag, wurde zur Berechnung der k -Werte für die höheren Konzentrationen verwendet. Die Berechnung dieser k -Werte erfolgte unter Berücksichtigung der Eigenabsorption bzw. unter der Korrektur des inneren Strahlungsfiltreffektes (Kapitel 2.2.3). Die berechneten Werte zeigten ebenso eine Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration, doch lagen diese viel höher als die experimentell gemessenen. Der experimentell bestimmte photochemische Abbau des Carbamazepins bei höheren Ausgangskonzentrationen war langsamer als der berechnete, da möglicherweise zusätzliche Desaktivierungsschritte angeregter Carbamazepinmoleküle z. B. durch Energieübertragung auf andere Carba-

mazepinmoleküle (Kapitel 2.1.2) stattfanden sowie möglicherweise eine Stabilisierung über eine Polymerisierung auftrat.

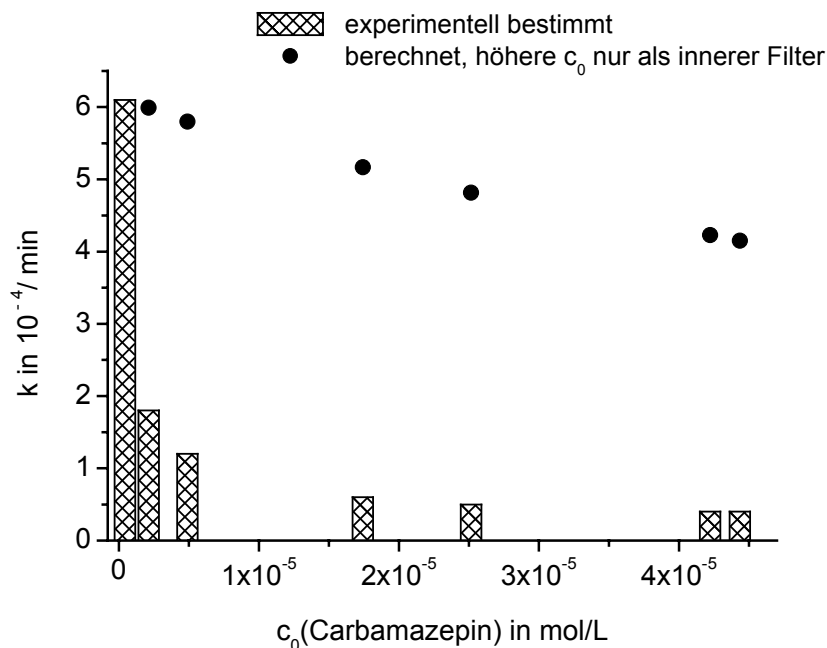


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der experimentell bestimmten photochemischen Abbaukonstanten des Carbamazepins von der Ausgangskonzentration und der berechneten Abbaukonstanten unter Berücksichtigung des inneren Strahlungseffektes für höhere c_0 (Carbamazepin).

4.2.1 Einfluss gelöster organischer Materie

Fällt solare UV-Strahlung auf huminstoff- bzw. DOM-haltige Wässer, werden reaktive Spezies gebildet oder DOM reagiert mit vorhandenen reaktiven Spezies und löscht angeregte Zustände. Als Strahlungsfiler bewirken sie, dass weniger Photonen den anderen Wasserinhaltsstoffen für photochemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Die Anwesenheit von DOM kann photochemische Abbauprozesse anthropogener Substanzen sowohl beschleunigen als auch verlangsamen (Kapitel 2.2.3). In der Gegenwart von Huminsäuren nahm der photochemische Abbau des Antibiotikums 4-Quinolon ab [74]. DOM selbst hatte auf den photochemischen Abbau des Pestizids Atrazin mit Hilfe von Hg-Niederdruckstrahler aufgrund des inneren Filtereffektes eine verlangsamende [71] jedoch auf den Abbau des Herbizids Dichlorprop mittels simulierter solarer UV-Strahlung durch die Bildung reaktiver Spezies eine beschleunigende Wirkung [36].

Um den Einfluss auf den solarinduzierten Abbau der Xenobiotika unter simulierten Verhältnissen natürlicher Oberflächenwässer zu untersuchen, wurde der photochemischen Abbau des Carbamazepins (Abbildung 4.4) und des Iomeprols (Abbildung 4.5) unter Zugabe von Hohlochseewasser untersucht. Die charakteristischen Daten des DOM-haltigen Hohlochseewassers HO19 sind in der Tabelle 9.8 im Anhang gegeben.

Der Abbau des Carbamazepins in Anwesenheit von DOM war gegenüber einer reinen Carbamazepinlösung (Abbildung 4.4) beschleunigt. In diesem Fall überwog offensichtlich die Bildung reaktiver Spezies wie z. B. e_{aq}^- , 1O_2 , $O_2^{\bullet-}$ oder H_2O_2 gegenüber dem Filtereffekt der DOM (Kapitel

2.2.3) und der eventuellen Beeinträchtigung der Photolyse des Carbamazepins durch DOM als Quencher oder Scavenger. In der Abbildung 4.4 sind die zu erwartenden Abbaukonstanten des Carbamazepins in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Hohlhohseewasser bei einem reinen inneren Filtereffekt der DOM angegeben. Aus der Differenz der gemessenen Abbaukonstante und der berechneten falls DOM nur als Strahlungsfiter (Gleichung 2.11) wirkt, wurde der durch DOM induzierte Abbau ermittelt. Er lag bei einer Zugabe von HO19 mit $\rho_0(\text{DOC}) = 19 \text{ mg/L}$ bei 96 %. Eine nahezu lineare Zunahme der photochemischen Abbaugeschwindigkeit des Carbamazepins war bei der Zugabe niedrigerer DOM-Konzentrationen mit bis zu $\rho_0(\text{DOC}) = 7 \text{ mg/L}$ zu verzeichnen. Bei der Zugabe höherer DOC-Konzentrationen $\rho_0(\text{DOC})$ von 12 bis 19 mg/L blieb die photochemische Abbaugeschwindigkeitskonstante des Carbamazepins nahezu konstant. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Photonenstromdichte, die von DOM absorbiert wurde, nicht proportional zur DOC-Konzentration war, sondern bei hohen Konzentrationen eine Sättigung erreichte. Das lässt vermuten, dass bei hohen DOM-Konzentrationen die gebildeten reaktiven Spezies verstärkt mit DOM selbst reagieren. Die Konkurrenzreaktionen der DOM zum photochemischen Abbau von Carbamazepin gewannen mit zunehmender DOC-Konzentration an Bedeutung.

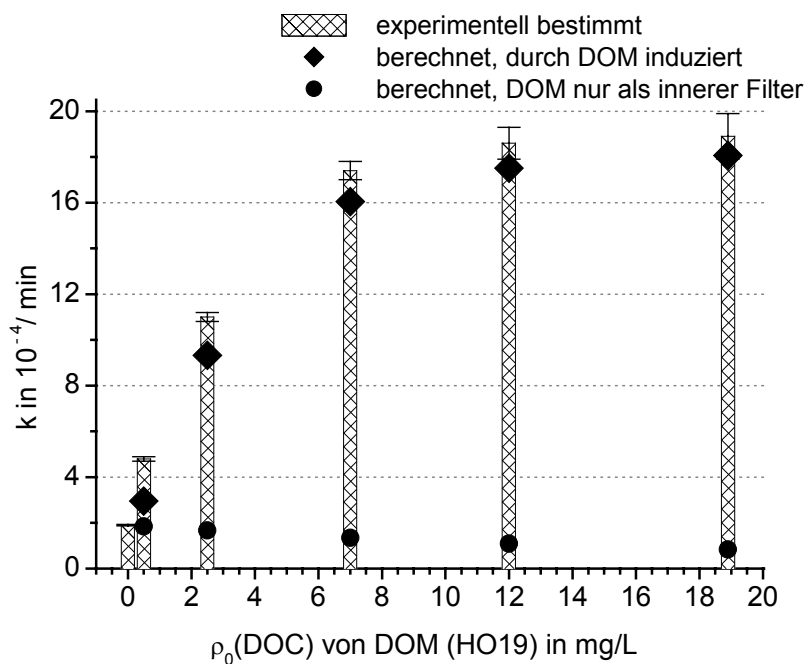


Abbildung 4.4: Einfluss der Zugabe verschiedener DOM-Konzentration auf die photochemische Abbaugeschwindigkeitskonstante des Carbamazepins ($\rho_0 = 0,5 \text{ mg/L}$), sowie die berechnete Geschwindigkeitskonstante des Abbaus unter Berücksichtigung des inneren Strahlungsfitereffektes der DOM und die Differenz aus beiden als induzierter Abbau. (Fehlerbalken: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k-Werte; pH = 6,5; P_p I).

Der Abbau von Iomeprol in Anwesenheit von DOM war gegenüber einer Iomeprollösung ohne zugesetzte photochemisch aktive Substanz verringert (Abbildung 4.5). In diesem Fall überwog der Filtereffekt oder die Beeinträchtigung als Scavenger und Quencher die Bildung reaktiver Spezies und somit dominierte die Hemmung der Photolyse des Iomeprols durch DOM. Die experimentell ermittelte Abnahme der Abbaukonstanten war jedoch etwas größer als die theoretisch berechneten

Werte für eine reine konkurrierende Strahlungsabsorption (innerer Filtereffekt) durch DOM. DOM würde hier nicht nur als Strahlungsfiter sondern auch als Scavenger reaktiver Spezies bzw. Quencher angeregter Zustände wirken. DOM könnte molekulare Wechselwirkungen wie z. B. eine Sorption mit Iomeprol eingehen und somit den photochemischen Abbau des Iomeprols durch eine Stabilisierung verlangsamen.

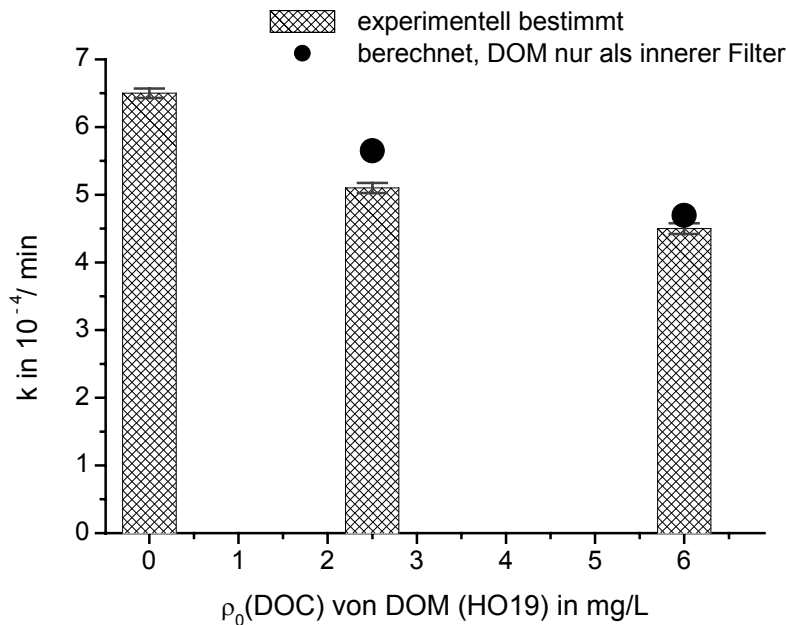


Abbildung 4.5: Einfluss der Konzentration der DOM auf die photochemische Abbaugeschwindigkeitskonstante von Iomeprol ($\rho_0 = 5 \text{ mg/L}$) und die berechnete Geschwindigkeitskonstante des Abbaus unter Berücksichtigung des inneren Strahlungsfitereffektes der DOM. (Fehlerbalken: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k -Werte; $\text{pH} = 6,5$; P_p II).

Carbamazepin und Iomeprol wurden auch in Gegenwart von DOM aus dem Hohlohseewasser photochemisch abgebaut. Die verwendeten Xenobiotika haben verschiedene chemische Strukturen und Eigenschaften sowie unterschiedliche Absorptionsspektren. Der photochemische Abbau des hydrophileren Xenobiotikums Iomeprol wurde durch das Hohlohseewasser verlangsamt. Die photochemische Abbaugeschwindigkeit des Carbamazepins, das hydrophober als das Iomeprol ist, wurde bei der Zugabe des DOM-haltigen Hohlohseewassers erhöht. In der Literatur wird angegeben, dass durch die Zugabe der kommerziellen Aldrich HA ($\rho_0(\text{DOC}) = 5 \text{ mg/L}$) der photochemische Abbau der hydrophileren Clofibrinsäure verbessert [227] und der des hydrophoberen Carbamazepins (pH -Wert von 5,5 und $c_0 = 0,008 \text{ mmol/L}$) etwas verschlechtert [33] wird. Es ist bekannt, dass die natürlichen HS einen geringeren aromatischen Anteil als die kommerziellen besitzen. Diese erhöhte Aromatizität wurde über ^{13}C -NMR [228] sowie indirekt über das C/N Verhältnis elementaranalytischer Daten bestimmt [229]. Beim Hohlohseewasser sind die aliphatischen Strukturen weniger ausgeprägt, dafür treten mehr Ether- und Methoxystrukturen auf als bei der Aldrich HA. Die Aldrich HA hat ein hydrophoberen Charakter als das Hohlohseewasser [151]. Eine tendenzielle Aussage zum Einfluss der DOM auf den photochemischen Abbau der Xenobiotika aufgrund der hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften der DOM und der Xenobiotika wäre interessant. Die Adsorption der Xenobiotika an DOM könnte dabei eine Rolle spielen, da der photochemische Ab-

bau hydrophober Xenobiotika durch hydrophobe DOM verschlechtert und durch „hydrophilere“ DOM verbessert wird. Es müssten aber noch mehr systematische Untersuchungen gemacht werden, um das Wirkprinzip sicher zu erkennen. Eine generelle Aussage aufgrund der optischen Eigenschaften der Xenobiotika war nicht möglich.

4.2.2 Einfluss gleichzeitig vorhandener Xenobiotika

Um die natürlichen komplexen Verhältnisse in den Flüssen und Seen zu simulieren, wurde der photochemische Abbau der Clofibrinsäure, des Carbamazepins, des Iomeprols und des Iopromids bei gleichzeitiger Anwesenheit der anderen Arzneimittel und Diagnostika untersucht. Dabei wurden jeweils nur Substanzpaarungen gewählt, die bei identischen P_p messbar abgebaut wurden.

Die Abbaukonstanten des Carbamazepins waren in Gegenwart einer 2,2× und 11× höheren Ausgangskonzentration an Clofibrinsäure bis zu 42 % und 89 % niedriger als ohne Clofibrinsäure. Die Abbaukonstanten der Clofibrinsäure hingegen wurden in Anwesenheit des Carbamazepins mit einer 0,09- und 0,2-fachen Ausgangskonzentration der Clofibrinsäure um 56 % und 67 % verringert (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Gemessene Abbaukonstanten des photochemischen Abbaus des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Iopromids in Anwesenheit anderer Xenobiotika und die berechneten unter Berücksichtigung einer konkurrierenden Absorption. Fehler: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k-Werte (P_p I bei Carbamazepin und/oder Clofibrinsäure; P_p II bei Iomeprol und/oder Iopromid; pH = 6,5).

	k in $10^{-4}/\text{min}$		
	mit Clofibrinsäure		
Carbamazepin $c_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	—	$c_0 = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$c_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
experimentell bestimmt	$1,9 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,03$
berechnet Clofibrinsäure als Innerfilter		1,89	1,89
	mit Carbamazepin		
Clofibrinsäure $c_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	—	$c_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$c_0 = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
experimentell bestimmt	$0,9 \pm 0,04$	$0,4 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,01$
berechnet Carbamazepin als Innerfilter		0,898	0,897
	mit Iopromid		
Iomeprol $c_0 = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	—	$c_0 = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	
experimentell bestimmt	$5 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	
berechnet Iopromid als Innerfilter		4,95	
	mit Iomeprol		
Iopromid $c_0 = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	—	$c_0 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$c_0 = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
experimentell bestimmt	$5,8 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,07$	$5,7 \pm 0,02$
berechnet Iomeprol als Innerfilter		5,79	5,76

Die experimentell ermittelten Abbaukonstanten der Clofibrinsäure und des Carbamazepins in Anwesenheit der jeweiligen anderen Substanz waren wesentlich kleiner als die theoretisch berechneten Abbaukonstanten. Bei der theoretischen Berechnung der Abbaukonstanten wurde jeweils eine konkurrierende Absorption berücksichtigt. Bei der Berechnung des inneren Filtereffekts war der Ein-

fluss des Carbamazepins aufgrund seiner höheren Absorption der simulierten solaren UV-Strahlung auf den photochemischen Abbau der Clofibrinsäure stärker ausgeprägt. Eine weitere Ursache für den wesentlich schlechteren Abbau der Xenobiotikagemische wäre ein zusätzliches Abfangen reaktiver Spezies durch das jeweilige Konkurrenzxenobiotikum und/oder eine Stabilisierung durch molekulare Wechselwirkungen der Xenobiotika untereinander. Die Anwesenheit des Carbamazepins hemmte den photochemischen Abbau der Clofibrinsäure jedoch stärker als die Clofibrinsäure den photochemischen Abbau des Carbamazepins. Diese Ergebnisse passen sehr gut zum photochemischen Abbau des reinen Carbamazepins und bestätigen die Annahme, dass beim Carbamazepin möglicherweise bevorzugt andere Desaktivierungsschritte angeregter Moleküle stattfinden oder eine Stabilisierung über eine Polymerisierung auftritt.

Die Abbaukonstante des Iopromids in Anwesenheit einer 0,15-fachen und gleichen Ausgangskonzentration an Iomeprol entspricht nahezu der Abbaukonstante bei alleiniger Bestrahlung. Die experimentell bestimmten Abbaukonstanten des Iopromids in Gegenwart des Iomeprols waren fast identisch mit den theoretisch berechneten. Das zugesetzte Iomeprol wurde bei der Berechnung als reiner Strahlungsfiter beruhend auf der konkurrierenden Absorption berücksichtigt. Die Anwesenheit des Iomeprols schien auf den Abbau des Iopromids nur die hemmende Wirkung der konkurrierenden Absorption zu haben. Die Abbaukonstante des Iomeprols war in der Gegenwart der nahezu gleichen Ausgangskonzentration des Iopromids um 6 % niedriger als bei alleiniger Bestrahlung. Die Abbaukonstante des Iopromids hingegen nahm nur um 1,7 % ab. Die experimentell bestimmte Abbaukonstante des Iomeprols war in Anwesenheit des Iopromids kleiner als die theoretisch berechnete, welche nur die konkurrierende Absorption berücksichtigt. Die Anwesenheit des Iopromids scheint auf den Abbau des Iomeprols zusätzlich zum inneren Filtereffekt noch einen hemmenden Einfluss zu haben.

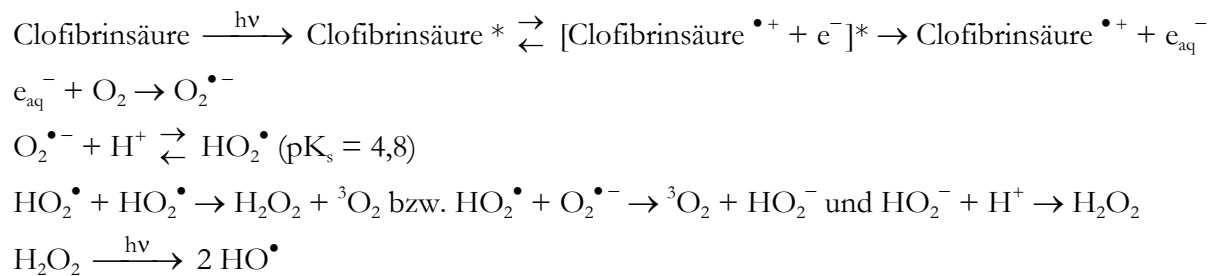
Die gleichzeitige Anwesenheit beider iodierter Röntgenkontrastmittel hatte bis auf einen geringen zusätzlichen Einfluss des Iopromids zum inneren Filtereffekt kaum eine hemmende Wirkung auf den photochemischen Abbau. Ein Grund hierfür wäre, dass ein ähnliches photochemisches Abbauverhalten aufgrund der chemisch ähnlichen Struktur und des nahezu gleichen Absorptionsspektrums vorliegt. Die bei der Bestrahlung eines RKM (Iopromid) angeregten Moleküle oder gebildeten reaktiven Spezies könnten entweder zu einem photochemischen Abbau des selbigen (Iopromid) oder des anderen RKM (Iomeprol) z. B. durch eine Energieübertragung vom angeregten Molekül oder über reaktive Spezies führen. Unter der Annahme, dass Iopromid und Iomeprol nahezu die gleiche photochemische Reaktivität aufweisen, wären die photochemischen Abbaukonstanten in Anwesenheit oder Abwesenheit des anderen gleich. Es wurden dennoch leicht unterschiedliche Abbaukonstanten gemessen, da einem RKM in der Anwesenheit des anderen nicht mehr die gleiche Photonenstromdichte zur Verfügung steht. Eine geringe Abnahme der Abbaukonstante des Iomeprols wurde auch bei der Erhöhung seiner Ausgangskonzentration gefunden (Abbildung 4.2). Dies bestätigt den Einfluss der verringerten Photonenstromdichte bzw. des inneren Filtereffekts auf den photochemischen Abbau eines einzelnen Röntgenkontrastmittelmoleküls in Gegenwart weiterer.

4.2.3 Abbauprodukte und Abbauverhalten

Clofibrinsäure

Zur Bestimmung der Abbauprodukte wurde die Clofibrinsäure mit einer Ausgangskonzentration von ca. 200 mg/L mehrmals bis zu 120 Stunden im UV-Sonnenlichtsimulator bestrahlt (Abbildung

4.6). Der photochemische Abbau der Clofibrinsäure (2-(4-Chlorphenoxy)-isobuttersäure) führte zu zahlreichen Nebenprodukten. Während des photochemischen Abbaus wurden 4-Chlorphenol, Phenol, Isobuttersäure, 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure, 2- oder 3-Hydroxyisobuttersäure, 4-Chlorhydroxyphenol (4-Chlorbrenzcatechin) und in sehr geringen Mengen Hydrochinon sowie *p*-Benzochinon gebildet. Bis auf die 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure, das 4-Chlorbrenzcatechin und die 2- bzw. 3-Hydroxyisobuttersäure waren für die weiteren Nebenprodukte Standardsubstanzen zur Identifizierung und Quantifizierung vorhanden. Zu den quantifizierten Hauptabbauprodukten zählten das 4-Chlorphenol und die Isobuttersäure. Die identifizierten Abbauprodukte der Clofibrinsäure kamen teilweise durch den photochemischen Abbau des Zwischenprodukts 4-Chlorphenol. Die in der Literatur angegebenen photochemischen Abbauprodukte des 4-Chlorphenols sind 4-Chlorbrenzcatechin, Hydrochinon, *p*-Benzochinon sowie in geringen Konzentrationen Phenol und den hier nicht nachgewiesenen bicyclischen Verbindungen wie 2,5,4'-Trihydroxybiphenyl, 4-Hydroxyphenylbenzochinon, 5-Chlor-2,4'-Dihydroxybiphenyl und in geringen Konzentrationen 4,4'-Dihydroxybiphenyl [230]. Die photochemischen Abbauprodukte der Clofibrinsäure entsprachen bis auf das Phenol den photokatalytischen Abbauprodukten (Kapitel 4.4.3). Die photochemischen Abbauprodukte, die jedoch viel langsamer gebildet wurden, entstanden über die nahezu gleichen reaktiven Spezies (e_{aq}^- , $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , H_2O_2 und HO^{\bullet}) [231] und somit auch entsprechenden Abbauewege, die am photokatalytischen Abbau beteiligt waren (Kapitel 4.2.3 in der Abbildung 4.25 und Abbildung 4.28).



Bei einer Bestrahlungsdauer von ca. 120 Stunden wurden 24 % der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,934$ mmol/L) eliminiert (Abbildung 4.6), währenddessen Abbauprodukte wie Isobuttersäure mit 0,182 mmol/L, 4-Chlorphenol mit 0,077 mmol/L, Phenol mit 4,6 $\mu\text{mol/L}$ und Hydrochinon mit 0,27 $\mu\text{mol/L}$ gebildet wurden. Das *p*-Benzochinon konnte aufgrund seiner geringen Konzentration nicht quantifiziert werden. Schon nach einer Bestrahlungszeit von 24 h wurde eine Abnahme der DOC-Konzentration beobachtet (Abbildung 4.6). Das bedeutet, dass schon in diesem Zeitraum ein Abbau zu den anorganischen Endprodukten (Mineralisation) stattfand oder die gebildeten flüchtigen Abbauprodukte entwichen. Der Vergleich zwischen der DOC-Gesamtkonzentration und der Summe der DOC-Konzentration der Einzelverbindungen über den gesamten Bestrahlungszeitraum zeigt, dass zu den erwähnten Abbauprodukten mit sehr niedrigen Konzentrationen wie das Hydrochinon, das teilweise an der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,5 $\mu\text{g/L}$ lag, und das nicht quantifizierte *p*-Benzochinon noch weitere Abbauprodukte gebildet wurden.

Während des photochemischen Abbaus der Clofibrinsäure nahm die AOX-Konzentration ab. Die AOX Werte lagen vor allem bei Bestrahlungsanfang etwas höher als die Summe aus der Konzentration der Clofibrinsäure und deren Abbauprodukt 4-Chlorphenol (Abbildung 4.7). Dies deutete auf weitere chlorierte Abbauprodukte, aber mit wesentlich geringeren Konzentrationen hin. Sie nehmen mit zunehmender Bestrahlungsdauer ab. Ein weiterer Beweis, dass nicht alle chlorierten

Verbindungen quantifiziert wurden, zeigt die Chlorbilanz in Abbildung 4.7. Hierzu wurde die Summe aus den gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentrationen gebildet. Die Ausgangschlorkonzentration der eingesetzten Clofibrinsäure konnte während der Bestrahlung bis zu 98,7 % quantifiziert werden.

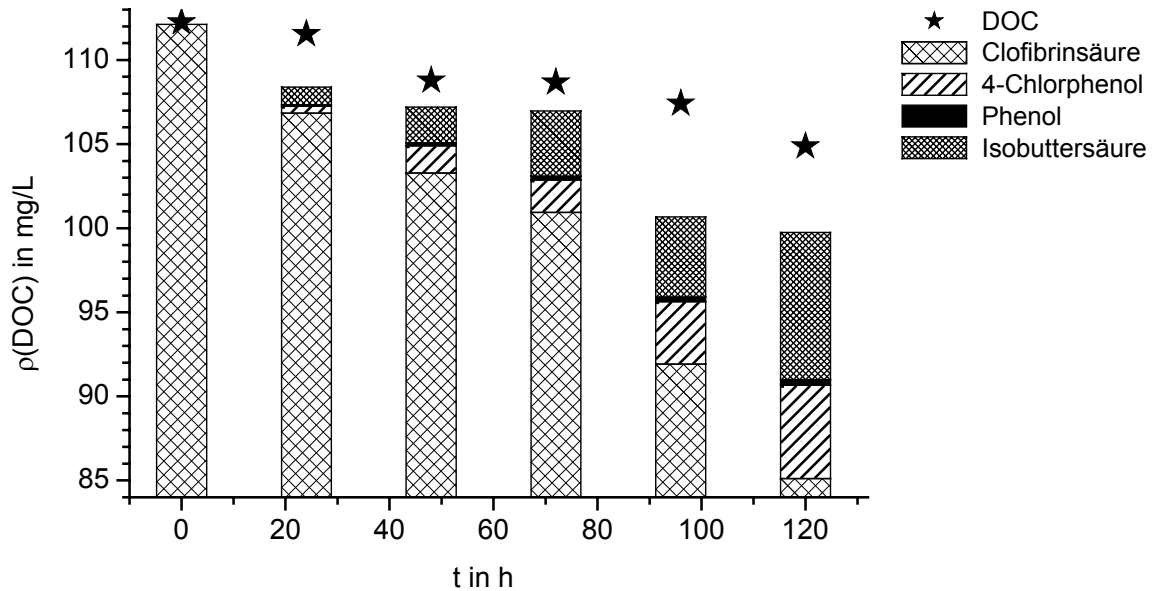


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der gemessenen DOC-Konzentration und der Konzentration der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 200,5$ mg/L), des 4-Chlorphenols, des Phenols und der Isobuttersäure angegeben als $\rho(\text{DOC})$ während der Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator ($\text{pH} = 3,4$; P_p III).

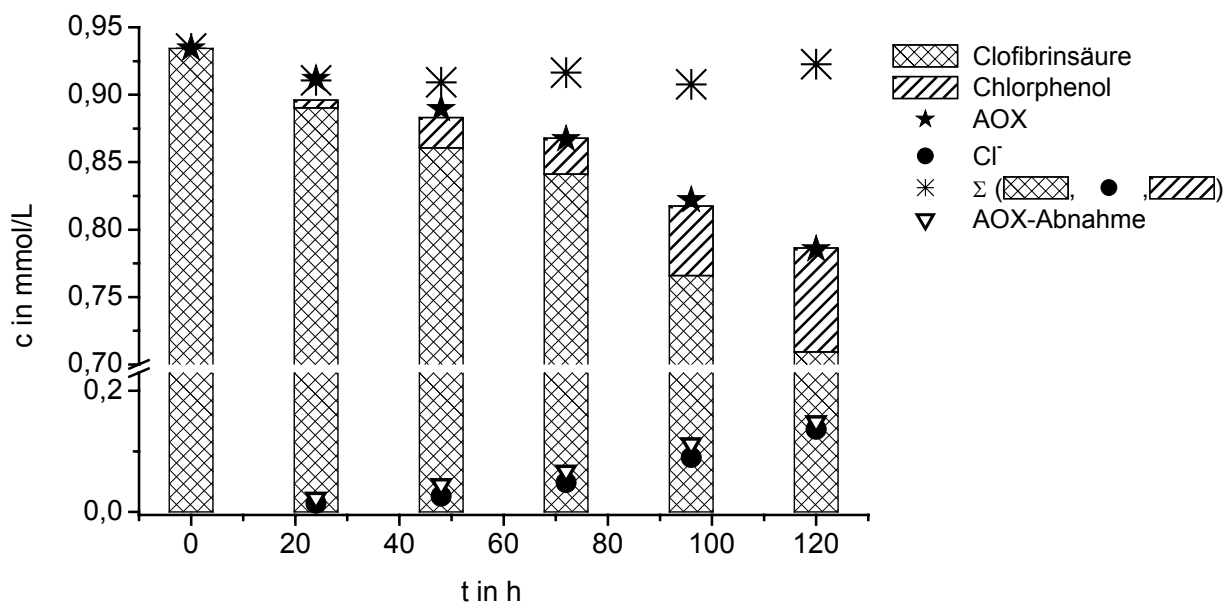


Abbildung 4.7: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration, der Clofibrinsäure- ($c_0 = 0,934$ mmol/L), der 4-Chlorphenol-, der Chloridkonzentration und der AOX-Abnahme sowie der Chlorbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentration während der Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator ($\text{pH} = 3,4$; P_p III).

Die molare Zunahme der Chloridkonzentration lag meistens etwas niedriger als die molare AOX-Konzentrationsabnahme (Abbildung 4.7). Die Ursache des nahezu konstanten Unterschieds lag möglicherweise in einem systematischen Fehler bedingt durch die unterschiedlichen Analysemethoden und den teilweise sehr hohen Verdünnungen (1:1000) bei den AOX-Messungen. Ein weiterer Grund ist in einem Verlust an flüchtigen chlorierten Verbindungen während der Bestrahlung zu sehen. Letzteres wäre aufgrund der nahezu konstanten und nicht zunehmenden Differenz eher unwahrscheinlich.

Mittels der LC/MS/MS wurden Analysen durchgeführt, um weitere Nebenprodukte zu detektieren und identifizieren. Neben den Massenzahlen m/z der $[M-H]^-$ -Ionen der schon bereits quantifizierten Nebenprodukte (Chlorphenol $m/z = 127/129$; Phenol $m/z = 93$; Hydrochinon $m/z = 109$ und Isobuttersäure $m/z = 87$) wurden weitere nachgewiesen. Den einzelnen Ionen wurde mit Hilfe ihrer Fragmentierungsmuster Strukturen zugewiesen. So wurden der Massenzahl $m/z = 103$ die 2- oder 3-Hydroxyisobuttersäure und $m/z = 195$ die 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure zugeordnet. Ionenpaare mit einer m/z Differenz von 2 und einem Intensitätsverhältnis von 3:1, das dem Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ entsprach, gehörten zu den chlorierten Verbindungen. Dem Ionenpaar $m/z = 143/145$ wurde das 4-Chlorhydroxyphenol (4-Chlorbrenzcatechin) zugewiesen. Weiteren nachgewiesenen Ionenpaaren chlorierter Verbindungen (179/181; 187/189 und 203/205) wurden keine eindeutigen Strukturen zugeordnet. Für die Ionenpaare $m/z = 187/189$ und $m/z = 203/205$, welches nur ein Sauerstoffatom mehr enthielt, wurden eine mögliche molare Masse von 188,6 g/mol bzw. 204,6 g/mol sowie eine mögliche Summenformel von $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_3$ und $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}$ (bicyclische Struktur) bzw. $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_4$ und $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}$ angenommen. Die Fragmentierungsmuster der Mutterionenpaare 179/(181) (Anhang Abbildung 9.4) und 203/(205) (Anhang Abbildung 9.5) zeigten einen hohen prozentualen Anteil des Fragmentions $m/z = 143/(145)$. Das Fragmentierungsmuster des Mutterions 203/(205) (Anhang Abbildung 9.5) entsprach dem Fragmentierungsmuster des Ions $m/z = 143$ (Anhang Abbildung 9.6), das dem 4-Chlorbrenzcatechin zugewiesen wurde. Eine bicyclische Struktur des Ions $m/z = 203/205$ hätte nicht dieses Fragmentierungsmuster und konnte daher ausgeschlossen werden.

Iomeprol

Der photochemische Abbau des Iomeprols führte zu zahlreichen Nebenprodukten, die in den Flüssigkeitschromatogrammen bei niedrigeren Retentionszeiten (R_t) als das Iomeprols zu sehen waren (s. h. Anhang Abbildung 9.7). Die jeweiligen Zwischen- bzw. Abbauprodukte konnten jedoch aufgrund fehlender Standardsubstanzen und Bibliotheksdaten nicht identifiziert werden. Die UV-Absorptionsspektren des Iomeprols und der Abbauprodukte bei den niedrigeren R_t waren sehr unterschiedlich (s. h. Anhang Abbildung 9.8). Zur Bestimmung des Abbauverhalten wurde das Iomeprol bei einer Ausgangskonzentration von ca. 10 mg/L mehrmals bis zu 35 Stunden im UV-Sonnenlichtsimulator bestrahlt (Abbildung 4.8). Die DOC-Konzentration wurde innerhalb einer Bestrahlungsdauer von 30 h um 13 % reduziert. Nach einer Bestrahlungszeit von 30 h wurde eine Iomeprolkonzentration von 0,0072 mmol/L gemessen. Da das Iomeprol zu den dreifach iodierten Verbindungen gehört, wurde eine theoretische AOI-Konzentration von 0,0216 mmol/L berechnet. Die gemessene AOI-Konzentration lag mit 0,0266 mmol/L deutlich über der berechneten. Während der gesamten Bestrahlungszeit nahm die äquivalente AOI-Konzentration langsamer als die entsprechende Iomeprolkonzentration ab. Diese Differenz konnte durch die Bildung iodierter Neben- und Abbauprodukte z. B. auch durch den Verlust von einem oder zwei Iodatomen des Iomeprols während der

Bestrahlung erklärt werden. Während die AOI-Konzentration langsam und die DOC-Konzentration noch langsamer im Vergleich zur Iomeprolkonzentration abnahm, wurde eine Zunahme der Iodidkonzentration festgestellt (Abbildung 4.8). Da das gemessene Iodat gleichzeitig mit Iomeprol und möglicherweise auch mit den teilweise deiodierten Iomeprolderivaten eluierte, war eine Quantifizierung des Iodats nicht möglich. Anhand der Iodbilanz (Summe aus den gemessenen Iomeprol- und Iodidkonzentrationen) konnte gezeigt werden, dass nicht alle iodierten Verbindungen quantifiziert wurden. Die Summe aus der AOI- und der Iodidkonzentration zeigte einen geringen Verlust des eingesetzten Iods. Da iodierter Verbindungen gegenüber ihren chlorierten Verbindungen schwerer flüchtig sind, wurde der Verlust von flüchtigen iodierten Verbindungen ausgeschlossen. Die Bildung von weiteren iodierten Verbindungen konnte jedoch die Matrix dahingehend verändern, dass die Bedingungen zur AOI-Bestimmung (Kapitel 3.6.1) nicht mehr optimal waren und daher möglicherweise Fehler bei der AOI-Berechnung gemacht wurden. Die Hauptursache für einen Verlust wäre jedoch die Bildung von Iod während der Bestrahlung, was über eine Geruchsbildung nachgewiesen aber nicht quantifiziert wurde.

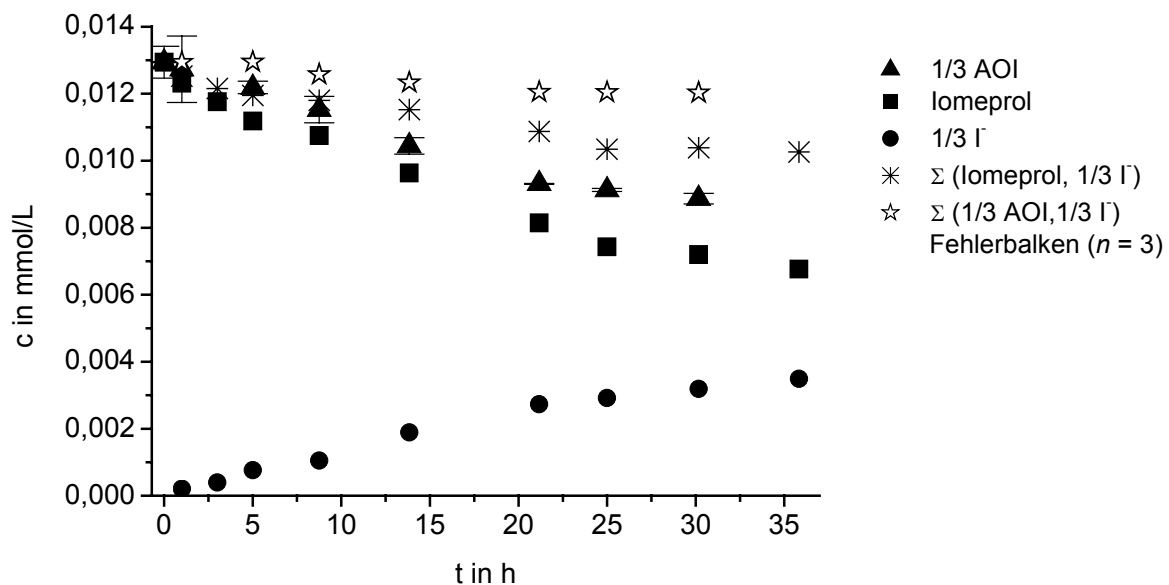


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOI-, der Iomeprol- ($c_0 = 0,013$ mmol/L) und der Iodidkonzentrationen sowie der Iodbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Iomeprol- und Iodidkonzentration und der Summe aus der AOI- und Iodidkonzentration ($\text{pH} = 6,8$; P_p III).

Das photochemische Abbauverhalten des Iomeprols mittels simulierter solarer UV-Strahlung stimmte gut mit dem in der Literatur postuliertem solaren Abbau des Iopromids über sein dreifach iodiertes freies Amin und schließlich über seine vollständige Deiodierung überein [232]. Das Abbauverhalten des Iomeprols entsprach ebenso dem postulierten Abbau des Iopromids mittels UV/ H_2O_2 über eine Deiodierung [35]. Die UV-Absorptionsspektren der gebildeten Abbauprodukte des Iomeprols, die bei niedrigeren R_f -Werten auftraten (Anhang Abbildung 9.8), wiesen die charakteristische UV-Absorptionsbande der Kohlenstoff-Iod-Bindung bei $\lambda = 245$ nm [233] bzw. den charakteristischen UV-Absorptionsbereich der aromatischen Kohlenstoff-Iod-Bindung von $\lambda = 245$ bis 265 nm (Anhang Abbildung 9.9) nicht mehr auf. Das Verschwinden der besagten UV-Absorptionsbande in den kleineren R_f -Fraktionen und die Flächenzunahme, die sich bei längeren Bestrahlungszeiten in

den entsprechenden kleineren R_t -Fraktionen ergab (Anhang Abbildung 9.7), lässt auf eine schrittweise bis vollständige Deiodierung schließen.

Carbamazepin

Der photochemische Abbau des Carbamazepins führte zu zahlreichen Nebenprodukten, die in den Flüssigkeitschromatogrammen bei niedrigeren und höheren R_t als das Carbamazepin auftraten und somit hydrophiler und hydrophober als das Carbamazepin waren. Die Abbauprodukte wurden aufgrund der teilweise fehlenden Standardsubstanzen nicht vollständig identifiziert. Als Standardsubstanzen möglicher Abbauprodukte waren das 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid (1a,10b-Dihydro-6H-dibenz(b,f)epoxy(d)azepin-6-carbonsäureamid) und das 10,11-Dihydrocarbamazepin (10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid) verfügbar (Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10). Carbamazepin wird im menschlichen Körper zum 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid, das als der wirksame Metabolit des Carbamazepins gilt, metabolisiert und dann zum inaktiven trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin hydrolysiert [234]. Zur Charakterisierung der Abbauprodukte wurde das Carbamazepin mit einer Ausgangskonzentration von 0,1 und 1 mg/L mehrmals bis zu 120 Stunden im UV-Sonnenlichtsimulator bestrahlt und mittels SPE (Kapitel 3.2.3) angereichert. Die angereicherten und nicht angereicherten Proben der bestrahlten und unbestrahlten Carbamazepinlösungen wurden mittels HPLC/DAD und HPLC/MS/MS analysiert.

Mit der verwendeten chromatographischen Methode war zwischen 10,11-Dihydrocarbamazepin (R_t von 9,9 min) und Carbamazepin (R_t von 9,8 min) keine Basislinientrennung möglich. Eine gute Übereinstimmung der R_t von 8,8 min des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids mit einem eluierten Abbauprodukt bei R_t von 8,7 min wurde gefunden. Zur Identifizierung dieses Abbauproduktes wurde dessen UV-Absorptionsspektrum mittels DAD mit dem des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid verglichen (Anhang Abbildung 9.10). Das Absorptionsmaximum des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid lag bei $\lambda = 207 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ mit einem exponentiellen Abfall zu längeren Wellenlängen hin. Das UV-Absorptionsspektrum der unbekannt Substanz hatte Absorptionsmaxima bei $\lambda = 297 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ sowie bei $\lambda = 210 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ mit einer kleinen Schulter bei $\lambda = 230 \pm 2 \text{ nm}$. Da die Absorptionsmaxima nur annähernd gleich waren, wurde die unbekannte Substanz nicht als 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid identifiziert. Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid als ein Teil eines Substanzgemisches ähnlicher Verbindungen eluierte, da eine bessere chromatographische Auftrennung nicht möglich war.

Die hier diskutierten Ergebnisse der HPLC/MS/MS wurden ausschließlich durch Messung im positiven Modus und der Fragmentierung der $[M+H]^+$ -Ionen erhalten. Im Folgenden wird auf jede häufig auftretende Masse, der eine mögliche Struktur zugeordnet werden konnte, näher eingegangen. In den nächsten Abschnitten werden die Mutterionen der Peaks diskutiert, die nahezu zeitgleich und bei niedrigeren R_t als das Carbamazepin auftraten (Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10).

Das Mutterion mit $m/z = 253$ trat bei verschiedenen R_t von 6,8; 6,9; 7,2; 7,56; 8,35; 8,7 und 8,78 min auf und hatte immer die höchsten Signalintensitäten unter den Abbauprodukten. Die entsprechenden Fragmentierungsmuster unterschieden sich bezüglich der Massen der vorkommenden Fragmentationen nicht, denn es traten immer Ionen mit $m/z = 180$; 182; 208 und 210 auf. Die Massendifferenz 43 und 28 entstand jeweils durch die Abspaltung der Amid- und CO-Gruppe. Es gab jedoch mehrere Strukturmöglichkeiten (Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10). Das Massen-

spektrum der Fragmentierung des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids $m/z = 253$ bei R_t von 8,8 (Anhang Abbildung 9.11) und der unbekannt Substanz mit dem Mutterion $m/z = 253$ bei R_t von 8,7 min (Anhang Abbildung 9.12) wurden miteinander verglichen. Es bestand eine sehr gute Übereinstimmung in der Verteilung der Fragmente von 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid und der unbekannt Substanz. Die Bildung des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids bei solarer UV-Bestrahlung des Carbamazepins wurde bestätigt. Ein möglicher photochemischer Abbauweg zum 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid ist in der Abbildung 4.9 angegeben. Nahezu zeitgleich wurde eine weitere Substanz mit dem Mutterion $m/z = 253$ bei R_t von 8,78 min eluiert, die ein anderes Fragmentierungsmuster aufwies (Anhang Abbildung 9.13). Mittels HPLC/DAD konnte diese Unterscheidung nicht getroffen werden. Damit ließ sich die Aussage zu den UV-Absorptionsspektren bestätigen, dass der betreffende Peak mit dem dazugehörigen UV-Absorptionsspektrum nicht allein durch 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid erzeugt wurde.

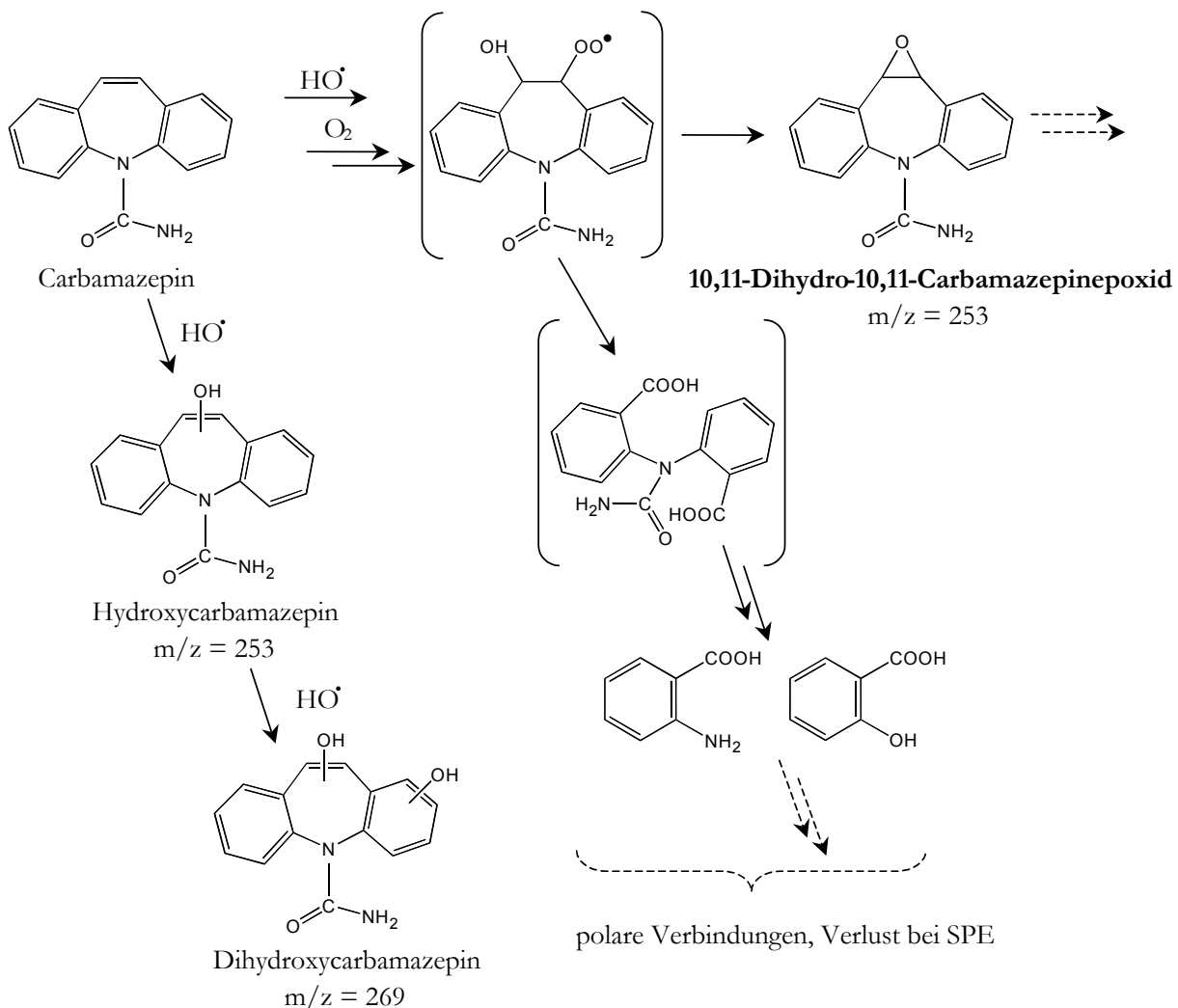


Abbildung 4.9: Abbauewege zu den identifizierten (fett gedruckt) und möglichen photochemischen Abbauprodukte des Carbamazepins, die nahezu zeitgleich und bei niedrigeren R_t als das Carbamazepin eluierten.

Die Fragmentierungsmuster der anderen auftretenden $m/z = 253$ zeigten keinerlei Ähnlichkeit zu dem des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids. Es lag die Vermutung nahe, dass es sich um einfach hydroxylierte Carbamazepinderivate handelte. Die unterschiedlichen R_t könnten über deren

Konstitutionsisomerie erklärt werden. In der Veröffentlichung von Maggs et al. [234] ist ein Chromatogramm mit zwei einfach hydroxylierten Carbamazepinderivaten nämlich von 2-Hydroxycarbamazepin und 3-Hydroxycarbamazepin sowie des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids gegeben. Das Chromatogramm zeigt, dass das 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid zwischen 3-Hydroxycarbamazepin und 2-Hydroxycarbamazepin eluiert wird. Da eine andere C_{18} -Säule und andere Eluenten mit einem anderen Gradienten verwendet wurden, ließen sich die Retentionszeiten jedoch nicht direkt übertragen.

Das Fragmentierungsmuster des 10,11-Dihydrocarbamazepin $m/z = 239$ ergab die $m/z = 194$ und $m/z = 196$ über eine Abspaltung der Amid-Gruppe und einer zusätzlichen Dehydrierung in einem Intensitätsverhältnis von 100 % und 25 % (Anhang Abbildung 9.14). In den bestrahlten Proben wurden bei R_t von 9,9 und 10,0 min zwei Peaks mit $m/z = 239$ mit den entsprechenden Fragmenten $m/z 194$ und $m/z 196$ detektiert. Der bei niedrigeren R_t eluierende Peak hatte stets eine höhere Intensität. Bei diesem Peak dominierte im Fragmentierungsmuster das Ion $m/z = 196$ deutlich (Anhang Abbildung 9.15). Wegen der fehlenden Basislinientrennung der beiden Peaks und der größeren Intensität des früher eluierenden Peaks wurde eine Beeinflussung des Fragmentierungsmusters des später erscheinenden Peaks angenommen. Dies hätte eine höhere Intensität des $m/z 196$ im zweiten Peak ($R_t = 10$ min) zur Folge (Anhang Abbildung 9.16). Das Fragmentierungsmuster des später eluierenden Peaks entsprach nahezu dem des 10,11-Dihydrocarbamazepins. Die relative Intensität des Ions $m/z 196$ war mit 40 % um 15 % größer als bei der Standardsubstanz. Aufgrund der geringen Intensitätsdifferenz war jedoch anzunehmen, dass es sich um 10,11-Dihydrocarbamazepin handelte. Aufgrund der schlechten Trennung der beiden Peaks konnte keine gesicherte Aussage getroffen werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass 10,11-Dihydrocarbamazepin beim photochemischen Abbau gebildet wird.

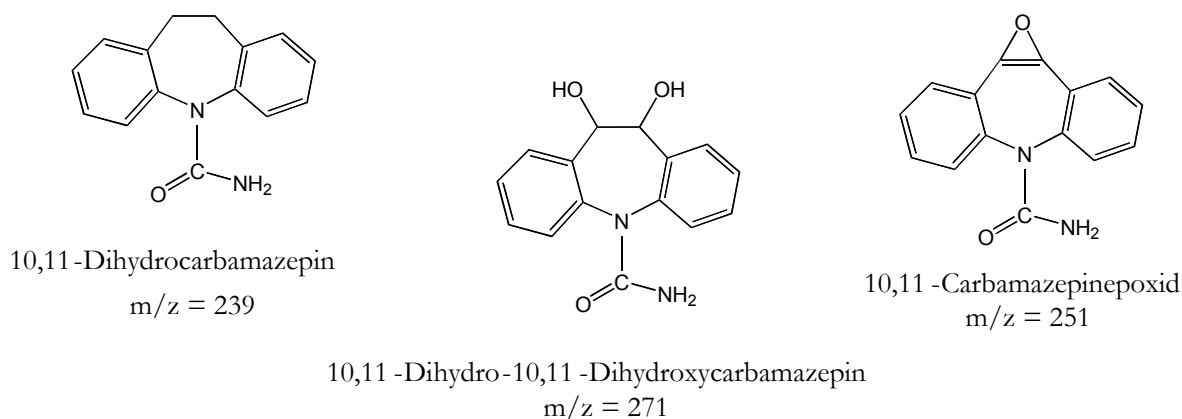


Abbildung 4.10: Mögliche Strukturen der Abbauprodukte beim photochemischen Abbau des Carbamazepins, die nahezu zeitgleich und bei niedrigeren R_t als das Carbamazepin eluierten.

Die Literaturstelle Möhle et al. zeigt ein Chromatogramm mit Carbamazepin, 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid und trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin $m/z = 271$ [235]. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde eine entsprechende Säule, die gleichen Eluenten und gleiche Gradientenmethode verwendet. Über die Standardsubstanzen Carbamazepin und 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid wurde ein Faktor ermittelt, um den sich die Retentionszeiten des möglichen Abbauproduktes trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin verschieben. Für die LC/MS/MS-Analyse wurde somit eine theoretische R_t von 7,2 min ermittelt. Bei der

photochemischen Bestrahlung des Carbamazepins wurden drei Peaks mit $m/z = 271$ bei R_t von 6,84, 7,18 und 7,52 min detektiert. Bei Maggs et al. ist das In-Source-Fragmentierungsmuster von trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin mit $m/z = 271$; 253; 210 und 180 und den Intensitätsverhältnis von 100 %; 55 %; 38 % und 15 % gegeben [234]. Ein direkter Vergleich mit den ermittelten relativen Intensitäten der Fragmentierungsionen des $m/z = 271$ in den photochemisch bestrahlten Proben war aufgrund der unterschiedlichen Fragmentierungsmethoden nicht möglich. Der Vergleich des ebenfalls in dieser Literaturstelle [234] aufgeführten Fragmentierungsmusters des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid ließ einen Rückschluss auf die Unterschiede der Fragmentierungen zu. Das Fragmentierungsmuster in der Literaturstelle zeigte im Vergleich zu dem mit der HPLC/MS/MS für $m/z = 180$ eine 4,5-fach geringere relative Intensität. Unter Berücksichtigung dieses Faktors wurde eine gute Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsmuster des Peaks bei $R_t = 7,18$ min gefunden (Anhang Abbildung 9.17). Es wäre somit vorstellbar, dass es sich bei dem unbekanntem Abbauprodukt um das 10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin handelte. Bei der Fragmentierung der anderen Peaks $m/z = 271$ bei R_t von 6,84 und 7,52 min wurde das Fragment $m/z = 180$ mit sehr geringen Intensitäten gebildet (Anhang Abbildung 9.18). Ein Grund hierfür wäre, dass die Hydroxylierung und Hydrierung an anderen Position des Carbamazepins stattfanden.

Ein Carbamazepinepoxid hat eine molare Masse von 250,25 g/mol. Ein Mutterion mit $m/z = 251$ wurde bei $R_t = 8,2$ min detektiert. Das entsprechende Fragmentierungsmuster hatte die Ionen $m/z = 180$; 208; 195 und 223 mit den Intensitätsverhältnis von 100 %; 50 %; 10 % und 10% (Anhang Abbildung 9.19). Die Massendifferenz von 43 und 28 wurden durch die Abspaltung der Amid- und CO-Gruppe erklärt. Eine eindeutige Struktur konnte diesem Abbauprodukt ohne entsprechende Standardsubstanz nicht zugeordnet werden. Eine photochemische Bildung des Carbamazepinepoxids ist jedoch sehr unwahrscheinlich.

Ein Dihydroxycarbamazepin oder ein Hydroxydihydrocarbamazepinepoxid hat eine molare Masse von 268,27 g/mol. Das Mutterion mit $m/z = 269$ wurde bei R_t von 8,36 min detektiert. Das Fragmentierungsmuster zeigte $m/z = 180$; 208; 251 und 226 mit einem Intensitätsverhältnis von 100 %; 60 %; 50 % und 15 %. An welchen Stellen das konjugierte System des Carbamazepins hydroxyliert wurde und ob es sich hier tatsächlich um ein Dihydroxycarbamazepin oder um ein Hydroxy-Dihydro-Carbamazepinepoxid handelte, ließ sich aufgrund fehlender Standards oder entsprechender Vergleichswerte nicht entscheiden.

In den nächsten beiden Abschnitten werden die Mutterionen mit m/z der Peaks diskutiert, die bei höheren R_t als das Carbamazepin auftraten (Abbildung 4.11). Die mit höherer Intensität auftretenden $[M+H]^+$ -Mutterionen waren $m/z = 224$; 180; 208; 226. Eine Identifizierung war aufgrund von fehlenden Standards und Vergleichswerten nicht möglich. Eine Zuordnung von möglichen Strukturen zu den entsprechenden molaren Massen war jedoch teilweise möglich. Das 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid, welches auch beim UV/H₂O₂-Verfahren entsteht [236], bildete möglicherweise durch Weiterreaktion die in Abbildung 4.11 gezeigten Abbauprodukte. Den Peaks wurden verschiedene Strukturen zugeordnet: $m/z = 208$ bei R_t von 12,2 min der 9-Acridincarboxylaldehyd, $m/z = 180$ bei R_t von 11,9 min das Dibenzo[b,e]pyridin (Acridin), $m/z = 224$ bei R_t von 10,33 min das Hydroxy-9-Acridincarboxylaldehyd. Das Fragmentierungsmuster des $m/z = 224$ bestand mit einer Massendifferenz von 28 nur aus $m/z = 196$ möglicherweise aufgrund der Abspaltung der CO-Gruppe. Das Mutterion $m/z = 226$ bei R_t von 12,67 min hingegen wurde dem Hydroxy-9-Acridincarboxylalkohol zugeordnet. Auch hier ergab das Fragmentierungsmuster des

$m/z = 226$ nur das $m/z = 198$ mit einer Massendifferenz von 28 aufgrund der Abspaltung der CO-Gruppe.

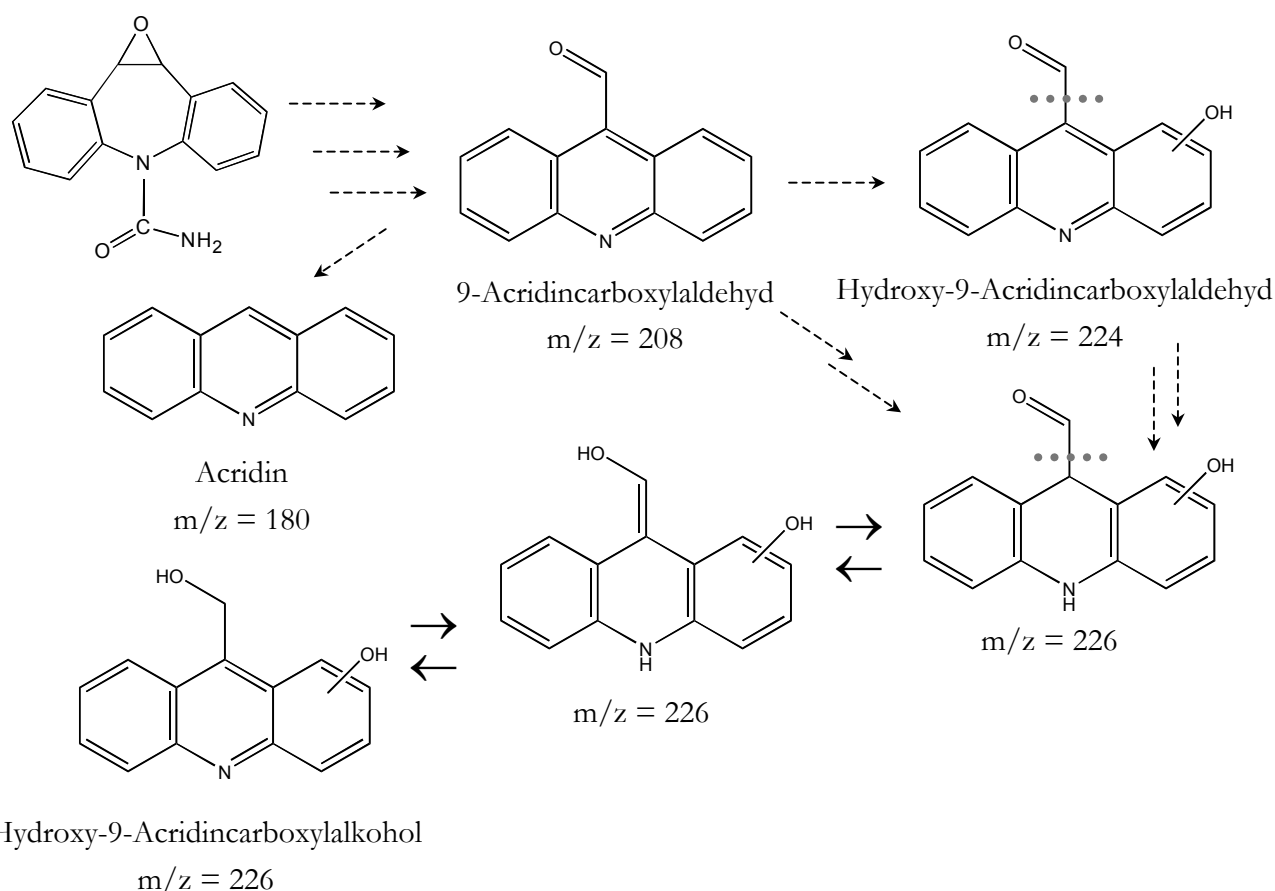


Abbildung 4.11: Bildung möglicher Abbauprodukte aus dem photochemisch gebildeten Nebenprodukt 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid des Carbamazepins [236]. Alle Abbauprodukte eluierten bei höheren R_f als das Carbamazepin.

Die Untersuchungen zum solaren photochemischen Abbau der Clofibrinsäure, des Carbamazepins, des Iomeprols und des Iopromids als auch die Identifizierung bzw. Zuordnung photochemischer Abbauprodukte tragen zur Aufklärung des Umweltverhaltens der Humanpharmaka bei. Die Identifizierung möglicher Abbauprodukte verdeutlichte die Notwendigkeit der Einzelstoffanalytik zur Charakterisierung komplexer photochemischer Abbauprozesse. Gleichzeitig halfen aber auch Summenparameter das Abbauverhalten der iodierten Röntgenkontrastmittel zu beurteilen, und bilanzierend zu verfolgen. Bislang ist wenig über das Umweltverhalten der Arzneimittelwirkstoffe und deren Abbauprodukte bekannt. Mittels dieser Untersuchungen lässt sich die Umweltrelevanz und die toxikologische Relevanz der Humanpharmaka und deren Abbauprodukte besser abschätzen. Zum Beispiel gehört das Acridin als ein Azaanthracen zu einer Substanzklasse, die durch ihre hohen mutagenen und kanzerogenen Eigenschaften bekannt ist. Eine Zunahme der Toxizität des Acridins gegenüber der Kieselalge wurde bei solarer UV-Strahlung (UV-A- und UV-B-Strahlung) und verstärkt auch bei solarer UV-A-Strahlung gefunden [237].

4.3 Adsorption an Titandioxid

Das Adsorptionsverhalten der Xenobiotika an verschiedene TiO_2 -Materialien wurde als eine mögliche Ursache für einen schnelleren photokatalytischen Abbau der Xenobiotika mit einem der Photokatalysatormaterialien nämlich P25 oder Hombikat UV100 untersucht (Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Die Adsorptionsisothermen wurden sowohl über die Variation der Adsorptivkonzentration (Xenobiotika) als auch über die Variation der Adsorbenskonzentration (TiO_2) bestimmt.

Die Adsorption der Xenobiotika an TiO_2 zeigte nicht den typischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme. Die linearisierte Darstellung der Langmuir-Isotherme nach der Gleichung 2.21 gewichtete stärker die Gleichgewichtsdaten des Iomeprols im niedrigen Gleichgewichtskonzentrationsbereich nämlich von 0,25 bis 1 mg/L. Dabei wurde für Hombikat UV100 und P25 die maximale Beladung q_m von 293,3 mg/g bzw. 11,2 mg/g sowie die Langmuirkonstante K_L mit $2,6 \cdot 10^{-3}$ L/mg bzw. $1,9 \cdot 10^{-3}$ L/mg erhalten. Auf eine linearisierte Darstellung und Anpassung der Adsorptionswerte nach der Gleichung 2.22, welche die Gleichgewichtsdaten im höheren Konzentrationsbereich stärker gewichtete, wurde verzichtet, da bei diesen Adsorptionsversuchen kein Sättigungsbereich (asymptotischer Verlauf) der Adsorptionsisothermen erreicht wurde. Exemplarisch wurde die Adsorptionsisotherme des Iomeprols an die TiO_2 -Materialien nach Langmuir (Gleichung 2.20) in Abbildung 4.12 dargestellt.

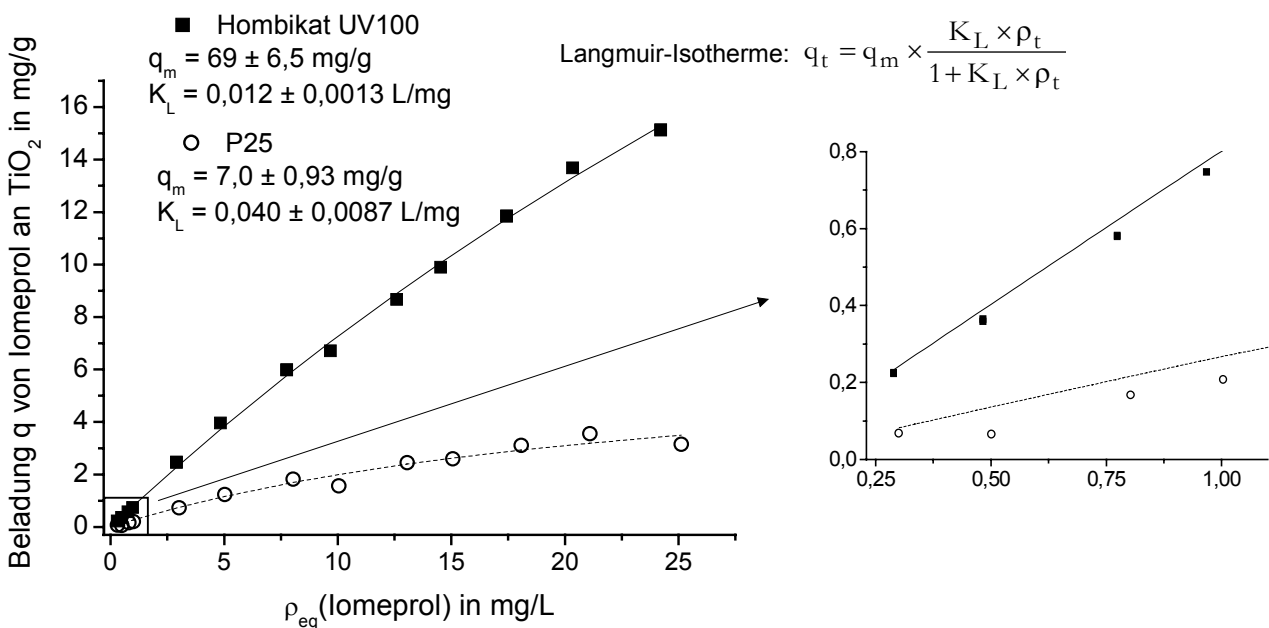


Abbildung 4.12: Langmuir-Adsorptionsisotherme von Iomeprol an P25 und an Hombikat UV100 ($\rho(\text{TiO}_2) = 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,5$).

Die Anpassung der Adsorptionswerte nach Langmuir war bei den niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen ρ_{eq} schlecht (siehe Ausschnitt der Abbildung 4.12). Die Bestimmung von q_m hatte bei den durchgeführten Adsorptionsversuchen aufgrund des limitierten eingesetzten Konzentrationsbereichs, der vor allem durch die Löslichkeit der Xenobiotika bedingt war, einen sehr hohen Fehleranteil. Für das Iomeprol wurde eine zehnfach höhere maximale Beladung beim Hombikat UV100 als beim P25 (Abbildung 4.12) gefunden. Die auf die spezifische Oberfläche des TiO_2 -Materials (Tabelle 3.1) normierte maximale Beladung war bei Hombikat UV100 trotzdem noch doppelt so

groß als bei P25. Da die Anpassung der Adsorptionsgleichgewichtswerte nach Langmuir für die Clofibrinsäure und das Carbamazepin entsprechend schlecht war, wurde nur der Grenzfall der Langmuir-Isotherme für den linearen Adsorptionsbereich und somit für die niedrigen Konzentrationswerte (Gleichung 2.23) verwendet.

In Anbetracht des Vorhandenseins einer ungleichförmigen Adsorptionsoberfläche wurde zur Beschreibung der Adsorption der Xenobiotika an TiO_2 in Anlehnung an Literaturangaben (Kapitel 2.3.3) die Freundlich-Isotherme (Gleichung 2.24) verwendet. Analog zur Literatur zeigte diese über den gesamten Konzentrationsbereich der Adsorption an die heterogenen Photokatalysatormaterialien eine sehr gute Anpassung (Kapitel 2.3.3) [142]. Zur Auswertung der Adsorptionswerte wurden die Adsorbens- und Adsorptivkonzentrationen, welche auch zur Bestimmung der Abbaukinetiken verwendet wurden, berücksichtigt. Die Auswertung der Adsorptionsdaten erfolgte mittels der Freundlich-Isotherme, der Adsorptionskonstante der linearen Verteilungsisotherme K_H als linearer Grenzfall der Langmuir-Isotherme für niedrige Gleichgewichtskonzentrationen und der Gleichgewichtskonstante der Adsorption über das Massenwirkungsgesetz.

Die Freundlichkonstante K_F (Abbildung 4.13) lag bei der Adsorption des Iomeprols an Hombikat UV100 um das Vierfache höher als bei P25. Der exponentielle Faktor n lag sowohl bei P25 und als auch bei Hombikat UV100 ungefähr bei 1, dass auf ein nahezu lineares Adsorptionsverhalten deutete. Unter der Berücksichtigung aller Konzentrationswerte war die Adsorption des Iomeprols nach Freundlich an das Hombikat UV100 besser als an das P25.

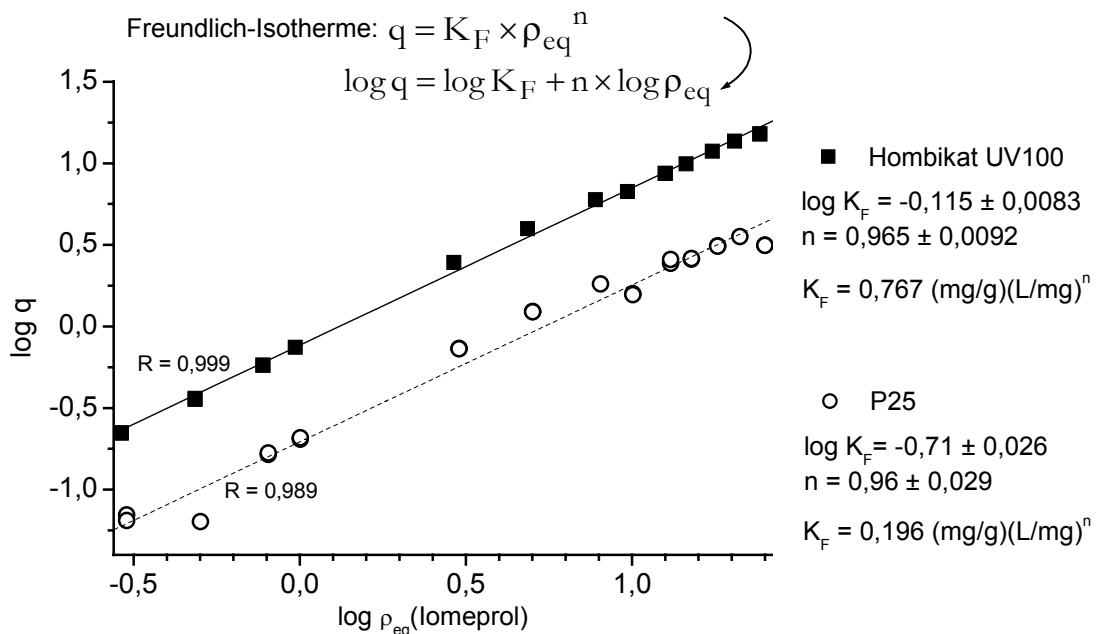


Abbildung 4.13: Doppelt logarithmische Auftragung der Freundlich-Isotherme von Iomeprol an P25 und Hombikat UV100 (ρ_{eq} (Iomeprol) in mg/L; q in mg/g; ρ (TiO_2) = 1 g/L; pH = 6,5).

Die Adsorptionskonstante K_H (Abbildung 4.14), die sich aus dem linearen Bereich (Henry Bereich) der Langmuir-Isotherme des Iomeprols an TiO_2 ergibt, hatte für Hombikat UV100 einen mehr als dreifach höheren Wert als für P25.

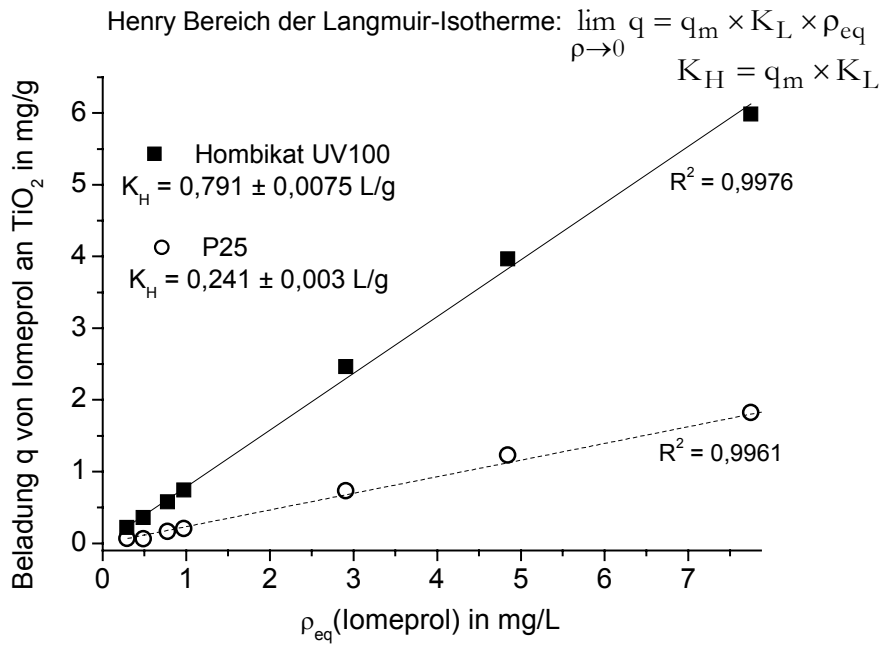


Abbildung 4.14: Lineare Adsorptionsisotherme nach dem Grenzfall der Langmuir-Isotherme (Henry Bereich) von Iomeprol an P25 und Hombikat UV100 ($\rho(\text{TiO}_2) = 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,5$).

Die Bestimmung der Verteilungskonstante K_{P25} oder $K_{\text{Hombikat UV100}}$ (Gleichung 2.16) des Adsorptionsgleichgewichtes von Iomeprol an TiO_2 (Abbildung 4.15) zeigte, dass Hombikat UV100 das bessere Adsorbens für Iomeprol war.

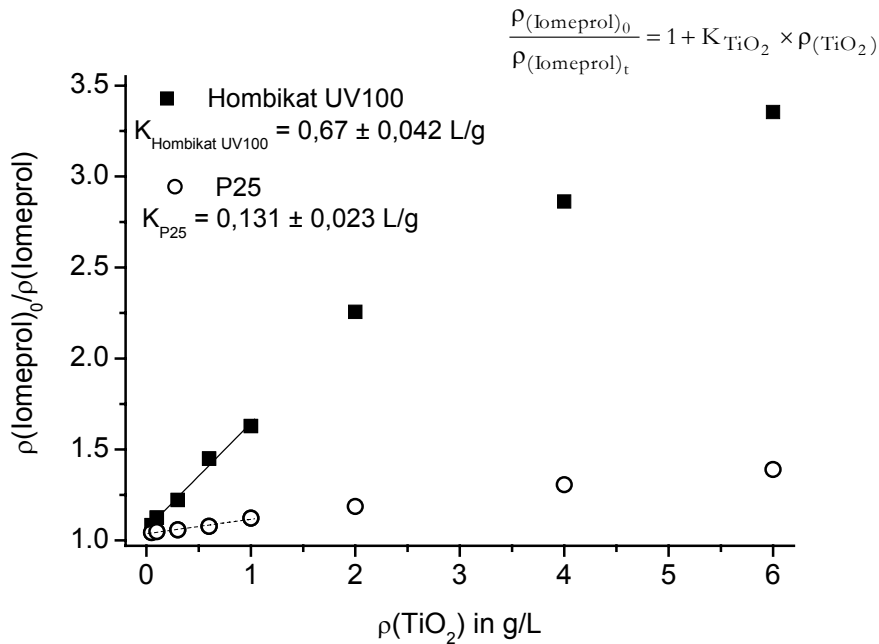


Abbildung 4.15: Auswertung der Adsorption von Iomeprol ($\rho_0 = 10\text{mg/L}$) an P25 und Hombikat UV100 nach dem Massenwirkungsgesetz ($\text{pH} = 6,5$).

Die Verteilungskonstante der Adsorption war bei Hombikat UV100 fünffach höher als bei P25, und lag somit für Hombikat UV100 mehr auf der Seite der adsorbierten Spezies. Eine mathematische Herleitung zeigt, dass die Adsorptionskonstante K_H des linearen Bereichs der Langmuir-Isotherme der Verteilungskonstante der Adsorption $K_{P25 \text{ oder Hombikat UV100}}$ aus dem Massenwirkungsgesetz entspricht (Beweis in Doll et al. [143]). Für das Iomeprol gab es zwischen K_H und $K_{P25 \text{ oder Hombikat UV100}}$, die aus den unterschiedlichen Adsorptionsansätzen bestimmt wurden eine sehr gute Übereinstimmung.

Eine bessere Adsorption des Iomeprols an das Hombikat UV100 als an das P25 sollte auch einen schnelleren photokatalytischen Abbau mittels Hombikat UV100 bewirken (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Eine qualitative Übereinstimmung zwischen der Adsorption und dem photokatalytischen Abbau wurde für das Iomeprol festgestellt, da das Iomeprol mit Hombikat UV100 schneller photokatalytisch abgebaut wurde als mit P25 (Kapitel 4.4 und 4.4.2). Da jedoch die Adsorptionsversuche im Dunkeln durchgeführt wurden, war ein direkter quantitativer Vergleich nicht möglich. Es ist bekannt (siehe Kapitel 2.3.5), dass die experimentell bestimmten K_L -Werte sich von den theoretisch über die L-H-Kinetik berechneten unterscheiden [118] und dass die Adsorptionsisothermen nicht mit dem photokatalytischen Abbauverlauf korrelieren [182]. Die hier experimentell bestimmten K_L -Werte und die theoretisch über die L-H-Kinetik berechneten des Iomeprols zeigten für die beiden TiO_2 -Materialien eine gute Übereinstimmung (Kapitel 4.4).

Die Adsorptionskonstanten des Carbamazepins und der Clofibrinsäure an die Photokatalysatormaterialien sind in der Tabelle 4.3 gegeben.

Tabelle 4.3: Freundlichkonstante K_F , Freundlichexponent n , Adsorptionskonstante des Henry Bereichs K_H und Verteilungskonstante $K_{P25 \text{ oder Hombikat UV100}}$ des Adsorptionsgleichgewichtes der Clofibrinsäure und des Carbamazepins an die TiO_2 -Materialien; pH = 6,5.

Xenobiotika	Photokatalysator	K_F in (mg/g)(L/mg) ⁿ	K_H in L/g	K_{TiO_2} in L/g
Carbamazepin	P25	0,042 ± 0,0087 n = 0,711 R ² = 0,959	0,018 ± 0,0014 R ² = 0,979	0,0082 ± 0,00036 R ² = 0,873
	Hombikat UV100	0,041 ± 0,0036 n = 0,691 R ² = 0,990	0,0159 ± 0,00065 R ² = 0,995	0,0066 ± 0,00094 R ² = 0,983
Clofibrinsäure	P25	0,06 ± 0,022 n = 1,082 R ² = 0,947	0,07 ± 0,012 R ² = 0,988	0,035 ± 0,0006 R ² = 0,999
	Hombikat UV100	0,04 ± 0,011 n = 1,529 R ² = 0,977	0,06 ± 0,015 R ² = 0,974	0,015 ± 0,0008 R ² = 0,997

Der Vergleich der Adsorptionskonstanten des Carbamazepins für beide Photokatalysatormaterialien zeigte, dass kein eindeutig bevorzugtes Adsorbens vorlag. Für die Clofibrinsäure war das P25 mit einer 1,5-fach höheren Freundlichkonstante das etwas bessere Adsorbens, wenn auch nicht so eindeutig wie das Hombikat UV100 mit einer vierfach höheren für das Iomeprol. Die Adsorptionskonstanten der Clofibrinsäure und vor allem des Carbamazepins waren wesentlich niedriger als die

des Iomeprols. Die Clofibrinsäure adsorbierte wohl aufgrund ihres deprotonierten Zustands bei einem pH-Wert von 6,5 besser als das Carbamazepin an die schwach positiv geladene Oberfläche des TiO_2 .

Ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Adsorptionskonstanten der Xenobiotika an die TiO_2 -Materialien und den Abbaukonstanten der Xenobiotika wurde somit für das Iomeprol und für die Clofibrinsäure festgestellt. Das Carbamazepin bildete jedoch eine Ausnahme (Kapitel 4.4).

4.4 Heterogene Photokatalyse mit simulierter solarer UV-Strahlung

Das Carbamazepin, die Clofibrinsäure, das Iomeprol und das Iopromid konnten mit Hilfe der Photokatalysatoren P25 oder Hombikat UV100 unter simulierter solarer UV-Bestrahlung photokatalytisch abgebaut werden. Der photokatalytische Abbau war bei den niedrigeren Ausgangskonzentrationen der Xenobiotika im Vergleich zu den höheren schneller (Abbildung 4.16 und Tabelle 4.4). Es ist sinnvoll anzunehmen, dass die Substratmoleküle bei hohen Konzentrationen die Kapazität des Adsorbens überschreiten würden und dass bei niedrigen Beladungen Reaktionen schon im Diffusionsfilm stattfinden können.

Die Abhängigkeit der photokatalytischen Abbaukinetik von der Ausgangskonzentration der Xenobiotika ist anhand des Beispiels der Clofibrinsäure in Abbildung 4.16 dargestellt. Im allgemeinen wird bei der heterogenen Photokatalyse die Konzentrationsabnahme mit der L-H-Kinetik beschrieben (siehe Kapitel 2.1.4). Die L-H-Kinetik besitzt zwei Grenzfälle, nämlich für die hohen Schadstoffkonzentrationen eine Kinetik nullter Ordnung (Gleichung 2.31) und für die niedrigen Substratkonzentrationen eine Kinetik erster Ordnung (Gleichung 2.30).

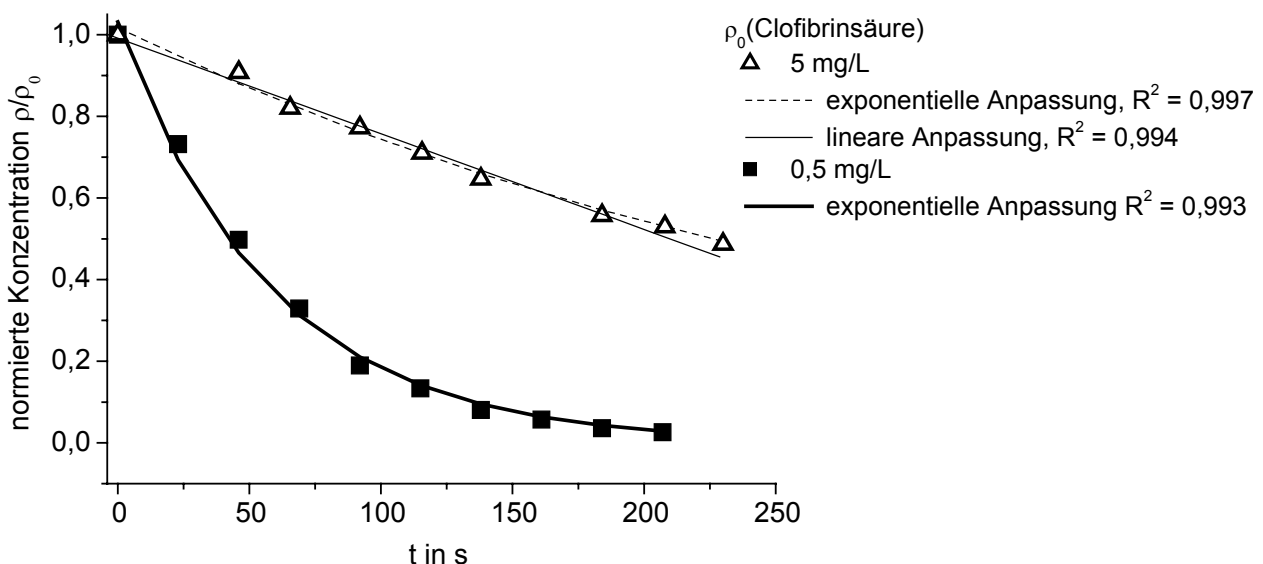


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der normierten Clofibrinsäurekonzentration ($\rho_0 = 0,5$ und 5 mg/L; $\text{pH} = 6,5$) während der Photokatalyse (P25, $\rho = 80$ mg/L) mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung sowie die lineare und die exponentielle Anpassung der Konzentrationswerte.

Es sollte jedoch auch in Erwägung gezogen werden, dass mit zunehmender Schadstoffkonzentration der reduktive Teilschritt der Photokatalyse geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei den durchgeführten photokatalytischen Abbauversuchen wurde zwar die Schadstoffkonzentration geändert,

doch die Konzentration des Sauerstoffs als Elektronenakzeptor blieb konstant. Wenn der oxidative Teilschritt bezogen auf die Substratkonzentration nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft und zunächst die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, so kann dieser bei starker Erhöhung der Schadstoffkonzentration so schnell werden, dass bei gleichzeitig unverändert gebliebener Sauerstoffkonzentration der reduktive Teilschritt zum $O_2^{\bullet -}$ geschwindigkeitsbestimmend wird. Eine fortgesetzte Erhöhung der Schadstoffkonzentration sollte dann zu keiner weiteren Reaktionsbeschleunigung führen, was formal durch eine Reaktionskinetik nullter Ordnung beschrieben wird [238].

Eine Abbaukinetik mit nahezu nullter Ordnung wurde bei sehr niedriger Photokatalysatorkonzentration und höheren Xenobiotikakonzentrationen gefunden (Abbildung 4.16). Der photokatalytische Abbau der Clofibrinsäure (Abbildung 4.16) mit hoher Ausgangskonzentration und bei niedriger Photokatalysatorkonzentration konnte bei diesen Untersuchungen sowohl mit einer Kinetik nullter (lineare Anpassung) als auch mit einer erster Ordnung (mono-exponentielle Anpassung) beschrieben werden.

Die Konzentrationsabnahme des Iomeprols während der Photokatalyse mit den TiO_2 -Konzentrationen ($\rho = 100$ und 500 mg/L) der Materialien Hombikat UV100 oder P25 wurde mit einer Kinetik erster Ordnung angepasst (Abbildung 4.17).

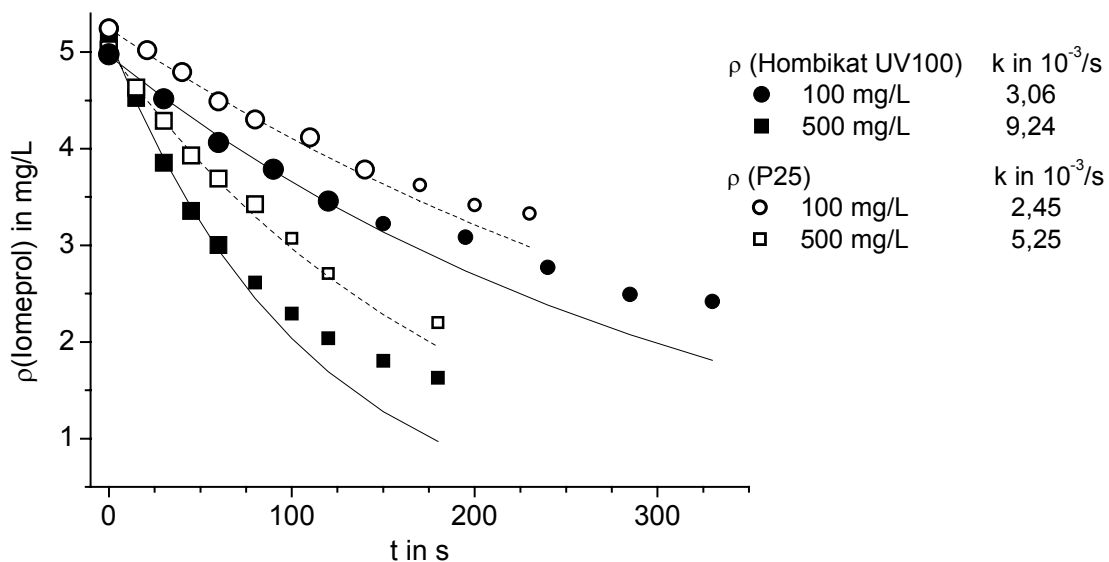


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der Iomeprolkonzentration ($\rho_0 = 5,2$ mg/L; pH = 6,5) während der Photokatalyse mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung und die exponentielle Regressionsanalyse der Konzentrationswerte in der Anfangsphase mit $\rho_t/\rho_0 > 0,6$ (große Symbole).

Der photokatalytische Abbau des Iomeprols unter simulierter solarer UV-Bestrahlung verlief schneller mit dem Photokatalysator Hombikat UV100 als mit P25. Eine Begründung für die höhere photokatalytische Aktivität wäre, dass das Hombikat UV100 ein besseres Adsorbens für das Iomeprol als das P25 war (Kapitel 4.3). Es wurde eine maximal zweifach höhere Abbaukonstante für das Hombikat UV100 gegenüber dem P25 ermittelt, wohingegen aus den Adsorptionsversuchen das Hombikat UV100 für das Iomeprol als das eindeutig bessere Adsorbens hervorging. Schon im Kapitel 4.3 wurde angemerkt, dass die Adsorptionsversuche im Dunkeln durchgeführt wurden und daher eine Übertragung der Adsorptionsergebnisse auf die photokatalytischen Abbauversuche nicht

immer möglich ist. Offensichtlich ist nicht jede Adsorptionsstelle im Dunkeln am TiO_2 auch eine reaktive Stelle des Photokatalysators und umgekehrt.

Die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Schadstoffen an TiO_2 im Dunkeln zeigten auch in der Literatur oft keine Übereinstimmung zum photokatalytischem Abbau. Die Umformung der L-H-Kinetikgleichung in ihre reziproke Form ergibt die Gleichung 4.1, die einen Zusammenhang zwischen Abbauraten und Adsorptionsverhalten wiedergibt.

$$-\frac{dt}{d\rho} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k \times K \times \rho} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Die Auftragung der reziproken Ausgangskonzentration des Iomeprols gegen die reziproke Anfangsabbaurate des Iomeprols (Anhang Abbildung 9.20) ergab über den y-Achsenabschnitt k^{-1} und der Steigung $k^{-1} \times K^{-1}$ die theoretisch berechnete Langmuirkonstante K . Über die L-H-Kinetik wurde K für das Iomeprol bei einer TiO_2 Konzentration von 0,5 g/L (Hombikat UV100 oder P25) bestimmt. Die berechneten K -Werte mit 0,084 L/mg für P25 und 0,040 L/mg für Hombikat UV100 zeigten ähnliche Tendenzen wie die experimentell über die Adsorptionsversuche ermittelten K_L -Werte mit 0,04 L/mg (P25) und 0,012 L/mg (Hombikat UV100) bei einer TiO_2 -Konzentration von 1g/L (Abbildung 4.12).

Der photokatalytische Abbau des Iopromids mittels simulierter solarer UV-Strahlung verlief bei beiden Photokatalysatormaterialien mit $\rho = 500$ mg/L nahezu gleich schnell und mit $\rho = 100$ mg/L mit P25 sogar deutlich schneller als mit Hombikat UV100 (Tabelle 4.4).

Das Iomeprol hingegen wurde bei diesen und höheren TiO_2 -Konzentrationen mit Hombikat UV100 schneller abgebaut (Abbildung 4.17 und Tabelle 4.4). Bei einer sehr kleinen TiO_2 -Konzentration mit 10 mg/L war das P25 für das Iomeprol photokatalytisch aktiver als das Hombikat UV100. Auf die Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der TiO_2 -Konzentration und dem davon abhängigen photokatalytischen Aktivitätswechsel der Photokatalysatormaterialien wird beim photokatalytischen Abbau des Carbamazepins und der Clofibrinsäure näher eingegangen.

Die photokatalytischen Abbaukonstanten der Xenobiotika wurden zum Vergleich beider Photokatalysatormaterialien immer bei gleicher TiO_2 -Konzentration, gleicher Ausgangskonzentration der Xenobiotika und über eine Kinetik erster Ordnung bestimmt (Tabelle 4.4). Um den Einfluss auf die Abbaukinetik durch die Abbauprodukte zu reduzieren, wurde bei der Formulierung der kinetischen Ansätze nur die anfängliche Abbaugeschwindigkeit berücksichtigt (Abbildung 4.17) [169]. Beim photokatalytischen Abbau mittels simulierter solarer UV-Strahlung war der Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins wesentlich schneller mit dem Photokatalysator P25 als mit Hombikat UV100. Die Abbaukonstanten lagen beim photokatalytischen Abbau mit P25 teilweise über das Zehnfache höher als beim Hombikat UV100. Die Adsorptionsversuche der Clofibrinsäure an beiden Photokatalysatormaterialien zeigten, dass P25 das bessere Adsorbens für dieses Xenobiotikum war (Tabelle 4.3). Eine dem Iomeprol entsprechende eindeutig bevorzugte Adsorption des Carbamazepins an den Photokatalysator P25 war jedoch nicht feststellbar. Die Adsorptionskonstanten der Xenobiotika an beiden TiO_2 -Materialien erlaubten eine qualitative Aussage über die zu erwartenden Abbaukonstanten (Anhang Abbildung 9.21). Das Iomeprol, die Clofibrinsäure und das Carbamazepin hatten entsprechend ihrer besseren Adsorption an ein TiO_2 -Material damit auch die höheren Abbaukonstanten. Für die hydrophileren Verbindungen wie das Iomeprol und die Clofibrinsäure war diese Tendenz eindeutiger als für das hydrophobere Carbamazepin (Abbildung 9.21).

Tabelle 4.4: Photokatalytische Abbaukonstante k des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Iopromids nach einer Kinetik erster Ordnung mit suspendierten TiO_2 in entionisiertem Wasser ($\rho_t/\rho_0 > 0,6$; pH = 6,5; P_p II).

Xenobiotika	ρ_0 in mg/L	TiO_2 in mg/L	k in 1/min	R^2		
Carbamazepin	4,3	Hombikat UV100	0,1	0,00014	0,946	
			1	0,00022	0,982	
			10	0,0029	0,998	
			100	0,0079	0,998	
			1000	0,025	0,995	
		P25	0,01	0,0001	0,936	
			0,1	0,0011	0,951	
			1	0,014	0,998	
			10	0,089	0,996	
			100	0,28	0,997	
	1,0	HombikatUV100	100	0,038	0,998	
			1000	0,08	0,996	
		P25	100	0,73	0,997	
			1000	0,80	0,999	
Clofibrinsäure	5,0	Hombikat UV100	50	0,0096	0,932	
			80	0,018	0,965	
			500	0,025	0,983	
		P25	50	0,16	0,993	
			80	0,19	0,998	
			500	0,37	0,999	
	0,5	Hombikat UV100	80	0,024	0,974	
			500	0,17	0,981	
		P25	80	1,04	0,993	
			500	1,3	0,992	
Iomeprol	10	Hombikat UV100	500	0,48	0,997	
			1000	0,58	0,998	
		P25	500	0.25	0.998	
			1000	0.39	0.999	
		5,2	Hombikat UV100	10	0,019	0,995
				100	0,18	0,996
	500			0,56	0,998	
	P25		10	0,075	0,994	
		100	0,15	0,997		
		500	0,32	0,999		
Iopromid		5,4	Hombikat UV100	100	0,056	0,996
	500			0,18	0,997	
	P25		100	0,17	0,997	
			500	0,19	0,988	

Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied wäre die Annahme einer erhöhten Affinität des Carbamazepins an P25, eine sogenannte Photoadsorption (Kapitel 2.3.6), während der Photokatalyse [182]. Im allgemeinen wird die TiO_2 -Oberfläche bei Bestrahlung hydrophiler. Möglicherweise war dieses Verhalten beim Hombikat UV100 stärker ausgeprägt als beim P25. Des Weiteren ist bekannt, dass beim Rutil die Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche niedriger ist (Kapitel 2.3.6). Das hydrophilere Hombikat UV100 wäre für das Carbamazepin das schlechtere Adsorbens, was durch die Adsorptionsversuche im Dunkeln nachgewiesen wurde. Das Carbamazepin würde somit an das hydrophobere TiO_2 , P25, vor allem bei Bestrahlung bevorzugt adsorbieren und somit besser abgebaut werden. Dies wurde mit den höheren photokatalytischen Abbaukonstanten des Carbamazepins bei der Verwendung von P25 bestätigt.

Ein Wechsel der photokatalytischen Aktivität der TiO_2 -Materialien bei unterschiedlicher TiO_2 -Konzentration ist aus der Literatur bekannt. So zeigt P25 für $\rho < 5$ g/L eine höhere photokatalytische Aktivität beim TOC-Abbau eines ligninhaltigen Papierindustrieabwassers (pH-Wert von 3), während bei TiO_2 -Konzentrationen mit $\rho > 5$ g/L das Hombikat UV100 photokatalytisch aktiver ist als P25 [239]. Den größten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat somit die Photokatalysatorkonzentration, doch der optimale Konzentrationswert ist sehr stark von der Strahlungintensität, dem pH-Wert, den optischen Photokatalysatoreigenschaften, der Reaktorkonfiguration, der Xenobiotikakonzentration und der Absorption der Probenmatrix abhängig.

Eine Erhöhung der Abbaukonstanten durch die Zunahme der Titandioxidkonzentration ist anhand des Carbamazepins ($\rho_0 = 4,3$ mg/L) oder der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 5$ mg/L) in der Tabelle 4.4 nachzuvollziehen. Bei niedrigen TiO_2 -Konzentrationen war eine lineare Zunahme zwischen der Abbaukonstante und der Erhöhung der Titandioxidkonzentration zu verzeichnen, doch mit zunehmender TiO_2 -Konzentration nahm dieser positive Effekt ab. Eine Erhöhung der TiO_2 -Konzentration und somit die Bereitstellung von mehr aktiven Zentren bzw. von mehr Adsorptionsplätzen wurde begrenzt durch die bei hohen TiO_2 -Konzentrationen verminderte Eindringtiefe der Strahlung. Dieses Verhalten war sehr stark vom Reaktorsystem und vom TiO_2 -Material abhängig. Bei der Photokatalyse des Carbamazepins und der Clofibrinsäure hörte diese lineare Zunahme mit P25 bei niedrigeren Photokatalysatorkonzentrationen als mit Hombikat UV100 auf.

Die unterschiedlichen photokatalytischen Aktivitäten der TiO_2 -Materialien P25 und Hombikat UV100 werden meistens anhand ihrer Materialeigenschaften (Tabelle 3.1) erklärt (siehe Kapitel 2.3.6). So wird zum Beispiel beim Hombikat UV100 häufig die große spezifische Oberfläche als Ursache für die bessere Aktivität herangezogen. Diese Begründung passt gut zum schnelleren photokatalytischen Abbau des Iomeprols durch Hombikat UV100, da die Adsorptionsversuche des Iomeprols zeigten, dass der photokatalytische Abbau des Iomeprols mit Hombikat UV100 teilweise eine zweifach höhere Abbaukonstante hatte als mit P25, und die auf die spezifische Oberfläche normierte maximale Beladung für Hombikat UV100 noch doppelt so groß war wie für P25. Die wichtigste Eigenschaft für die photokatalytische Aktivität ist beim P25 die effektivere Elektron/Loch Paartrennung und beim Hombikat UV100 die schnellere Elektronenübertragungsrate an der Grenzfläche (siehe Kapitel 2.3.6) [199]. Angenommen die Adsorption und Desorption der Xenobiotika erfolgt sehr langsam im Vergleich zur Elektron/Loch Paarbildung, dann hätte das P25 eine höhere photokatalytische Aktivität gegenüber diesen Xenobiotika, da die Elektron/Loch Paare beim P25 eine längere Lebenszeit besitzen. Die Adsorptionskinetikversuche ergaben, dass beim Carbamazepin und bei der Clofibrinsäure eine langsamere Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes stattfand als beim Iomeprol, und dass die Adsorptionskonstanten der Clofibrinsäure und

des Carbamazepins im Vergleich zum Iomeprol deutlich niedriger waren. Daher wäre eine bessere photokatalytische Aktivität des P25 für das Carbamazepin und die Clofibrinsäure zu erwarten und wurde auch bestätigt. Erfolgt die Adsorption und Desorption des Xenobiotikums sehr schnell im Vergleich zur Elektron/Loch Paarbildung hätte das Hombikat UV100 aufgrund der schnelleren Elektronenübertragungsrate an die adsorbierten Schadstoffmoleküle eine höhere photokatalytische Aktivität. Die schnellere Adsorptionsgleichgewichtseinstellung des Iomeprols an das Hombikat UV100 verhinderte die Rekombination der gebildeten Elektron/Loch Paare durch die schnelle Übertragung der reaktiven Spezies auf die Schadstoffmoleküle und erklärt somit die höhere photokatalytische Effektivität des Hombikat UV100. Bei einer Elektronenabgabe an einen geeigneten Elektronenakzeptor wie z. B. an das triiodierte Iomeprol hätte das Hombikat UV100 die bessere photokatalytische Aktivität aufgrund der schnelleren Elektronenübertragungsrate. Iomeprol würde mit Hombikat UV100 und P25 unter anderem über den reduktiven Schritt (Kapitel 4.4.3) photokatalytisch deiodiert und abgebaut werden. Dies wäre ein Hinweis, dass das Iomeprol möglicherweise auch als ein Elektronenakzeptor auftritt.

4.4.1 Charakterisierung der photokatalytisch abgebauten DOM

DOM des Hohlohseewassers (HO19) konnte photokatalytisch abgebaut werden. Die durch den photokatalytischen Abbau indizierte strukturelle Veränderung der DOM wurde mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und der SEC näher untersucht. Aufgrund der negativen Oberflächenladung der DOM und der leicht positiven Oberflächenladung des TiO_2 bei einem pH-Wert von 5 der durchgeführten Versuche wurde der Einfluss der Adsorption der DOM an das TiO_2 genauer betrachtet. Beim Vermischen im Dunkeln der DOM (HO19, ρ_0 (DOC) = 7 mg/L) mit dem TiO_2 (P25, ρ = 0,5 g/L) adsorbierte innerhalb von 30 min bis zu 61% des DOC am TiO_2 (P25). Für die jeweilige Interpretation der Ergebnisse wurden als Referenz der bestrahlten Proben analog zu den Xenobiotikaversuchen die unbestrahlten Proben nach der Äquilibrierung an das entsprechende TiO_2 verwendet (Kapitel 3.2.2).

Die Abbildung 4.18 zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum des unterschiedlich lange photokatalytisch bestrahlten Hohlohseewassers (HO19). Die unbestrahlten (Referenz) und die bestrahlten DOM-Lösungen zeigten analog zum UV/Vis-Absorptionsspektrum der unbehandelten DOM-Lösung (Abbildung 2.5) den typischen exponentiellen Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin mit einer Schulter von 240 bis 280 nm. Die UV/Vis Absorption nahm mit zunehmender Bestrahlungszeit kontinuierlich ab, während die DOC-Abnahme nicht so schnell verlief. Das bedeutete, dass der photokatalytische Abbau der DOM vor allem zu einer Bleichung und weniger zu einer vollständigen Mineralisation innerhalb der untersuchten Bestrahlungszeiten führte. Die Abnahme des SUVA_{254} und SUVA_{436} deutet auf einen bevorzugten Abbau aromatischer und olefinischer Strukturen hin. Die Differenzspektren zeigen, dass bei photokatalytischer Bestrahlung jeweils eine sehr starke und eine schwache Abnahme der Absorption (Bleicheffekt) im Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm bzw. 280 bis 310 nm auftrat. Über die Differenzspektren wurde besonders deutlich, dass der Bleicheffekt nicht gleichmäßig über den gesamten Wellenlängenbereich stattfand. Bevorzugt wurde bei kleineren Wellenlängen gebleicht, und zu den größeren Wellenlängen hin nahm der Bleicheffekt ab. Dies deutete darauf hin, dass die Chromophore bei der Photokatalyse zum Teil selektiv angegriffen und dabei verändert oder abgebaut werden.

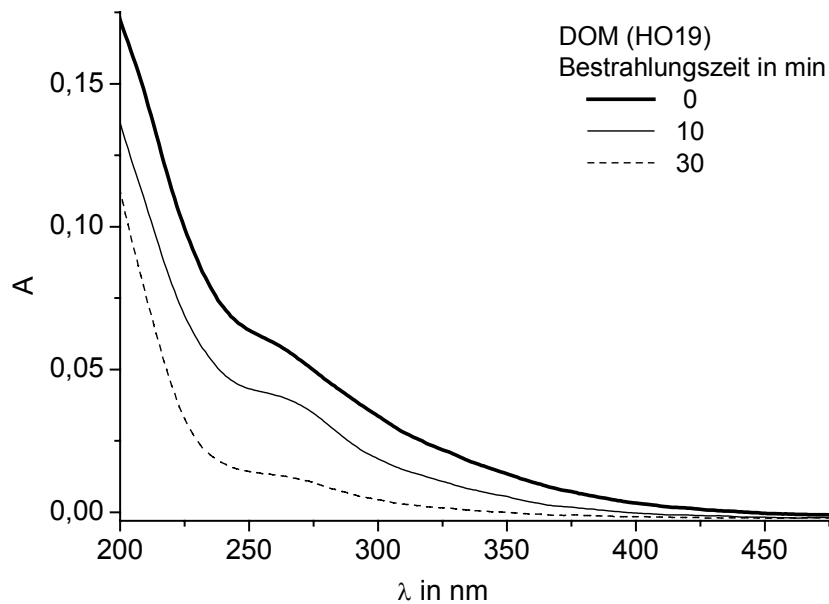


Abbildung 4.18: UV/Vis-Absorptionsspektren der DOM (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7 \text{ mg/L}$; Referenz = 0 min Bestrahlungszeit HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7 \text{ mg/L}$) bei verschiedenen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 5$, P_p II).

Die SEC-Chromatogramme des Hohlohseewassers und des nach der Adsorption an TiO_2 filtrierte Hohlohseewassers (Referenz) sind in der Abbildung 4.19 gegeben. Ein Indiz, dass die SEC-Trennung hauptsächlich auf dem Größenausschlussprinzip beruht und Ionenausschluss und hydrophobe Wechselwirkungen nur eine vernachlässigbare Rolle spielen, ist, dass der Hauptanteil des Hohlohseewassers bei einem Verteilungskoeffizienten von 0 bis 1 eluiert [240]. Die Chromatogramme beider Proben unterschieden sich zusätzlich zu der erwarteten Intensitätsabnahme in ihrem $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -Absorptionssignal und DOC-Signal sehr stark voneinander. Die verdünnte Hohlohseewasserprobe zeigte nur ein einziges DOC-Signal (Maximum bei R_t von 27,7 min) mit einer kleinen Schulter (R_t von 29,4 min). Das $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -Signal zeigte entsprechend ein Maximum bei R_t von 25,6 min. Eine Grund dafür war, dass die Moleküle der HO19 Probe mit einem nominell größeren hydrodynamischen Radius eine höhere spezifische UV-Absorption aufwiesen. Das DOC-Signal des Chromatogramms der unbestrahlten Probe (Referenz) zeigte ein schwaches Maximum bei R_t von 31,8 min, das deutlich im Schulterbereich der Originalprobe lag. Zusätzlich zeigte das $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -Signal der Referenz einen Doppelpack dessen größerer Peak sich zu einer höheren R_t von 29,3 min und dessen kleinerer sich zu einer niedrigeren R_t von 24,8 min verschob. Beide Detektorspuren der SEC zeigten, dass hauptsächlich der refraktäre Anteil der hochmolekularen Fraktion des Hohlohseewassers nach der Äquilibration mit TiO_2 fehlte. Die Adsorption des DOM an das TiO_2 verringerte nicht nur die DOC-Gesamtkonzentration drastisch sondern veränderte durch die unterschiedliche Adsorption der Fraktionen des HO19 an das TiO_2 die ursprüngliche $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -Absorptions- und DOC-Zusammensetzung. Für eine quantitative Annäherung wurden die SEC-DOC-Chromatogramme zwischen R_t von 20 bis 80 min integriert, um den chromatographierbaren gelösten organischen Kohlenstoff (CDOC) zu bestimmen. Wenn die Adsorptionseffekte der DOM an der Trennsäule vernachlässigbar klein sind, entspricht der CDOC dem DOC der aufgegebenen Probe. Während der CDOC 90 % des DOC (Bypassmessung) der Hohlohseeprobe entsprach, war der

CDOC der Referenz bei nur noch bei 70 %. Dies deutete ebenso auf die qualitative Veränderungen der DOC-Zusammensetzung hin.

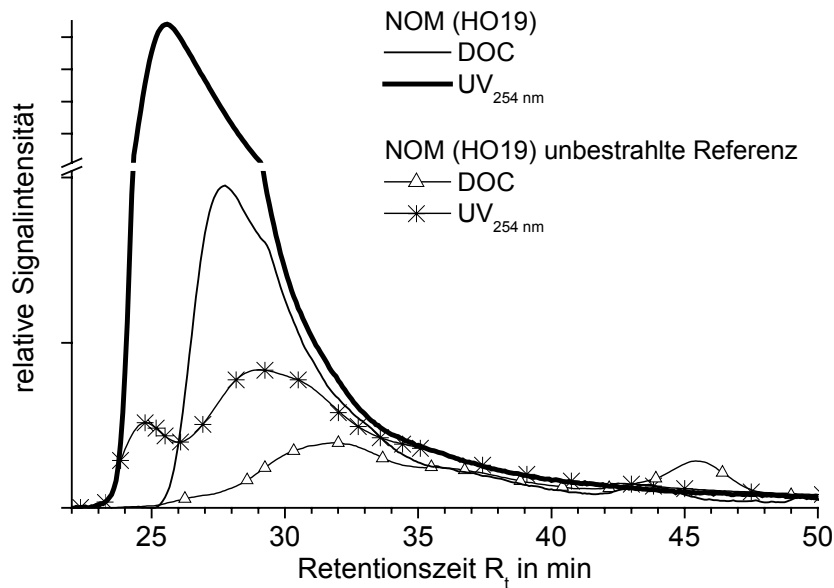


Abbildung 4.19: UV_{254nm}-Absorptions- und DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie des verdünnten Hohlohseewassers HO19 ($\rho_0(\text{DOC}) = 7 \text{ mg/L}$) und des unbestrahlten Hohlohseewassers HO19 (Referenz) ($\rho(\text{DOC}) = 2,7 \text{ mg/L}$) nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5 \text{ g/L}$)

Die SEC-Chromatogramme mit den DOC-Signalen der unbestrahlten Probe (Referenz) und der photokatalytisch unterschiedlich lang bestrahlten Proben sind in der Abbildung 4.20 gegeben.

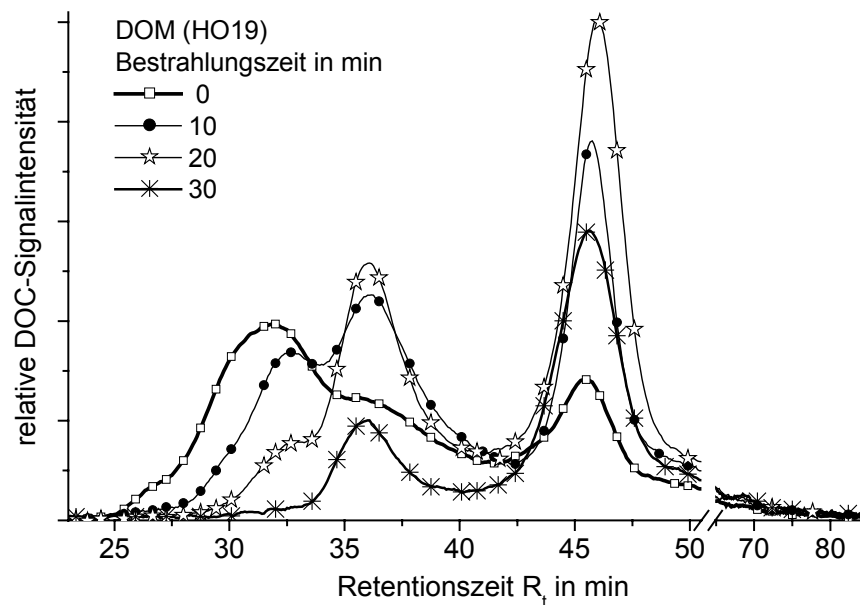


Abbildung 4.20: DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten HO19 Proben nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5 \text{ g/L}$) als Referenz (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7 \text{ mg/L}$; Referenz HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7 \text{ mg/L}$) und der HO19 Proben nach unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$; pH = 5; P_p II).

Im Laufe der photokatalytischen Bestrahlung mittels simulierter solarer UV-Strahlung nahm die Peakgröße des DOC-Signals kontinuierlich ab, und das Maximum verschob sich zu höheren R_t nämlich von 31,9 min zu 32,6 min (Abbildung 4.20). Zusätzlich entstanden zwei neue Fraktionen bei den R_t von 35 bis 37 min und 43 bis 46 min. Dieses Verhalten wurde auch bei der Photolyse des Hohlohseewasser mittels eines Hg-Niederdruckstrahlers gefunden [241].

Die UV_{254nm} -Absorptionssignale zeigten ein ähnliches Verhalten (Abbildung 4.21). Die unbestrahlte Probe hatte einen Doppelpeak mit den R_t von 24,8 min und 29,3 min, wobei der erste bei der photokatalytischen Bestrahlung nahezu ganz verschwand und der zweite sich zu einer höheren R_t von 31,2 min verschob. Diese Ergebnisse deuteten auf eine Abnahme der stark UV_{254nm} absorbierenden und hochmolekularen Fraktion des Hohlohseewassers bei photokatalytischer Bestrahlung hin. In den UV_{254nm} -Absorptionssignalen traten bei photokatalytischer Bestrahlung entsprechend wie bei den DOC-Signalen zwei weitere Fraktionen bei R_t von 35,5 min und - allerdings mit deutlich niedriger Intensität - bei R_t von 42,5 bis 48,5 min auf.

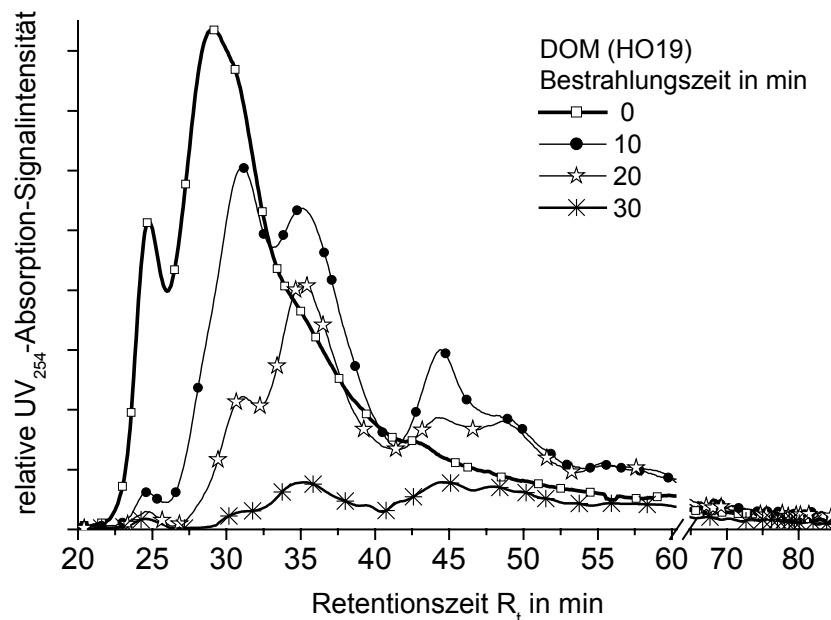


Abbildung 4.21: UV_{254nm} -Absorptionsspektren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten HO19 Proben nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5 \text{ g/L}$) als Referenz (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7 \text{ mg/L}$; Referenz HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7 \text{ mg/L}$) und der HO19 Proben nach unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 5$; P_p II).

Die Ergebnisse deuten auf eine Verringerung des mittleren hydrodynamischen Radius und damit auch der mittleren Molmasse der Moleküle bei der photokatalytischen solaren UV-Bestrahlung hin. Diese Moleküle sollten, wie beobachtet, bei höheren R_t eluieren und auch keine sehr hohe spezifische UV_{254nm} -Absorption aufweisen. Die neu entstandenen Fraktionen weisen typische R_t von aliphatischen Dicarbonsäuren sowie von Monocarbonsäuren mit R_t von 36 bis 46 min auf [240]. Da aliphatische Dicarbonsäuren sowie Monocarbonsäuren keine UV-Strahlung der Wellenlänge um 254 nm absorbieren, wurden im R_t -Bereich von 35 bis 48 min offensichtlich auch UV_{254nm} absorbierende Stoffe wie beispielsweise mehrfach carboxylisch substituierte Aromaten eluiert [242]. Mit zuneh-

mender Bestrahlungszeit wurde DOM stufenweise abgebaut, dabei entstanden Substanzen mit kleinerer mittlerer Molmasse, doch fand nach 30 Minuten Bestrahlungszeit noch keine vollständige Mineralisation statt. Die Abbauprobe zeigten deutlich, dass der photokatalytische Abbau des DOM zu Wasser und CO_2 über eine Reihe an organischen Zwischenprodukten stattfand.

Während der CDOC 70 % des DOC (Bypassmessung) der unbestrahlten Hohlhohseeprobe (Referenz) entsprach, nahm der CDOC der länger bestrahlten Proben auf ca. 63 % des DOC ab. Dies deutete ebenfalls auf eine qualitative Veränderungen der DOC-Zusammensetzung hin. Als Ursache für die Festlegung auf dem Säulenmaterial käme zum einen eine Verringerung der elektrostatischen Abstoßungen (Ionenausschlusseffekte) mit dem Säulenmaterial oder zum anderen eine Zunahme an hydrophoben Wechselwirkung durch einen zunehmenden Anteil an unpolaren hydrophoben Gruppen in Frage. Letzteres könnte auch bedeuten, dass der höhermolekulare hydrophilere Anteil des DOM bevorzugt photokatalytisch angegriffen wird und dadurch hydrophobere Abbauprodukte bleiben.

Es trat immer ein geringfügiger Anstieg der DOC Konzentration auf, wenn die DOM Proben nur kurz photokatalytisch bestrahlt wurden. Es war jedoch anzunehmen, dass der leichte Anstieg der DOC Konzentration durch die vorhergehende photokatalytische Oxidation des DOM entstand und dass somit der Wirkungsgrad der Oxidation bei der DOC Analyse dieser Proben leicht anstieg. Dies wäre ein Hinweis, dass der Oxidationsprozess der DOC Analyse möglicherweise keine vollständige Oxidation des DOM erzielte.

4.4.2 Einfluss der Matrix

Zu behandelnde kontaminierte Wässer weisen meistens eine sehr komplexe Matrix auf, und können über ihre unterschiedlichen Begleitstoffe einen Einfluss auf den photokatalytischen Einzelstoffabbau haben. Bekannt ist, dass die Anwesenheit von Chlorid bei niedrigen pH-Werten und von Carbonat bei pH-Werten von 8 bis 9 sich negativ auf die Eliminationsraten organischer Inhaltsstoffe auswirken [153,243]. Selten liegen Ergebnisse zur photokatalytischen Oxidation organischer Einzelstoffe im Wasser mit komplexer Matrix wie z. B. strukturell ähnlichen oder verschiedenen organischen Substanzen und/oder DOM vor. DOM selbst wird photokatalytisch abgebaut (Kapitel 4.4.1) und könnte den photokatalytischen Abbau von organischen Verbindungen (Kapitel 2.3.7) wesentlich beeinflussen.

Um die komplexe Situation in realen Abwässer oder Rohwässer zu simulieren, wurde der Einfluss der DOM (HO19) und/oder anderer Xenobiotika auf den photokatalytischen Abbau des Iomeprols, der Clofibrinsäure und des Carbamazepins untersucht. Der Einfluss der Ausgangskonzentration der DOM auf die photokatalytische Abbaukinetik der Xenobiotika ist anhand des Carbamazepins in Abbildung 4.22 gegeben. Wie schon im Kapitel 4.4 angemerkt, wird die Konzentrationsabnahme bei der heterogenen Photokatalyse im allgemeinen mit den zwei Grenzfällen der L-H-Kinetik (Gleichung 2.31 und Gleichung 2.30) beschrieben (siehe Kapitel 2.1.4). Die photokatalytische Abnahme der Carbamazepinkonzentration bei niedriger Photokatalysatorkonzentration ($\rho = 100 \text{ mg/L}$) konnte in Anwesenheit einer niedrigen DOM-Konzentration mit einer Kinetik erster Ordnung und bei höheren DOM-Konzentration mit einer Kinetik nullter Ordnung beschrieben werden. Der photokatalytische Abbau des Carbamazepins wurde langsamer mit zunehmender DOM-Konzentration. Eine mögliche Ursache hierfür wäre, dass die hohe DOM-Konzentration durch eine konkurrierende Adsorption die Kapazität des Adsorbens überschritt. Der Abbau des Carbamazepins in Anwesenheit einer mittleren DOM-Konzentration zeigte eine Mischung aus einer

Kinetik nullter Ordnung am Anfang und einer Kinetik erster Ordnung gegen Ende der Bestrahlungszeit. Ein Grund für diesen Verlauf wäre, dass am Anfang ein Teil der DOM abgebaut wurde und somit im weiteren die Kapazität des TiO_2 nicht mehr überschritten wurde. Hier sollte aber auch berücksichtigt werden, dass möglicherweise mit zunehmender Schadstoffkonzentration der reduktive Teilschritt der Elektronenübertragung des Photokatalysators (L_B) geschwindigkeitsbestimmend wird.

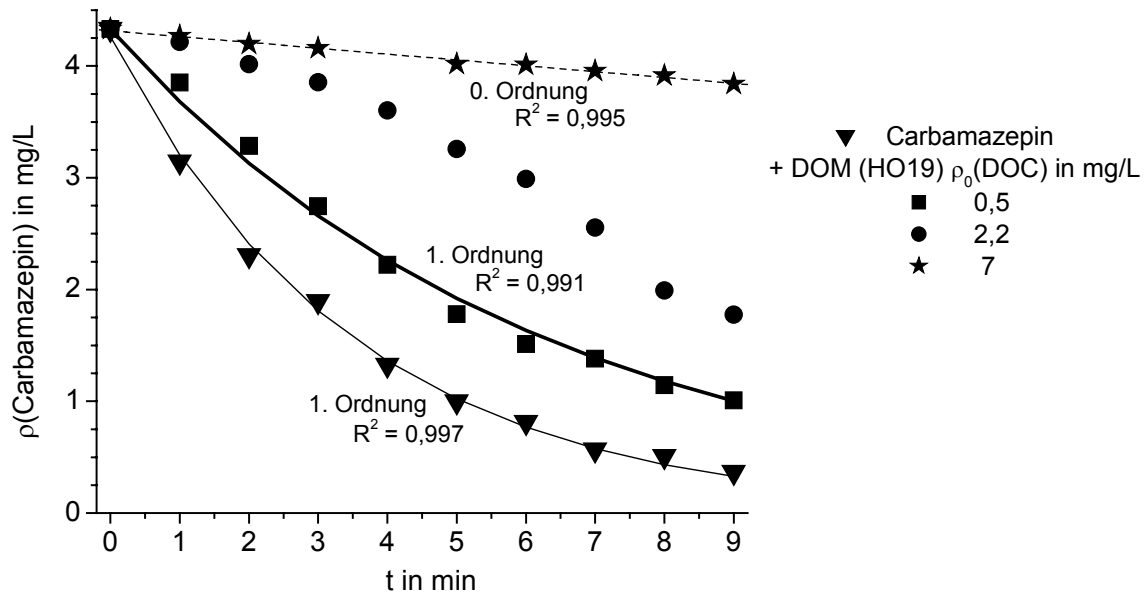


Abbildung 4.22: Kinetik der Konzentrationsabnahme des Carbamazepins ($\rho_0 = 4,2 \text{ mg/L}$) in Abwesenheit und Anwesenheit von DOM unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen unter photokatalytischer Bestrahlung (P25, $\rho = 100 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 6,5$) mittels simulierter solarer UV-Strahlung, P_p II.

Zum Vergleich der photokatalytischen Aktivität der beiden TiO_2 -Materialien P25 und Hombikat UV100, wurden die Versuche bei einer höheren Photokatalysatorkonzentration durchgeführt, um einen Kinetikansatz erster Ordnung nutzen zu können. Um den Einfluss von Zwischen- bzw. Abbauprodukten auf die Abbaukinetik zu verringern, wurde auch hier bei der Formulierung der kinetischen Ansätze nur die anfängliche Abbaureaktion berücksichtigt (siehe Kapitel 4.2 und 4.4).

Die photokatalytischen Abbaukonstanten des Iomeprols in Anwesenheit der DOM oder des weiteren RKM, Iopromid, sind in der Abbildung 4.23 gezeigt. Das Iomeprol wurde auch in Anwesenheit der DOM oder des Iopromids mit Hombikat UV100 schneller abgebaut als mit P25. Der photokatalytische Abbau des Iomeprols wurde durch die Anwesenheit der DOM oder des Iopromids verringert, während gleichzeitig die DOM und das Iopromid photokatalytisch abgebaut wurden. Die DOC-Signale der SEC Chromatogramme zeigen den gleichzeitigen photokatalytischen Abbau des Iomeprols und der DOM (Abbildung 4.24). Die konkurrierende Hemmung der Photokatalyse des Iomeprols war beim P25 viel stärker ausgeprägt als beim Hombikat UV100. Die konkurrierenden Absorptionen des TiO_2 und der DOM konnten jedoch nur teilweise die Abnahme der photokatalytischen Aktivität erklären. Das HO19 absorbierte bei den Konzentrationen $\rho_0(\text{DOC}) = 0,5, 2,5$ und 6 mg/L bis zu 3,5 %, 16 % bzw. 35 % der eingestrahelten Photonenstromdichte (Kapitel 4.2.1). Der photokatalytische Abbau hingegen wurde beim P25 um 57 %, 88 % und 93 % und beim

Hombikat UV100 um 1 % bei $\rho_0(\text{DOC}) = 0,5 \text{ mg/L}$ und um 25 % bei $\rho_0(\text{DOC}) = 6 \text{ mg/L}$ reduziert. Die stärkere Hemmung des photokatalytischen Abbaus des Iomeprols durch DOM mit P25 kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist der photokatalytische Abbau der DOM mit P25 gegenüber Hombikat UV100 schneller und/oder die Adsorption der DOM an P25 ist besser. Zum anderen hat Hombikat UV100 eine viel größere spezifische Oberfläche als P25 und sollte somit weniger durch eine konkurrierende Adsorption der eingesetzten Konzentration an DOM beeinflusst werden. P25 hatte bei TiO_2 -Konzentrationen mit bis zu 5 g/L die höhere photokatalytische Aktivität beim Abbau des TOC eines stark ligninhaltigen Papierindustriewassers (pH-Wert von 3). Analog zur Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität verhielt sich die adsorbierte TOC Konzentration bei verschiedenen TiO_2 Konzentrationen [239]. Folglich spielte die Konkurrenz um die Adsorptionsplätze des TiO_2 (Kapitel 4.3 und 4.4.1) und die Konkurrenz um die reaktiven Spezies des Photokatalysators (Kapitel 2.3.7) eine sehr wichtige Rolle bei der Hemmung des photokatalytischen Abbaus des Iomeprols in Anwesenheit der DOM.

Der photokatalytische Abbau des Iomeprols zeigte in Anwesenheit von Iopromid als Konkurrent ein ähnliches aber nicht so ausgeprägtes Verhalten. In Anwesenheit des Iopromids war der Wert der photokatalytischen Abbaukonstante des Iomeprols beim P25 um 38 % und beim Hombikat UV100 um 15 % kleiner. Die konkurrierende Hemmung des Iopromids beruhte möglicherweise auf der Konkurrenz um die Adsorptionsplätze des TiO_2 und um die reaktiven Spezies der photokatalytisch aktiven Materialien.

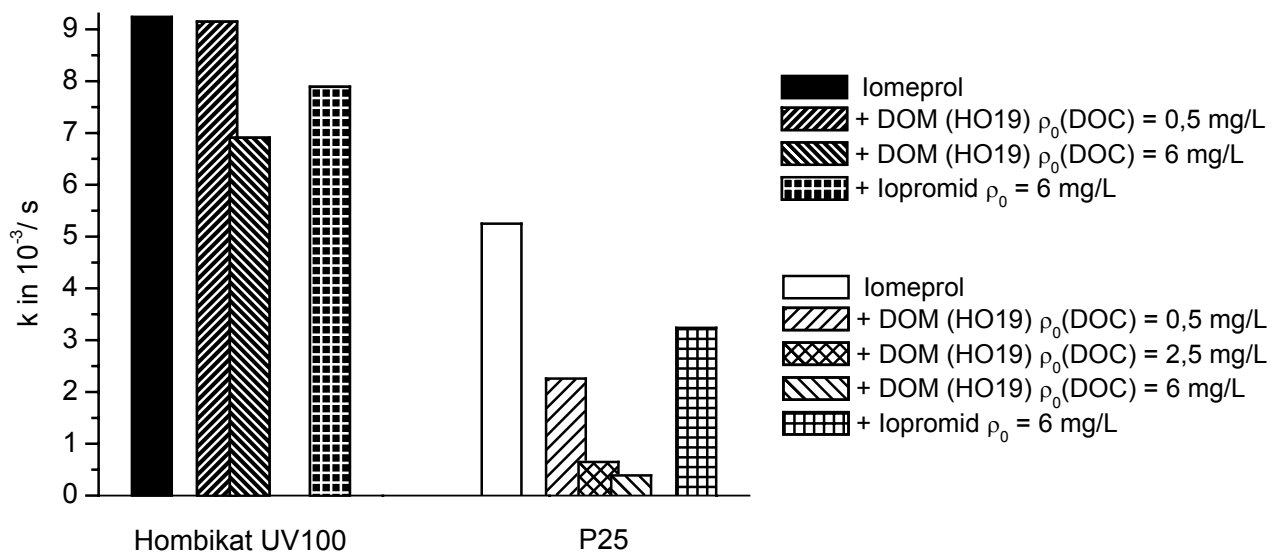


Abbildung 4.23: Photokatalytische Abbaukonstanten des Iomeprols ($\rho_0 = 5,2 \text{ mg/L}$) nach einer Kinetik erster Ordnung für Hombikat UV100 und P25 ($\text{TiO}_2, \rho = 0,5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$) in Anwesenheit von DOM mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen oder Iopromid unter photokatalytischer Bestrahlung mittels simulierter solarer UV-Strahlung, P_p II.

Die Adsorptionsversuche (Kapitel 4.3) zeigten, dass Hombikat UV100 im Vergleich zum P25 das bessere Adsorbens für Iomeprol war. Die photokatalytischen Abbauprobe des Iomeprols bewiesen, dass das Hombikat UV100 mit $\text{TiO}_2 \rho = 0,5 \text{ g/L}$ photokatalytisch aktiver als P25 war (Kapitel 4.4). Daher war auch der photokatalytische Abbau des Iomeprols in Anwesenheit einer Matrix in Form von DOM oder einem anderen RKM mit Hombikat UV100 schneller gegenüber P25 und

wesentlich weniger gehemmt. Möglicherweise begünstigte die schnellere Elektronenübertragung als eine spezielle Materialeigenschaft des Hombikat UV100 auch in Anwesenheit anderer photokatalytisch abbaubarer Schadstoffe (Kapitel 4.4) den photokatalytischen Abbau des Iomeprols gegenüber dem Abbau mit P25. Für die Einzelsubstanz Iopromid hatten beide Photokatalysatormaterialien nahezu die gleiche photokatalytische Aktivität (Tabelle 4.4). Eine stärkere konkurrierende Hemmung des photokatalytischen Iomeprolabbaus in Anwesenheit des Iopromids wurde daher bei P25 erwartet und auch bestätigt.

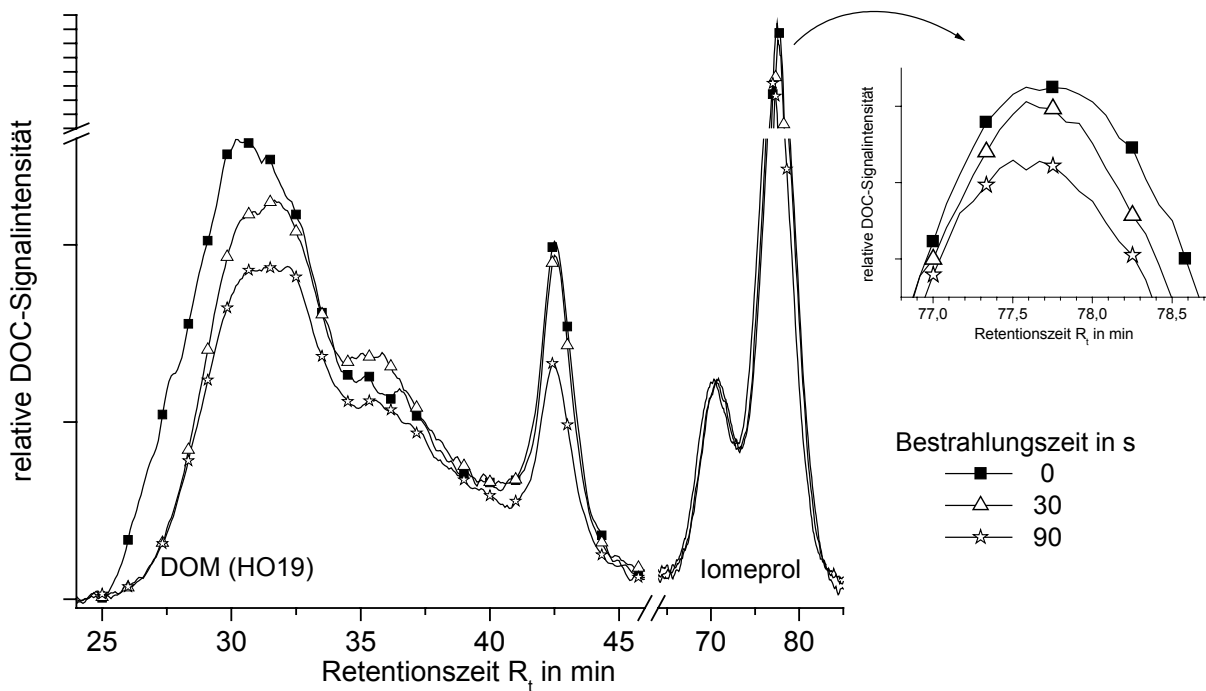


Abbildung 4.24: DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten nach der Adsorption an P25 zentrifugierten Proben (Referenz) mit Iomeprol, $\rho_0 = 5,2$ mg/L und mit HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 6$ mg/L und der Proben bei unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 6,5; P_p II).

Die photokatalytischen Abbaukonstanten der Clofibrinsäure (Tabelle 4.5) und des Carbamazepins (Tabelle 4.6) in Anwesenheit eines anderen Arzneimittels und der DOM wurden für beide TiO₂-Materialien über eine Kinetik erster Ordnung bestimmt. Der photokatalytische Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins in Anwesenheit der Störsubstanzen lief mit P25 schneller ab als mit Hombikat UV100. Die Verzögerung des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure und des Carbamazepins durch die DOM war beim P25 viel stärker ausgeprägt als beim Hombikat UV100 und das wiederum eindeutiger für die Clofibrinsäure als für das Carbamazepin. Möglicherweise favorisierte hier die Adsorption der DOM an das P25 und DOM wurde daher bevorzugt abgebaut. Zusätzlich hat Hombikat UV100 eine viel größere spezifische Oberfläche als P25 und sollte somit weniger durch eine konkurrierende Adsorption der eingesetzten Konzentration an DOM bzw. an Xenobiotika beeinflusst werden. Die Verzögerung des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure in Gegenwart von HO19 $\rho_0(\text{DOC}) = 2,5$ mg/L betrug 98 % bei P25 und 82 % bei Hombikat UV100 während nur 16 % der eingestrahelten Photonenstromdichte absorbiert wurde (Kapitel 4.2.1). Die Strahlungsabschwächung durch den inneren Filtereffekt der DOM kann daher

nicht die einzige Ursache der Hemmung sein. Da die Clofibrinsäure bei den Adsorptionsuntersuchungen und den photokatalytischen Abbauversuchen deprotoniert vorlag, wäre eine bessere Adsorption an das TiO₂ als beim Carbamazepin zu erwarten, und wurde auch durch die Adsorptionsergebnisse (Tabelle 4.3) bestätigt. Da DOM eine leicht negativ geladene Oberfläche besitzt und möglicherweise mit der Clofibrinsäure um die gleichen Adsorptionsplätze konkurriert, wäre ein stärker inhibierenden Einfluss der DOM bei der Clofibrinsäure zu erwarten und wurde auch gefunden.

Tabelle 4.5: Photokatalytische Abbaukonstanten der Kinetik erster Ordnung von Clofibrinsäure ($\rho_0 = 0,5 \text{ mg/L}$) in Anwesenheit von Carbamazepin und DOM mit suspendiertem TiO₂ (Hombikat UV100 oder P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$; $\rho_t/\rho_0 > 0,7$; pH = 6,5; P_p II).

TiO ₂	ρ_0 (Carbamazepin) in mg/L	DOM (HO19) ρ_0 (DOC) in mg/L	k in 10 ⁻³ 1/s
P25			22
	1		11
	5,5		4,3
	1	1	1,2
	1	2,5	0,4
Hombikat UV100			2,8
	1		1,3
	5,5		0,73
	1	1	0,94
	1	2,5	0,5

Tabelle 4.6: Photokatalytische Abbaukonstanten der Kinetik erster Ordnung von Carbamazepin ($\rho_0 = 1 \text{ mg/L}$) in Anwesenheit von Clofibrinsäure und DOM mit suspendiertem TiO₂ (Hombikat UV100 oder P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$; $\rho_t/\rho_0 > 0,7$; pH = 6,5; P_p II).

TiO ₂	ρ_0 (Clofibrinsäure) in mg/L	DOM (HO19) ρ_0 (DOC) in mg/L	k in 10 ⁻³ 1/s
P25			12,6
	0,5		6,5
	0,5	1	1,2
	0,5	2,5	0,64
Hombikat UV100			1,0
	0,5		0,43
	0,5	1	0,33
	0,5	2,5	0,29

Die Anwesenheit der Clofibrinsäure $\rho_0 = 0,5 \text{ mg/L}$ hatte auf den photokatalytischen Abbau des Carbamazepins mit beiden TiO₂-Materialien nahezu den gleichen inhibierenden Einfluss. Die Verlangsamung des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure war erst in Anwesenheit einer höheren Carbamazepinkonzentration $\rho = 5,5 \text{ mg/L}$ beim P25 ausgeprägter als beim Hombikat UV100. Erst höhere Konzentrationen an Xenobiotika hatten einen stärkeren inhibierenden Einfluss auf das Photokatalysatormaterial, das für die Störsubstanz photokatalytisch aktiver und das bessere Adsorbens war. Im allgemeinen schien die Verzögerung des photokatalytischen Abbaus in Anwe-

senheit einer Matrix in Form von organischen Störsubstanzen durch die Kombination verschiedener Einflüsse zu entstehen. Dazu würde die konkurrierende Adsorption z. B. durch DOM, die konkurrierende Adsorption an TiO_2 , was zu einer Belegung der Adsorptionsplätze und möglicherweise auch zu einer Oberflächendesaktivierung führt, und schließlich auch die Konkurrenz um die reaktiven Spezies an den aktiven TiO_2 -Stellen gehören.

4.4.3 Abbauprodukte und Abbauverhalten

Clofibrinsäure

Um die photokatalytisch gebildeten Nebenprodukte der Clofibrinsäure zu identifizieren und um das photokatalytische Abbauverhalten mit beiden Photokatalysatormaterialien zu verfolgen, wurde diese mit hohen Ausgangskonzentrationen ($\rho_0 \approx 200 \text{ mg/L}$) mehrmals bis zu 45 min mit einer TiO_2 -Konzentration von $0,5 \text{ g/L}$ im UV-Sonnenlichtsimulator bestrahlt. Der photokatalytische Abbau der Clofibrinsäure führte mit P25 und Hombikat UV100 zu den gleichen Nebenprodukten, die bis auf das Phenol auch mit den photochemischen Abbauprodukten der Clofibrinsäure identisch waren. Das lässt darauf schließen, dass bei der Photokatalyse (Abbildung 4.25) die gleichen reaktiven Spezies wie beim photochemischen Abbau beteiligt waren (Kapitel 4.2.3). Der photokatalytische Abbau verlief jedoch schneller als der photochemische.

Die möglichen primären reduktiven und oxidativen Reaktionsschritte der Clofibrinsäure mit den reaktiven Spezies des Photokatalysators sind in Abbildung 4.25 gezeigt.

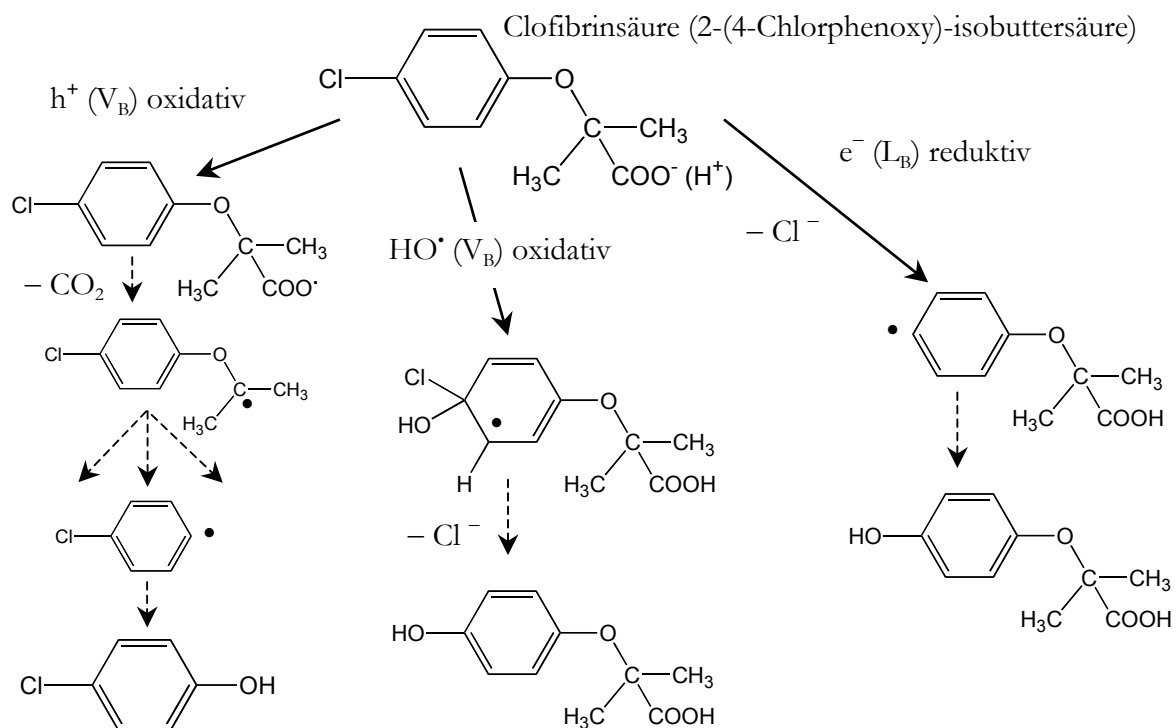


Abbildung 4.25: Mögliche reduktive und oxidative Reaktionsschritte der Clofibrinsäure mit den reaktiven Spezies des Photokatalysators TiO_2 .

Ein oxidativer Reaktionspfad der Clofibrinsäure würde über eine Elektronenabgabe der Carboxylgruppe an das gebildete Loch des Photokatalysators im V_B starten und über die Decarboxylierung (Photo-Kolbe) zum Chlorphenylradikal und zum Aceton führen [134,244]. Eine Weiterreaktion des

Chlorphenylradikals könnte unter anderem zu bicyclische Abbauprodukten führen. Die Untersuchungen mittels der HPLC/MS/MS zeigten beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure analog zum photochemischen Abbau die $[M-H]^-$ -Ionenpaare $m/z = 187/189$ und $m/z = 203/205$, denen die molare Masse von 188,6 g/mol und 204,6 g/mol mit den möglichen Summenformeln $C_{12}H_9Cl$ und $C_{12}H_9ClO$ bicyclischer Strukturen zugeordnet werden konnten. Doch aufgrund der Ähnlichkeit der Fragmentierung des Ions $m/z = 203/(205)$ (Anhang Abbildung 9.5) mit der des Ions $m/z = 143$ (Anhang Abbildung 9.6), das dem 4-Chlorhydroxyphenol entsprach, wurde die bicyclische Struktur ausgeschlossen. Ein weiteres Abbauprodukt wäre das Chlorphenol, das nachgewiesen und quantifiziert wurde. Ein oxidativer Angriff des gebildeten HO^\bullet (V_B) würde über eine H-Abstraktion an der aliphatischen Seitenkette unter der Bildung von Radikalen ablaufen. Bevorzugt würde aber eine Addition am elektronenreichen aromatischen Ring erfolgen [84,93]. Die Hydroxylierung der Clofibrinsäure über die Substitution des Cl durch OH wurde durch den Nachweis entsprechender Abbauprodukte 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure und Chlorid bestätigt. Ein möglicher Hinweis des HO^\bullet Angriffs auf die aliphatische Seitengruppe der Clofibrinsäure wäre die Bildung der Hydroxyisobuttersäure, die auch mittels der HPLC/MS/MS nachgewiesen wurde. Ein reduktiver Angriff an der Clofibrinsäure über eine Elektronaufnahme (L_B) wäre durch eine Dechlorierung denkbar, jedoch bei einer einfach halogenierten Verbindung nicht sehr wahrscheinlich [98]. Der Nachweis dieses Reaktionsschrittes anhand der gebildeten Abbauprodukte war nicht möglich, da diese auch über andere möglichen Reaktionswege gebildet wurden.

Ein weiterer Unterschied zum photochemischen Abbau (Abbildung 4.6) war, dass beim photokatalytischen Abbau (Abbildung 4.26) das Hydrochinon in höheren Konzentrationen gebildet wurde.

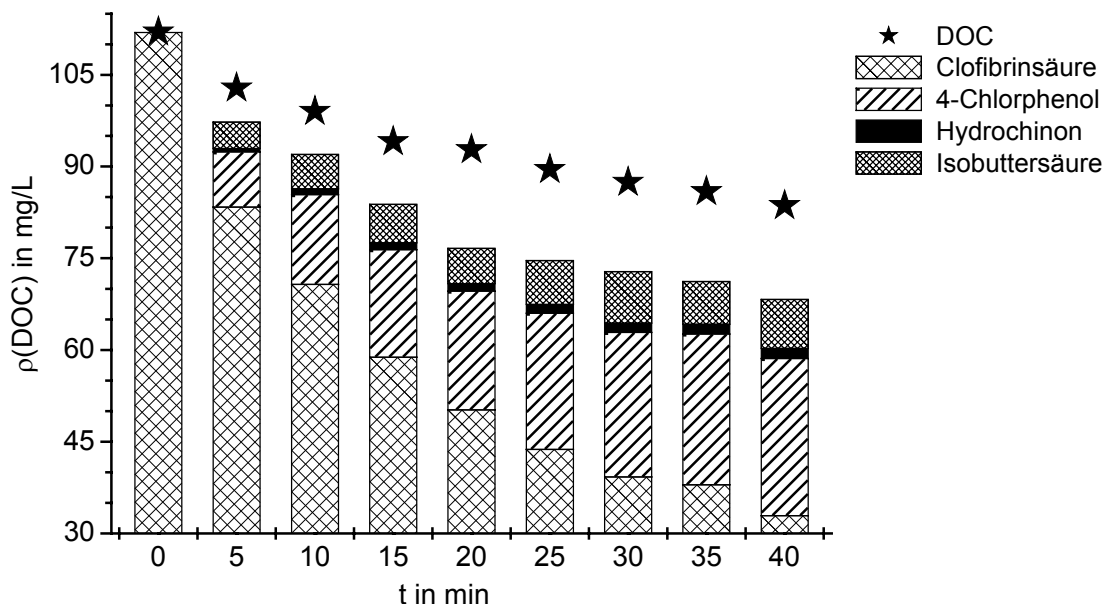


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Gesamtkonzentration an DOC und der Konzentration der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 200$ mg/L), des 4-Chlorphenols, des Hydrochinons und der Isobuttersäure angegeben in $\rho(\text{DOC})$ während der photokatalytischen Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5$ g/L; $\text{pH} = 3,5$; P_p III).

Das Hydrochinon wurde beim Hombikat UV100 im Vergleich zum P25 in niedrigeren Konzentrationen (Bestimmungsgrenze mit HPLC/DAD/FLD bei 0,5 µg/L) nachgewiesen (Abbildung 4.26, Anhang Abbildung 9.23 links). Ein möglicher Grund für die niedrige Hydrochinonkonzentration war der im Vergleich zum P25 schlechtere Abbau der Clofibrinsäure und deren Abbauprodukte z. B. 4-Chlorphenol mit Hombikat UV100. Des Weiteren war beim photochemischen Abbau der Clofibrinsäure die gebildete Isobuttersäurekonzentration im Bezug zur 4-Chlorphenolkonzentration bzw. bei der Korrelation zum Clofibrinsäureabbau (Anhang Abbildung 9.22) wesentlich höher als beim photokatalytischen und wiederum mit P25 höher als mit Hombikat UV100 (Abbildung 4.6, Anhang Abbildung 9.23 links). Möglicherweise wurde die Isobuttersäure bei der Photokatalyse schneller abgebaut bzw. mineralisiert. Aus Publikationen ist bekannt, dass Hombikat UV100 und P25 unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten gegenüber aromatischen und aliphatischen Schadstoffen besitzen. Hombikat UV100 besitzt eine höhere Quantenausbeuten beim Abbau aliphatischer Substanzen und P25 eine entsprechend bessere photokatalytische Aktivität gegenüber den Schadstoffen mit aromatischen Strukturen [121,163,195]. Das bedeutet, dass die Isobuttersäure als eine aliphatische Säure mit Hombikat UV100 schneller abgebaut werden würde als mit P25. Dies bestätigten die niedrigeren Isobuttersäurekonzentrationen bei der Photokatalyse mit Hombikat UV100 (Anhang Abbildung 9.22). Gleichzeitig würde aber auch das Hombikat UV100 das 4-Chlorphenol nicht so schnell photokatalytisch angreifen und zum Hydrochinon bzw. 4-Chlorbrenzcatechin weiterreagieren. Dies wurde durch die wesentlich höheren Konzentrationen des Hydrochinons und des 4-Chlorbrenzcatechins während des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure mit P25 im Vergleich zu Hombikat UV100 bestätigt.

Die Clofibrinsäurekonzentration nahm innerhalb einer photokatalytischen Bestrahlungsdauer von 40 Minuten im UV-Sonnenlichtsimulator mit P25 um 71 % von 200 mg/L auf 59 mg/L ab. Die DOC-Konzentration (Abbildung 4.26) und die AOX-Konzentration (Abbildung 4.27) nahmen währenddessen nur um 25 % bzw. um 26 % ab. Diese Werte wiesen auf einen schnellen Abbau der Clofibrinsäure sowie eine langsame Dechlorierung und Mineralisation über Nebenprodukte hin. Ein Vergleich der Summe der Clofibrinsäurekonzentration und ihrer quantifizierten Abbauprodukte mit der DOC-Konzentration beim photokatalytischen Abbau mit P25 zeigte, dass noch weitere nicht quantifizierte Abbauprodukte gebildet wurden. Die Abnahme der DOC-Konzentration zeigte, dass ein Teil der Clofibrinsäure mineralisiert wurde oder aber als flüchtige Abbaubzw. Zwischenprodukte verdampften.

Im Unterschied zu den Ergebnissen mit P25 entsprach beim Hombikat UV100 die Summe der Clofibrinsäure und der quantifizierten Abbauprodukte nahezu den DOC-Werten (Anhang Abbildung 9.23 links). Hombikat UV100 zeigte bei einer Korrelation der DOC-Konzentrationsabnahme zur Abnahme der Clofibrinsäurekonzentration eine nur leicht geringere DOC-Abnahme als mit P25 (Anhang Abbildung 9.24). Es wurde angenommen, dass die nicht quantifizierten Nebenprodukte beim Photokatalysator Hombikat UV100 nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet wurden. Die Messungen anhand der HPLC/MS/MS bestätigten diese Annahme, da beim Hombikat UV100 die gleichen Abbauprodukte als bei der photokatalytischen Bestrahlung mit P25 jedoch mit deutlich geringeren Intensitäten detektiert wurden.

Während des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure wurde die Abnahme der AOX-Konzentration gemessen. Die AOX-Werte entsprachen bei Bestrahlungsbeginn der Summe der gemessenen Konzentrationen an Clofibrinsäure und ihrem Abbauprodukt 4-Chlorphenol, doch mit zunehmender Bestrahlungszeit waren die Summen niedriger als die AOX-Werte (Abbildung

4.27). Dies deutet auf weitere chlorierte Abbauprodukte mit einer geringeren Konzentration hin, die bei längerer Bestrahlungszeit gebildet wurden. Ein weiterer Beweis, dass nicht alle chlorierten Verbindungen quantifiziert wurden, zeigte die Chlorbilanz in Abbildung 4.27. Hierzu wurde die Summe aus der gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentration gebildet. Die Ausgangschlorkonzentration der eingesetzten Clofibrinsäure konnte während der Photokatalyse mit P25 zu Beginn der Bestrahlung mit bis zu 98 % quantifiziert werden. Während der Bestrahlungsdauer von 45 Minuten wurde die Chlorbilanz schlechter und konnte gegen Bestrahlungsende nur zu 92,5 % quantifiziert werden.

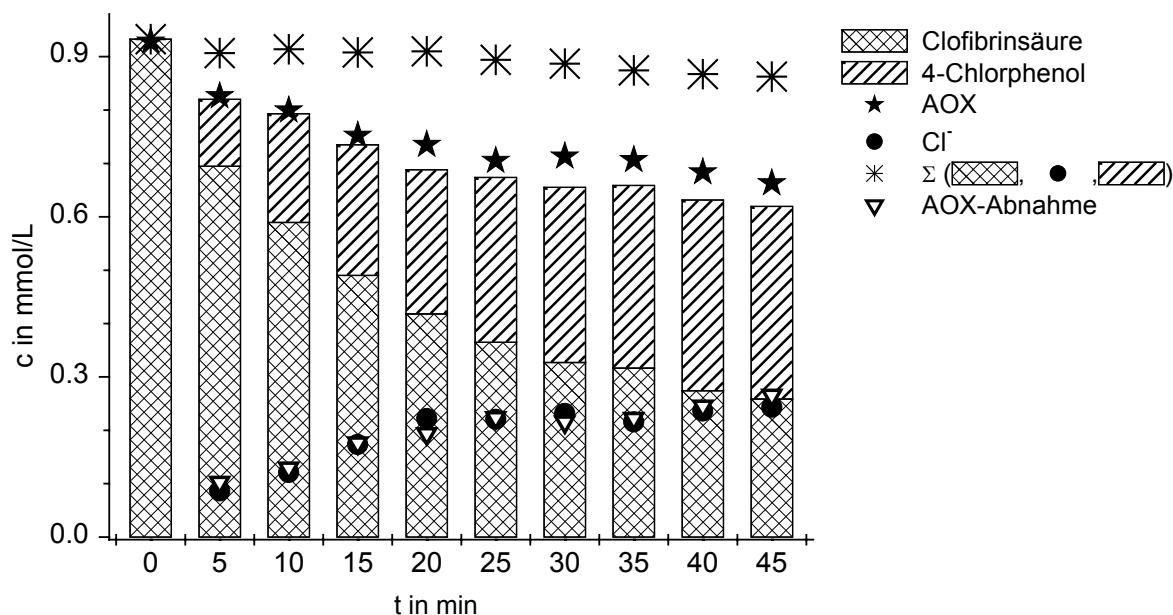


Abbildung 4.27: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration, der Konzentration der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,933$ mmol/L), des 4-Chlorphenols, des Chlorids und der AOX-Abnahme sowie der Chlorbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 3,5; P_p III).

Beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure mit P25 entspricht die gemessene molare Chloridkonzentrationszunahme der molaren AOX-Konzentrationsabnahme (Abbildung 4.27). Daher wurde angenommen, dass flüchtige chlorierte organische Abbauprodukte während des Bestrahlungszeitraums, der Probenaufbereitung und der Probenanalyse nicht verdampften. Weitere chlorierte Abbauprodukte wurden mittels der HPLC/MS/MS nachgewiesen und teilweise als 4-Chlorhydroxyphenol (4-Chlorbrenzcatechin) identifiziert. Den anderen chlorierten Ionenpaaren ($m/z = 179/181$; $187/189$ und $203/205$) konnten keine eindeutigen Strukturen zugeordnet (Kapitel 4.2.3) werden. Für das 4-Chlorbrenzcatechin wurden wesentlich höhere Intensitäten beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure mit P25 als mit Hombikat UV100 gemessen, hierbei wurde auch die niedrigere Konzentration des Chlorphenols aufgrund des schlechteren Abbaus der Clofibrinsäure mit Hombikat UV100 berücksichtigt (Anhang Abbildung 9.23). Das würde mit der oben angemerkten Eigenschaft der schlechteren photokatalytischen Aktivität des Hombikat UV100 gegenüber Aromaten übereinstimmen und somit die niedrigen Konzentrationen an 4-Chlorbrenzcatechin und Hydrochinon erklären und bestätigen. Beim photokatalytischen Abbau der Clofibrin-

säure mit Hombikat UV100 wurde eine sehr geringe AOX-Konzentrationsabnahme festgestellt. Die Summe aus der Clofibrinsäurekonzentration und der Chlorphenolkonzentration war nahezu konstant und entsprach der AOX-Konzentration (Anhang Abbildung 9.23 rechts). Hombikat UV100 zeigte bei der Korrelation der AOX-Abnahme zur Konzentrationsabnahme der Clofibrinsäure eine wesentlich geringere AOX-Abnahme als bei P25 (Anhang Abbildung 9.24). Aus diesen Werten wurde abgeleitet, dass mit P25 die chlorierten Zwischenprodukte der Clofibrinsäure besser abgebaut wurden. Dies stimmte mit den niedrigen Intensitäten der HPLC/MS/MS Messungen für die Bildung des 4-Chlorbrenzcatechin mit Hombikat UV100 (s. o.) überein.

Nach einer photokatalytischen Bestrahlungsdauer von 40 Minuten mit P25 waren 82 % des DOC-Wertes und 92,5 % des AOX-Wertes quantifiziert, wobei der Anteil der quantifizierten chlorierten Verbindungen bei 70 % des DOC-Wertes lag. Daraus lässt sich ableiten, dass ein hoher DOC-Anteil an nichtchlorierten Abbauprodukten wie z. B. der 2- oder 3-Hydroxyisobuttersäure und der 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure nicht quantifiziert wurde.

Ein vereinfachter photokatalytischer Abbauweg der Clofibrinsäure wird in Abbildung 4.28 gezeigt.

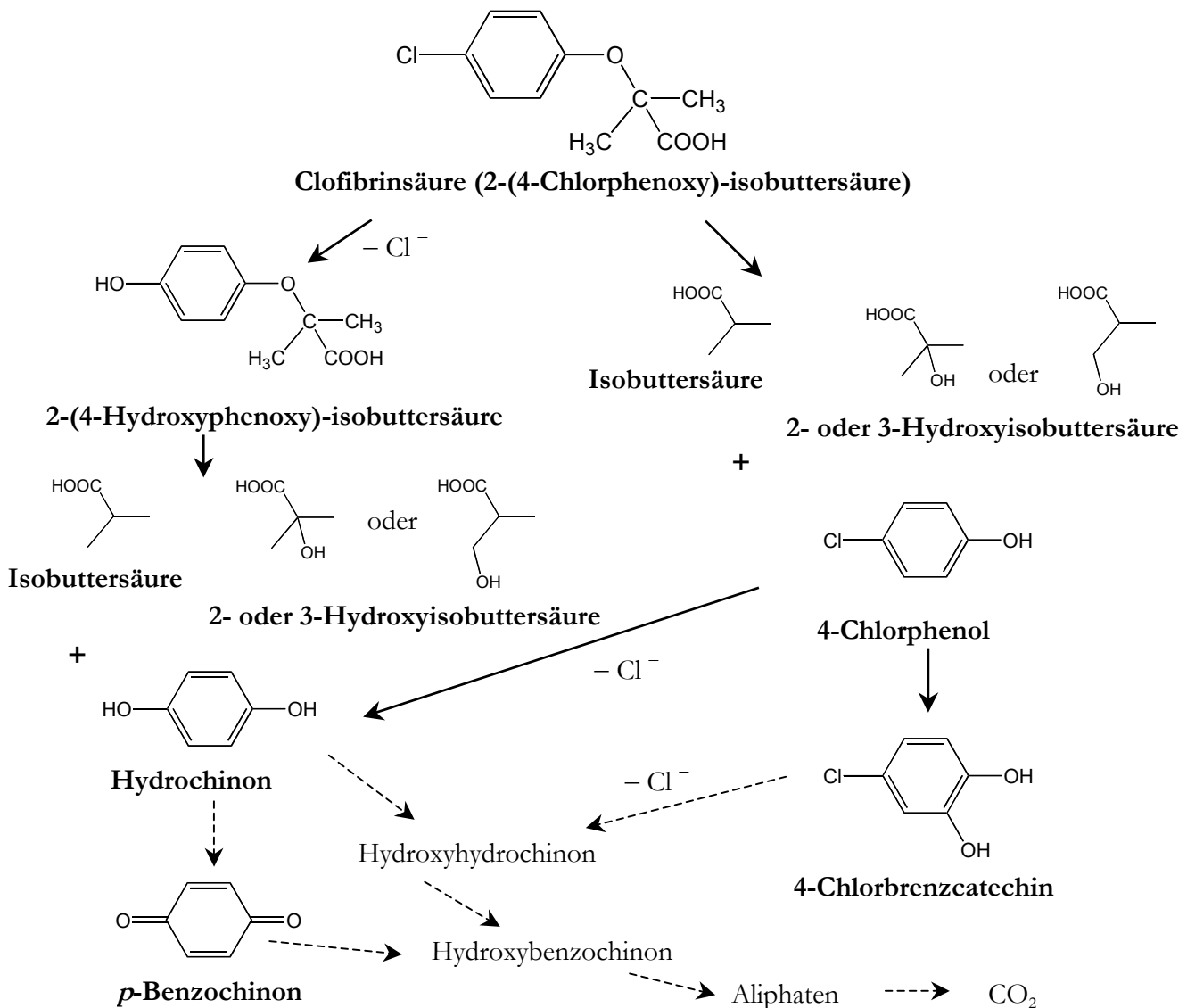


Abbildung 4.28: Vereinfachtes Schema des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure (fett gedruckt sind die identifizierten Zwischenprodukte).

Beruhend auf der Identifizierung der Zwischen- und Abbauprodukte wurde ein mögliches Schema zum photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure aufgestellt (Abbildung 4.28). Diese Abbauwege trafen im wesentlichen auch auf den photochemischen Abbau der Clofibrinsäure zu. Anhand dieser möglichen Abbauwege konnte gezeigt werden, wie die verschiedenen Abbauschritte miteinander verknüpft waren und teilweise verschiedene Reaktionsschritte zu den gleichen Zwischen- und Abbauprodukten führten. Bicyclische Verbindungen wie 2,5,4'-Trihydroxybiphenyl, 5-Chlor-2,4'-Dihydroxybiphenyl und 4-Hydroxyphenylbenzochinon, die bei der Photokatalyse des 4-Chlorphenols angenommen und teilweise im alkalischen von Theurich et al. [121] detektiert worden sind, wurden nicht gesucht. Phenol entstand beim photokatalytischen Abbau des 4-Chlorphenols mit Hombikat UV100 im alkalischen (pH-Wert von 9 bis 12) in sehr geringen Konzentrationen. Mit P25 und im sauren mit P25 und Hombikat UV100 war das Phenol nicht nachweisbar [121]. Dies stimmte mit dem Fehlen des Phenols beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure (pH-Wert von 3,5) überein. Des Weiteren traten Nebenprodukte auf, die beim Abbau des 4-Chlorphenols nachgewiesen wurden [119]. Da das 4-Chlorphenol auch als ein Zwischenprodukt beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure auftrat, konnte eine Übereinstimmung dieser Reaktionsschritte festgestellt werden. Die photokatalytische Oxidation von Phenol verläuft sehr schnell überwiegend über die Zwischenprodukte Hydrochinon und *p*-Benzochinon sowie Resorcin und Brenzcatechin [204]. Eine schnelle Weiterreaktion des Phenols zu Hydrochinon würde auch das Fehlen des Phenols und die Anwesenheit des Hydrochinons in höheren Konzentrationen beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure vor allem bei P25 im Vergleich zum photochemischen Abbau erklären.

Iomeprol

Beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols wurden zahlreiche Zwischenprodukte, die in den Flüssigkeitschromatogrammen größtenteils bei niedrigeren R_f als das Iomeprol zu sehen waren (Anhang Abbildung 9.25), gebildet. Der Vergleich mit den Chromatogrammen des photochemischen Abbaus des Iomeprols (Anhang Abbildung 9.7) zeigte, dass es sich aufgrund der unterschiedlichen R_f offensichtlich um andere Abbauprodukte handelte. Ein überwiegender Anteil der Zwischenprodukte des photokatalytischen Abbaus des Iomeprols kamen bei höheren R_f als die des photochemischen Abbaus. Die Abbauprodukte wurden aufgrund von fehlenden Standardsubstanzen nicht identifiziert.

Das photokatalytische Abbauverhalten des Iomeprols mittels Hombikat UV100 und P25 wurde bei solarer UV-Bestrahlung untersucht (Abbildung 4.29 und Anhang Abbildung 9.26). Bei der photokatalytischen Bestrahlung mit Hombikat UV100 und P25 nahm die Iomeprolkonzentration sehr schnell, die äquivalente AOI-Konzentration langsamer und die DOC Konzentration noch langsamer ab. Zum Beispiel wurde nach 3 Minuten Bestrahlungszeit mit Hombikat UV100 eine Konzentrationsabnahme des Iomeprols von 68,5 % und des äquivalenten AOI von 44,5 % gemessen. Die DOC-Konzentration wurde unterdessen nur um 10,5 % verringert. Diese Unterschiede kamen durch die Bildung von Abbauprodukten vor allem auch iodierter Verbindungen z. B. durch den Verlust von einem oder zwei Iodatomen des Iomeprols während der Bestrahlung zustande. Bestätigt wurde dies durch die Zunahme der Iodidkonzentration während der Photokatalyse.

Die geringen Unterschiede der R_f der Abbauprodukte zu der des Iomeprols könnten durch eine mögliche schrittweise Deiodierung des Iomeprols verursacht werden. Bestätigt wurde dies durch die charakteristische UV-Absorptionsbande der Kohlenstoff-Iod-Bindung bei $\lambda = 245$ nm

[233] bzw. dem charakteristischen UV-Absorptionsbereich der aromatischen Kohlenstoff-Iod-Bindung von $\lambda = 245$ bis 265 nm (Anhang Abbildung 9.9), die in den UV-Absorptionsspektren der Zwischenprodukten bei höheren R_t immer noch vorhanden war. Diese Absorptionsbande war in den meisten UV-Absorptionsspektren der photokatalytisch gebildeten Abbauprodukten sowie bei den Zwischenprodukten des photochemischen Abbau der RKM bei höheren R_t immer noch vorhanden (Anhang Abbildung 9.10). Anhand des Verschwindens dieser UV-Absorptionsbande zu kleineren R_t hin, wurde von einer zunehmenden bis vollständigen Deiodierung ausgegangen. Der Vergleich der Konzentrationsabnahme des Iomeprols nach einer dreiminütigen photokatalytischen Bestrahlungsdauer mit Hombikat UV100 (Abbildung 4.29) und mit P25 (Anhang Abbildung 9.26) von $3,62 \mu\text{mol/L}$ bzw. $2,98 \mu\text{mol/L}$ mit der Konzentrationszunahme des Iodids um $3 \times 2,09 \mu\text{mol/L}$ bzw. $3 \times 0,76 \mu\text{mol/L}$ zeigte, dass Hombikat UV100 sich besser zur Deiodierung von Iomeprol bzw. dessen iodierten Abbauprodukten eignete. Das photokatalytische Abbauverhalten des Iomeprols und des Iopromids stimmte gut mit dem vermuteten Abbau des Iopromids mittels UV/ H_2O_2 über eine Deiodierung überein [35]. Die Summe aus der AOI- und der Iodidkonzentration zeigten, dass nur ein geringer Verlust des eingesetzten Iods auftrat, möglicherweise durch die Bildung von Iod oder durch einen systematischen Fehler bei der AOI-Bestimmung (Kapitel 4.2.3).

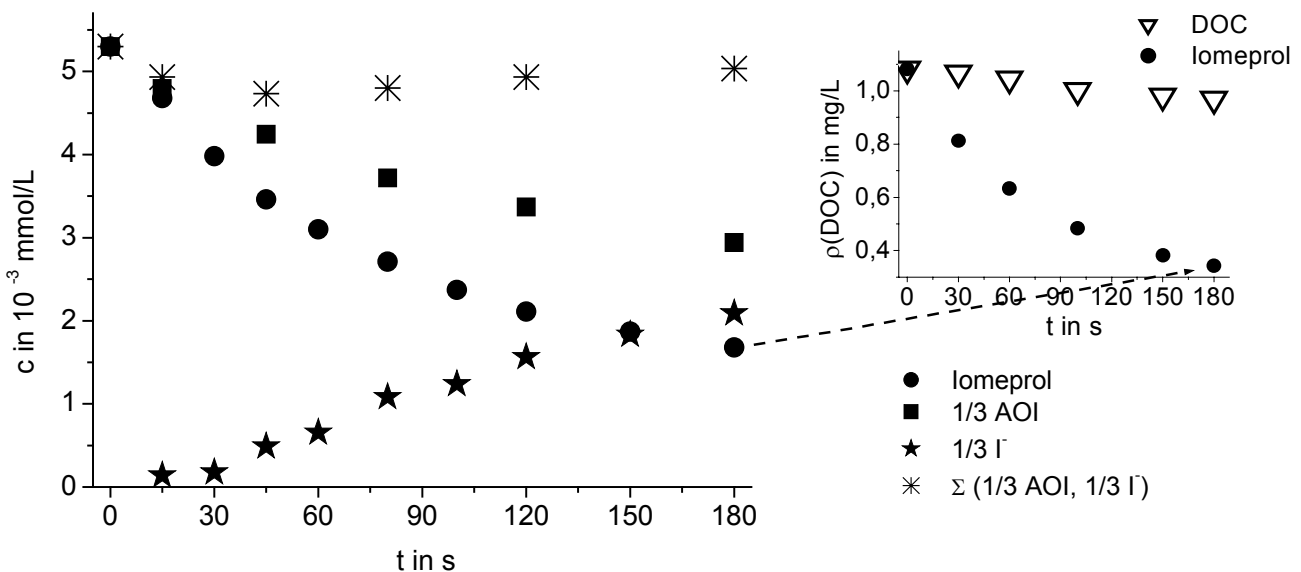


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der Iomeprol- ($c_0 = 0,0053$ mmol/L), der AOI-; der Iodid- und sowie der DOC-Konzentration bei photokatalytischer Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (Hombikat UV100, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 6,5; P_p II).

Analog zu den Ergebnissen des Iomeprols wurden mehrere Neben- bzw. Abbauprodukte beim photokatalytischen Abbau des Iopromids gebildet, die in den Flüssigkeitschromatogrammen bei kleineren R_t als das Iopromid zu sehen waren. Das Abbauverhalten des Iopromids entsprach dem des Iomeprols.

Carbamazepin

Der photokatalytische Abbau des Carbamazepins mit P25 und Hombikat UV100 zeigte die gleichen $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen und Fragmentierungsmuster bei den entsprechenden R_t als beim photochemischen

Abbau. Dazu zählte auch das 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid (Abbildung 4.9), welches auch beim UV/H₂O₂-Verfahren gebildet wird [236]. Das identifizierte 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid bildete auch beim photokatalytischen Abbau durch Weiterreaktion die in der Abbildung 4.11 gezeigten Abbauprodukte (Kapitel 4.2.3) [236]. Den gebildeten Peaks mit ihren unterschiedlichen m/z konnten verschiedene Strukturen entsprechend dem photochemischen Abbau zugeordnet werden.

Die nicht angereicherten Proben des photokatalytischen Abbaus des Carbamazepins zeigten bei niedrigeren R_t als 7 min mehrere Peaks. In den angereicherten Proben jedoch bedingt durch die SPE mittels eines unpolaren C₁₈-Materials fehlten bei den niedrigeren R_t die entsprechenden Peaks. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Bildung von hydrophilen Nebenprodukten (Abbildung 4.9).

Zusätzlich zu den photochemisch nachgewiesenen Ionen kamen beim photokatalytischen Abbau mit Hombikat UV100 (16-fach angereichert) $m/z = 287$ und beim P25 (nicht angereichert) $m/z = 267$ und 287 hinzu.

Trihydroxydihydrocarbamazepin hat eine molare Masse von 286,28 g/mol. Die Peaks mit $m/z = 287$ wurden bei der Photokatalyse mit Hombikat UV100 bei R_t von 7,1 und 7,9 min detektiert. Die Fragmentierungsmuster bei R_t von 7,1 (Anhang Abbildung 9.27) und 7,9 min hatten die gleichen Fragmentionen m/z doch mit unterschiedlicher Intensitätsverteilung, wobei das Fragmention $m/z = 180$ jeweils die höchste Intensität hatte. Bei der Photokatalyse mit P25 wurden Peaks bei den R_t von 6,2; 6,5; 7,1 und 7,5 min nachgewiesen. Die Fragmentierungsmuster bei $R_t = 6,2$ und 7,1 min hatten die gleichen m/z wie beim Photokatalysator Hombikat UV100 doch mit unterschiedlicher Intensitätsverteilung, wobei die Fragmentionen $m/z = 210$ bei $R_t = 6,2$ und $m/z = 180$ bei $R_t = 7,1$ min jeweils die höchste Intensität hatten. Die Fragmentierungsmuster bei $R_t = 6,5$ (Anhang Abbildung 9.28) und 7,5 min hatten die gleichen m/z -Werte mit unterschiedlicher Intensitätsverteilung, wobei das Fragmention $m/z = 196$ jeweils die höchste Intensität hatte. Aufgrund der m/z -Werte und mittels der Fragmentierung ergab sich die Bildung von mehreren Trihydroxydihydrocarbamazepinderivaten. Ob diese Verbindungen gebildet wurden und an welcher Stelle das konjugierte System des Carbamazepins hydroxyliert und hydriert wurde, ließ sich aufgrund fehlender Standards oder entsprechender Vergleichswerte nicht bestimmen. Es wurde jedoch kein Peak mit $m/z = 285$, der einem Tihydroxycarbamazepin zugeordnet werden könnte, nachgewiesen.

Das weitere bei der Photokatalyse mit P25 gebildete Mutterion mit $m/z = 267$ bei R_t von 7,0, 7,5 und 8,0 min wurde in Anlehnung an sein Fragmentierungsmuster einem Hydroxycarbamazepin-epoxid mit einer molaren Masse von 266,25 g/mol zugeordnet.

4.5 Heterogene Photokatalyse in einer Pilotanlage

Der kontinuierliche Langzeitbetrieb der Photokatalyse mittels einer Pilotanlage wurde durch die Kombination einer Membranfiltration mit der photokatalytischen Oxidation ermöglicht. Das TiO₂ wurde erfolgreich über die Mikrofiltration zurückgewonnen und kontinuierlich zur Photokatalyse wiederverwendet. Durch die Wiederverwendung des im Kreislauf geführten TiO₂ wurde die photokatalytische Langzeitaktivität der Photokatalysatormaterialien P25 und Hombikat UV100 getestet. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Wiederverwendung des TiO₂ und des behandelten Wassers die photokatalytische Aktivität des Photokatalysators allmählich abnimmt [216]. Diese Aktivitätsabnahme des Photokatalysators beruht größtenteils auf einer adsorptiven Belegung der TiO₂-Oberfläche mit den anorganischen Abbauprodukten wie z. B. mit dem Anion Cl⁻ [153,216,243]. Des

Weiteren ist bekannt, dass das I^- als ein h^+ bzw. HO^\bullet Scavenger auftritt und daher auch die Oxidationsreaktion hemmen kann [115,245].

Beim kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage nahm die photokatalytische Abbauleistung abhängig von den abzubauenen Xenobiotika nach einem oder zwei Betriebstagen langsam ab. Eine mögliche Ursache der Aktivitätsabnahme des Photokatalysators wären Konkurrenzreaktionen durch den Abbau der Zwischenprodukte oder eine Oberflächenbelegung mit den Abbauprodukten. Da die Aktivitätsabnahme der Photokatalysatormaterialien bei den längeren Bestrahlungen mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung nicht auftrat, konnte der Einfluss durch die Zwischen- und Endprodukte ausgeschlossen werden. Eine weitere Ursache wäre die Abnahme der aktiven Oberfläche durch die Agglomeration der TiO_2 Partikel in Suspension. Es ist bekannt, dass bei pH-Werten nahe am pH_{PZC} (Tabelle 3.1) die Agglomeration des TiO_2 am besten abläuft [216]. Durch den Einsatz eines Ultraschallbads am Zufluss des UV-Reaktors, mit dem Ziel mögliche TiO_2 Agglomerate vor der Photokatalyse zu zerkleinern, wurde jedoch auch kein gleichbleibender photokatalytischer Abbau erzielt. Die Abnahme des photokatalytischen Abbaus eines Gemisches aus Carbamazepin und Clofibrinsäure in der Pilotanlage mit P25 während einer Betriebsdauer von mehreren Tagen ist in der Abbildung 4.30 dargestellt. Dabei lag der Filtratvolumenstrom bei 1 L/h. Die restliche Xenobiotiklösung wurde im Kreislauf geführt. Die Austauschzeit der im TiO_2 -Suspensionsvorratsbehälter vorhandenen Reaktionslösung betrug 15 h, womit sich eine mittlere Bestrahlungsdauer im UV-Reaktor von 3 min ergab.

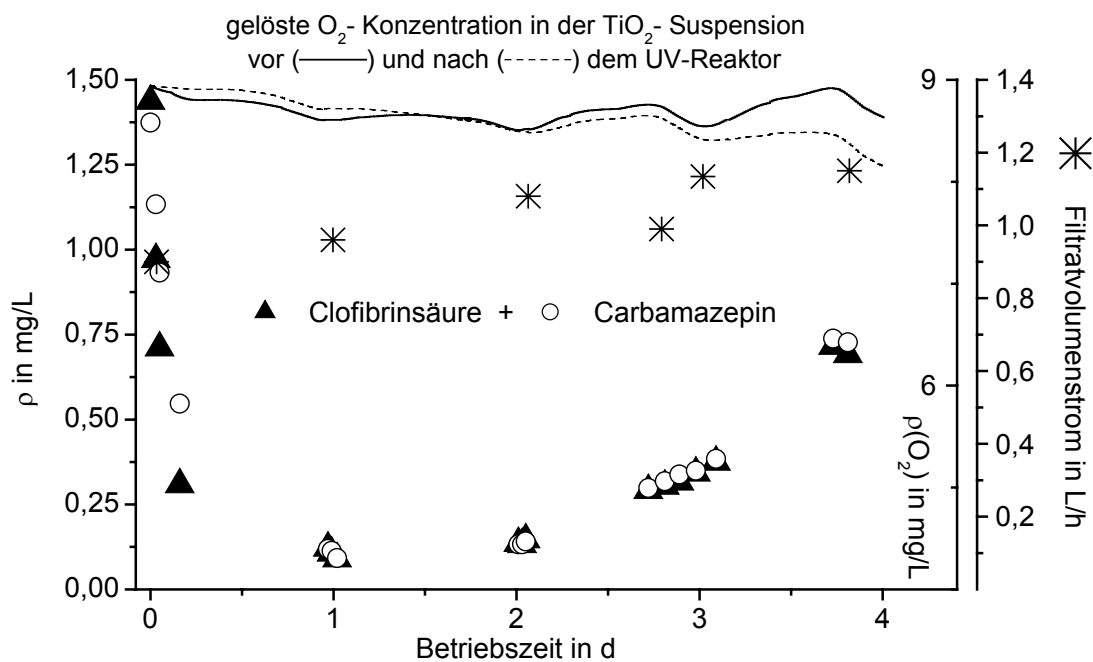


Abbildung 4.30: Konzentrationsverlauf des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure ($\rho_0 = 1,7$ mg/L) und Carbamazepin ($\rho_0 = 1,4$ mg/L) sowie des gelösten Sauerstoffs und des Filtratvolumenstroms während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; $T = 21$ °C \pm 2 °C).

Beim photokatalytischen Abbau der Xenobiotika in der Pilotanlage fiel auf, dass sich ein Belag, der sich je nach Xenobiotikum in seiner Farbe unterschied, auf der Lampenhülle ausbildete.

Durch die Ausbildung des Belags auf der Lampenhülle nahmen die in die Suspension einfallende Strahlung und somit auch die photokatalytische Abbauleistung ab. In der Photochemie ist die Ausbildung von Belägen auf Lampenhüllen bei Sauerstoffmangel über eine Radikalpolymerisation bekannt. Da am UV-Reaktorausgang eine ausreichende Sauerstoffkonzentration vorhanden war (Abbildung 4.30), wurde angenommen, dass möglicherweise in der Grenzschicht zwischen Lampenhülle und Suspensionslösung die Sauerstoffkonzentration stark abnahm. Die Elementanalyse des schwarzen Belags, welcher beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure gebildet wurde, zeigte, dass dieser hauptsächlich aus Cu, Al, Mg, Zn und C bestand. Die Ursache zur Ausbildung des Belags lag wohl in der Polymerisation des Hydrochinons und anderer Zwischenprodukte, sowie in der Ablagerung von Partikeln aus den Pumpen, Schläuchen und Steckverbindungen der Pilotanlage. Beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure lag die Hydrochinonkonzentration bedingt durch die niedrige Ausgangskonzentration der Clofibrinsäure in der Pilotanlage an der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/L. Beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols war der Belag rötlich und enthielt möglicherweise Iodatocluster. Ein gelbschwarzer Belag wurde hingegen beim photokatalytischen Abbau des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure und Carbamazepin abgeschieden.

Zum kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage wurde die Lampenhülle mechanisch durch abwischen mit Papiertüchern in 24 h Schritten gereinigt. Ein stabiler photokatalytischer Abbau eines Gemisches aus Carbamazepin und Clofibrinsäure wurde mit der Pilotanlage während einer Betriebsdauer von mehreren Tagen erzielt (Abbildung 4.31 für P25).

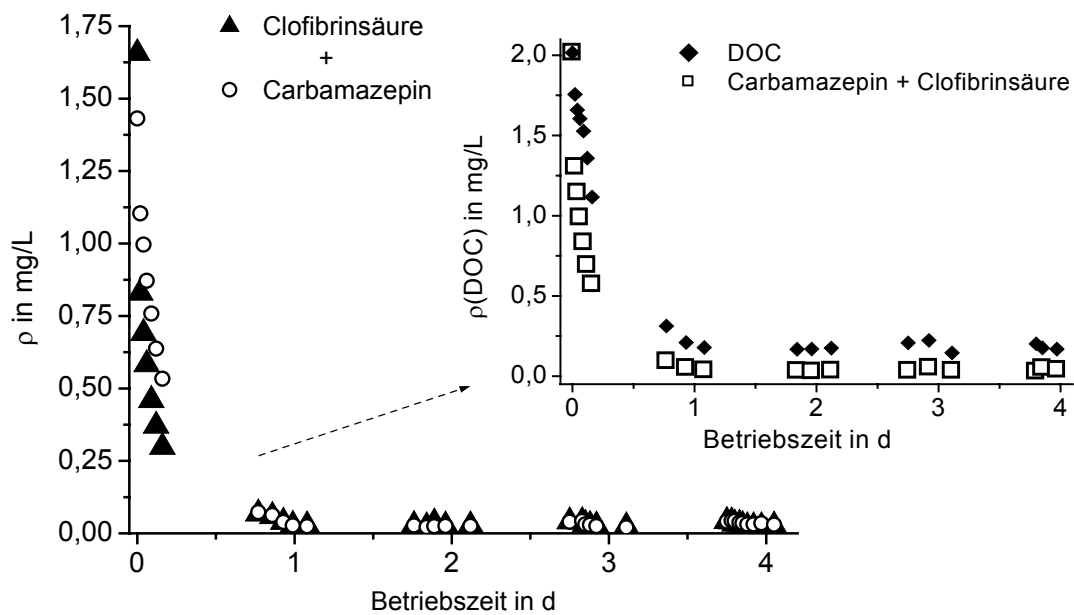


Abbildung 4.31: Konzentrationsabnahme des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure ($\rho_0 = 1,9$ mg/L) und Carbamazepin ($\rho_0 = 1,5$ mg/L) sowie Konzentrationsabnahme des DOC und des berechneten DOC aus der Einzelstoffanalytik während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 21 °C ± 2 °C; Filtratvolumenstrom = 0,7 L/h).

Die konstante photokatalytische Abbauleistung bestätigte die photokatalytische Langzeitaktivität der TiO₂-Materialien bei ihrer Wiederverwendung (Anhang Abbildung 9.29 für Hombikat UV100). Bei einem Filtratvolumenstrom von 0,7 L/h wurde in der quasi Gleichgewichtsphase (*steady*

state) der Photokatalyse mit P25 eine Elimination von 98,6 % an Clofibrinsäure, 97,9 % an Carbamazepin und 91,6 % an DOC erzielt (Abbildung 4.31). Die theoretisch berechnete DOC-Konzentration aus der Summe der Clofibrinsäure und des Carbamazepins reduzierte sich um 98 %. Dieser Unterschied wurde durch das Vorhandensein von Abbauprodukten, die auch beim photokatalytischen Abbau mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung entstanden, bestätigt. Der Eliminationsunterschied zwischen der Einzelstoffanalytik und dem Summenparameter war in der quasi Gleichgewichtsphase mit ca. 6,5 % deutlich geringer als in der Einfahrphase mit 10,8 % nach 17 h. Der Unterschied in der Eliminationsleistung konnte nur durch einen stärker bevorzugten photokatalytischen Abbau der Xenobiotika gegenüber ihren Abbauprodukten in der Einfahrphase erklärt werden. Die Xenobiotika adsorbierten möglicherweise besser an das TiO_2 als ihre Abbauprodukte und wurden aufgrund ihrer höheren Konzentration auch vorherrschend abgebaut.

Der photokatalytische Abbau des Gemisches aus Carbamazepin und Clofibrinsäure bei einem Filtratvolumenstrom von 0,8 L/h lief mit Hombikat UV100 (Anhang Abbildung 9.29 sowie Abbildung 4.32) schneller ab als mit P25 (Abbildung 4.31). In der quasi Gleichgewichtsphase, die sich schneller einstellte als bei P25, wurde eine Konzentrationselimination von 94,6 % an Clofibrinsäure und 96,2 % an Carbamazepin erzielt (Anhang Abbildung 9.29). Auch beim Hombikat UV100 lag die Elimination der berechneten DOC-Konzentration aus der Summe der Clofibrinsäure und des Carbamazepins mit 95,7 % höher als die gemessene DOC-Elimination mit 89,3 %. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gemessenen DOC-Elimination war in der Gleichgewichtsphase deutlich geringer als in der Einfahrphase. Auch beim Hombikat UV100 fand ein bevorzugter Abbau der Xenobiotika gegenüber ihren Abbauprodukten statt.

Der Unterschied der photokatalytischen Aktivität beider Photokatalysatormaterialien in der Pilotanlage beim Abbau des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure und Carbamazepin ist in der Abbildung 4.32 dargestellt. Während der Einfahrphase der Pilotanlage bei einer Betriebszeit von 4 h nahmen die Konzentrationen der Clofibrinsäure und des Carbamazepins mit Hombikat UV100 jeweils um 87 % bzw. 96,2 % sowie mit P25 um 48,4 % bzw. 71,8 % ab. Dies beweist einen schnelleren photokatalytischen Abbau des Xenobiotikagemisches mittels Hombikat UV100. Die DOC-Elimination mit 70,4 % bei Hombikat UV100 lief auch schneller ab als bei P25 mit 41,7 %. Die Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen DOC-Elimination lag beim Hombikat UV100 mit 19,1 % etwas höher als beim P25 mit 16,5 %. Dieser Unterschied beruhte möglicherweise auf einer besseren Fähigkeit von P25 gleichzeitig die Xenobiotika und deren Zwischenprodukte photokatalytisch abzubauen.

Im Gegensatz zur Photokatalyse mittels des UV-Sonnenlichtsimulators (Kapitel 4.4.2) schien hier das Hombikat UV100 das aktivere Photokatalysatormaterial für das Gemisch aus Carbamazepin und Clofibrinsäure zu sein (Abbildung 4.32). Beim photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins als Einzelsubstanzen (Tabelle 4.4) und als Gemisch (Tabelle 4.5, Tabelle 4.6) mittels simulierter solarer UV-Strahlung hatte der Photokatalysator P25 die höheren Abbaukonstanten. Eine mögliche Ursache für die Aktivitätsunterschiede der Photokatalysatormaterialien bei den unterschiedlichen Bestrahlungsanlagen wäre die unterschiedliche Strahlungsintensität der verwendeten Lampen (Tabelle 4.1). Es ist bekannt, dass bei größeren TiO_2 -Partikeln und höherer Strahlungsintensität der Elektronentransfer zum Sauerstoff schwieriger ist und so dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend wird [246,247]. Die Primärpartikel des P25 sind größer als die des Hombikat UV100 (Tabelle 3.1 und Abbildung 3.2), doch in der Literatur waren bei der Aggregatgrößenangabe der TiO_2 -Materialien keine pH-Werte (Tabelle 3.1) genannt. Mit Hilfe des Laserab-

schattungsverfahrens ist die Abhängigkeit der Aggregatgröße vom pH-Wert gezeigt worden. Der Durchmesser der P25-Aggregate lag bei einem pH-Wert von 7 bei 4,7 μm und bei einem pH-Wert von 4 bei 3,9 μm [248]. Die Aggregatgröße des Hombikat UV100 war für die verwendeten pH-Werte bei der Photokatalyse nicht bekannt. Aufgrund seiner schnelleren Elektronenübertragungsrate an der Grenzfläche z. B. an den Sauerstoff hätte das Hombikat UV100 hier eine höhere photokatalytische Aktivität als das P25 (Kapitel 2.3.6) [205].

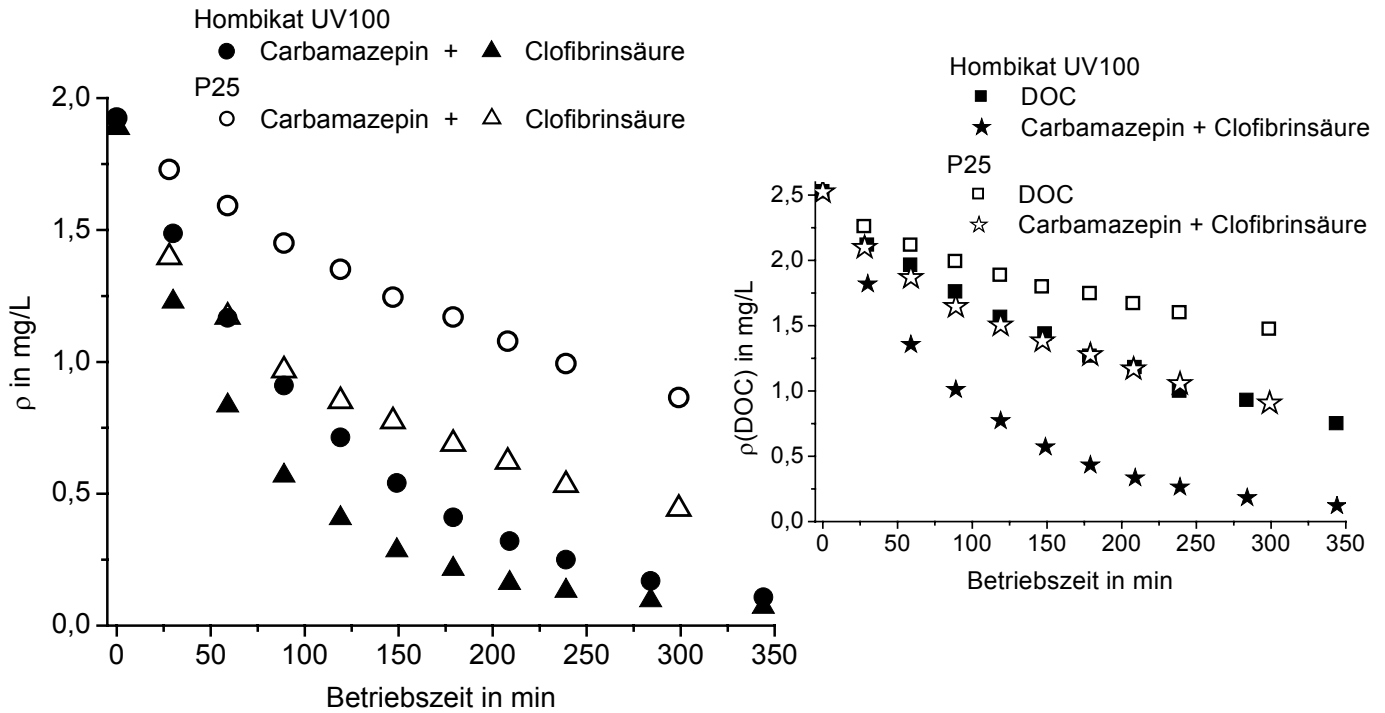


Abbildung 4.32: Konzentrationsabnahme des Gemisches aus Clofibricinsäure ($\rho_0 = 2 \text{ mg/L}$) und Carbamazepin ($\rho_0 = 2 \text{ mg/L}$), sowie DOC Konzentrationsabnahme während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 oder Hombikat UV100, $\rho = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,8$; $T = 21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; Filtratvolumenstrom 0,7 bis 0,72 L/h (P25) und 0,65 bis 0,7 L/h (Hombikat UV100)).

Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass der photokatalytische Abbau des Xenobiotikagemisches mittels simulierter solarer UV-Strahlung mit einer TiO_2 -Konzentration von 0,5 g/L anstatt 1 g/L und mit anderen Ausgangskonzentrationen der Xenobiotika durchgeführt wurde. Ein Wechsel zwischen der photokatalytischen Aktivität der TiO_2 -Materialien bei verschiedenen TiO_2 -Konzentrationen wurde schon beschrieben (Kapitel 4.4) und wird auch in der Literatur erwähnt. Zum Beispiel liegen die photokatalytischen Bildungsrate des Formaldehyds aus der Reaktion von Methanol ($c_0 = 30 \text{ mmol/L}$) mit dem HO^\bullet (pH -Wert von 3,6; KNO_3 $c_0 = 10 \text{ mmol/L}$) bei einer TiO_2 -Konzentration $< 2,5 \text{ g/L}$ mit P25 und $> 2,5 \text{ g/L}$ mit Hombikat UV100 höher [249]. Damit hat die eingesetzte Photokatalysatorkonzentration den größten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität [249], denn anhand der Abbaukonstanten des Carbamazepins und der Clofibricinsäure (Tabelle 4.4) wurde die Abhängigkeit zwischen der Zunahme der Abbaukonstante und der Erhöhung der Photokatalysatorkonzentration deutlich. Bei der Photokatalyse des Carbamazepins oder der Clofibricinsäure mit P25 flachte die lineare Zunahme der photokatalytischen Abbaukonstanten bei viel niedrigeren TiO_2 -Konzentrationen als mit Hombikat UV100 ab. Die optimale TiO_2 -Konzentration ist

sehr stark von der Strahlungsintensität, den optischen Photokatalysatoreigenschaften, der Reaktor-konfiguration, der Schadstoffkonzentration, dem pH-Wert und der Absorption der Probenmatrix abhängig [249].

Die photokatalytische Langzeitaktivität des P25 und des Hombikat UV100 bei der Wiederverwendung der Photokatalysatoren wurde auch mittels des photokatalytischen Abbaus des Iomeprols untersucht (Abbildung 4.33).

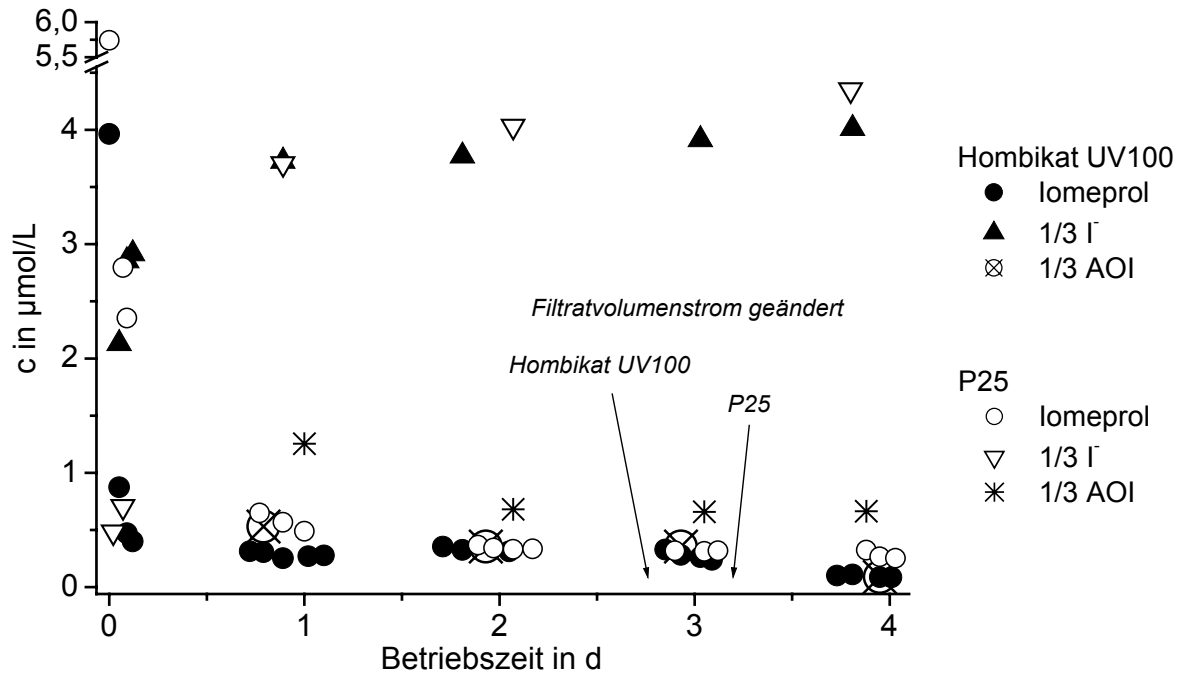


Abbildung 4.33: Konzentrationsveränderung des Iomeprols ($c_0 = 6,4 \mu\text{mol/L}$), des AOI und des Iodids während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 und Hombikat UV100, $\rho = 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,8$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$; Filtratvolumenstrom = 1 L/h ($0,3 \text{ L/h}$) bei Hombikat UV100 und $0,5 \text{ L/h}$ ($0,3 \text{ L/h}$) bei P25).

Entsprechend der Photokatalyse mittels des UV-Sonnenlichtsimulators (Kapitel 4.4.2) war das Hombikat UV100 auch das aktivere Photokatalysatormaterial für den Abbau des Iomeprols in der Pilotanlage (Abbildung 4.33). Die quasi Gleichgewichtsphase wurde beim Hombikat UV100 nach einer kürzeren Betriebszeit im Vergleich zum P25 erreicht. Bei einem Filtratvolumenstrom von 1 L/h wurde mit Hombikat UV100 nach einem Tag das quasi Gleichgewicht mit einer Iomeprolimination von 93% erreicht, wohingegen mit P25 bei einem Filtratvolumenstrom von $0,5 \text{ L/h}$ nach zwei Tagen $94,4 \%$ des Iomeprols eliminiert wurden. Bei einer längeren Betriebszeit der Pilotanlage von ca. 2 Tagen entsprach die äquivalente AOI Konzentrationsabnahme bei Hombikat UV100 nahezu der Abnahme der Iomeprolkonzentration. Beim Abbau mit P25 konnte jedoch auch bei längerer Betriebsdauer keine entsprechende Abnahme der äquivalenten AOI- und der Iomeprolkonzentration festgestellt werden. Die Bildung der äquivalenten Iodidkonzentration beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols war mit Hombikat UV100 im Vergleich zum P25 wesentlich schneller und bezogen auf die Iomeprolkonzentration nach der Äquilibrierung mit TiO_2 viel stärker ausgeprägt. Die äquivalente Iodidkonzentration entsprach nach längerer Betriebszeit beim Hombikat UV100 nahezu der Ausgangskonzentration des mit TiO_2 äquilibrierten Iomeprols. Die stärker aus-

geprägte Adsorptionseigenschaft des Iomeprols an das Hombikat UV100 war nach einer Äquilibrierungszeit der Pilotanlage ohne Bestrahlung von 4 h deutlich sichtbar (Abbildung 4.33).

Durch die Reduzierung des Filtratvolumenstroms (Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34) wurde die durchschnittliche Aufenthaltszeit im Reaktor erhöht und damit die Abbauleistung verbessert. Der Filtratvolumenstrom beim Abbau des Iomeprols mit Hombikat UV100 wurde von 1 L/h auf 0,3 L/h reduziert und damit die Iomeprolelimination um 5 % verbessert. Bei gleichen Filtratvolumenströmen und somit gleichen Bestrahlungszeiten war die absolute Iomeprolelimination bei Hombikat UV100 mit 98 % etwas besser als bei P25 mit 95,6 %. Die Elimination des DOC bei gleichen Filtratvolumenströmen war mittels des Photokatalysators P25 mit 81,3 % deutlich besser als beim Hombikat UV100 mit 66,4 % (Abbildung 4.34).

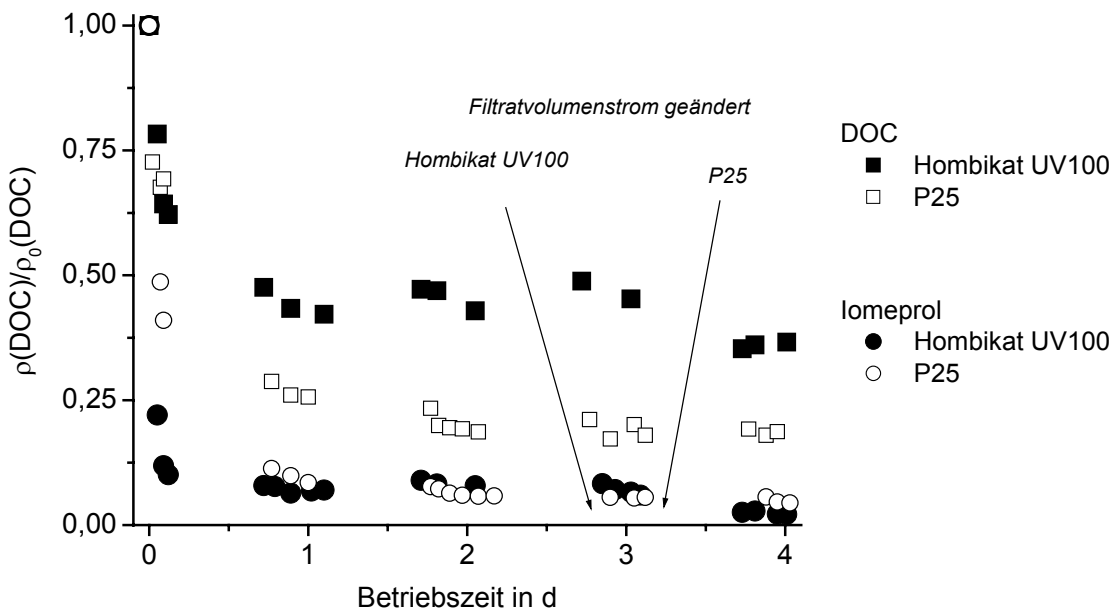


Abbildung 4.34: Normierte Konzentrationsabnahme des gemessenen DOC und des berechneten DOC während der photokatalytischen Bestrahlung des Iomeprols ($c_0 = 6,4 \mu\text{mol/L}$) in der Pilotanlage. (P25 und Hombikat UV100, $\rho = 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,8$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$; Filtratvolumenstrom = 1 L/h (0,3 L/h) bei Hombikat UV100 und 0,5 L/h (0,3 L/h) bei P25).

Der Photokatalysator P25 eignete sich besser um den DOC abzubauen. Dies würde bedeuten, dass gleichzeitig mit dem Iomeprol mehr Zwischen- und Abbauprodukte des Iomeprols abgebaut wurden. Das Hombikat UV100 eignete sich besser zur Elimination des AOI in Form von Iomeprol bzw. von noch iodierten Abbauprodukten, da im Verhältnis zur Iomeprolelimination der AOI wesentlich stärker reduziert und mehr Iodid gebildet wurde. Eine Ursache für den im Vergleich zum P25 schlechteren DOC Abbau des Hombikat UV100 liegt möglicherweise in seiner besseren Adsorptionsfähigkeit für das Iomeprol und auch dessen iodierten Zwischenprodukte. Damit wäre ein größerer Anteil der aktiven Stellen durch die iodierten Verbindungen belegt und diese würden dann bevorzugt abgebaut werden. Möglicherweise fand aber eine reduktive Deiodierung aufgrund der besseren Elektronenübertragung bevorzugt bei Hombikat UV100 statt und das gebildete I⁻ behinderte als Scavenger oxidativer Spezies [115,245] die Oxidation der gebildeten iodierten und nicht iodierten Abbauprodukte. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols mittels der simulierten solaren UV-Strahlung gefunden. Bei einer photokataly-

tischen Bestrahlung des Iomeprols mittels des UV-Sonnenlichtsimulators (Abbildung 4.29 und Anhang Abbildung 9.26) wurde theoretisch die vollständige Deiodierung berechnet. Das nach 180 s abgebaute Iomeprol würde theoretisch zu 57,7 % mit Hombikat UV100 und nur zu 25,5 % mit P25 vollständig deiodiert vorliegen. Dies deutete auch darauf hin, dass das Hombikat UV100 das Iomeprol schneller und bevorzugter deiodiert, und das P25 möglicherweise zu einem anderen Abbauweg führt. Anhand von Standardsubstanzen könnte das unterschiedliche Abbauverhalten in weiteren Experimenten näher untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Photochemischer Abbau mit simulierter solarer UV-Strahlung

Ein Vergleich der Zulauf- mit der Ablaufkonzentration an Arzneimittelrückständen und Diagnostika zeigt, dass in modernen Kläranlagen zwar eine teilweise Entfernung aber keine vollständige Elimination erreicht wird. Die Pharmaprodukte gelangen somit in angrenzende Oberflächenwässer wobei kleinere Bäche und Flüsse mit einem hohen kommunalen Abwasseranteil Konzentrationen bis zu mehreren $\mu\text{g/L}$ aufweisen. Diagnostika und Arzneimittelrückstände zeichnen sich durch eine höhere Persistenz und Mobilität aufgrund ihres schlechten mikrobiellen Abbaus und der geringen Adsorption an Gewässersedimente aus und werden daher in der aquatischen Umwelt angereichert. Der solare photochemische Abbau in der photischen Zone der Oberflächenwässer kann der wichtigste natürliche Eliminationsschritt der Arzneimittel und Diagnostika in der Umwelt sein.

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum solarinduzierten photochemischen Abbau der Clofibrinsäure als der aktive Metabolit von Blutfettsenkern, des Carbamazepins als ein Antiepileptikum, des Iomeprols und des Iopromids als iodierter Röntgenkontrastmittel (RKM) mittels simulierter solarer UV-Strahlung durchgeführt. Zur Bestrahlung diente ein kommerziell erhältlicher UV-Sonnenlichtsimulator, der im UV-Bereich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der natürlichen Sonnenstrahlung zeigte. Aufgrund der absolut höheren Photonenstromdichte im Vergleich zur Sonneneinstrahlung in Mitteleuropa in den Monaten März, Juni, September und Dezember liefen die photochemischen Prozesse in den Versuchen schneller ab als in der Natur. Die ausgewählten umweltrelevanten Diagnostika und Arzneimittelrückstände im Konzentrationsbereich von $100 \mu\text{g/L}$ bis 10 mg/L konnten mit Hilfe der simulierten solaren UV-Strahlung photochemisch abgebaut werden. Der photochemische Abbau der ausgewählten Xenobiotika ließ sich mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben. Die beiden RKM hatten trotz niedrigerer Photonenstromdichte höhere photochemische Abbaukonstanten als die Clofibrinsäure und das Carbamazepin. Das Iomeprol und das Iopromid werden auch in der aquatischen Umwelt schneller als die Clofibrinsäure und das Carbamazepin photochemisch abgebaut. Die solare Strahlung wurde stärker von den RKM als von der Clofibrinsäure absorbiert. Das Carbamazepin hingegen absorbierte das Sonnenlicht am besten, wurde aber am langsamsten photochemisch abgebaut, da möglicherweise eine weitere Desaktivierung der angeregten Carbamazepinmoleküle und eine Stabilisierung über eine Polymerisierung der Substanz stattfand.

Durch die Zugabe von Hohlohseewasser, das einen hohen Anteil an gelöster organischer Materie (DOM, *engl. dissolved organic matter*) besitzt, wurde der Einfluss natürlicher Verhältnisse in Oberflächenwässern auf den solarinduzierten photochemischen Abbau des Carbamazepins und des Iomeprols überprüft. Aufgrund der Fähigkeit der DOM, Strahlung im Spektralbereich des natürlichen Sonnenlichtes zu absorbieren, spielen diese Stoffe eine wesentliche Rolle bei solarinduzierten

photochemischen Reaktionen in den oberen Schichten von Gewässern (photische Zone). Fällt solare UV-Strahlung auf DOM-haltige Wässer, werden reaktive Spezies wie solvatisierte Elektronen (e_{aq}^-), Singulett-Sauerstoff (1O_2), Superoxidationradikale ($O_2^{\bullet -}$) Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Hydroxylradikale (HO^\bullet) gebildet. DOM reagiert selbst auch mit den in Lösung vorhandenen reaktiven Spezies (scavenging) und löscht angeregte Zustände (quenching). Als Strahlungsfilter (konkurrierende Strahlungsabsorption bzw. innerer Filtereffekt) bewirkt DOM, dass weniger Photonen den anderen Wasserinhaltsstoffen für photochemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Damit kann die Anwesenheit von DOM photochemische Abbauprozesse anthropogener Substanzen sowohl beschleunigen als auch verlangsamen.

Im Vergleich zu einer Carbamazepinlösung ohne zugesetztes Hohlohseewasser war der Abbau von Carbamazepin in Anwesenheit verschiedener DOM-Konzentrationen $\rho_0(\text{DOC}) = 0,5$ bis 19 mg/L beschleunigt. In diesem Fall überwog die Bildung reaktiver Spezies den inneren Filtereffekt sowie die Funktion als Quencher oder Scavenger. Die Zugabe niedriger DOM-Konzentrationen $\rho_0(\text{DOC}) < 7$ mg/L bewirkte eine lineare Zunahme der photochemischen Abbaugeschwindigkeit des Carbamazepins. In Gegenwart höherer DOM-Konzentrationen $\rho_0(\text{DOC})$ von 12 bis 19 mg/L blieb der photochemische Abbau des Carbamazepins nahezu konstant, da die konkurrierende Absorption der DOM zum photochemischen Abbau des Carbamazepins an Bedeutung gewann. Die gebildeten reaktiven Spezies reagierten möglicherweise bei höheren DOM-Konzentrationen auch noch verstärkt mit DOM.

In Anwesenheit von DOM $\rho_0(\text{DOC}) = 2,5$ und 6 mg/L war der Abbau des Iomeprols gegenüber einer reinen Iomeprollösung verringert. Der Strahlungseffekt und die inhibierende Wirkung der DOM war hier stärker ausgeprägt als die Fähigkeit zur Bildung reaktiver Spezies. Die theoretisch berechneten Abbaukonstanten des Iomeprols einer reinen konkurrierenden Strahlungsabsorption durch das Hohlohseewasser lagen etwas höher als die gemessenen, da DOM hier den photochemischen Abbau des Iomeprols nicht nur als Strahlungsfilter sondern offensichtlich auch als Scavenger reaktiver Spezies bzw. Quencher angeregter Zustände beeinträchtigt. Der photochemische Abbau des Iomeprols könnte auch über molekulare Wechselwirkungen mit DOM z. B. durch eine Sorption verlangsamt werden.

Die komplexen Verhältnisse wie sie in Oberflächenwässern vorliegen, wurden in ihrem Einfluss auf den solarinduzierten photochemischen Abbau des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iopromids und des Iomeprols durch eine definierte Zugabe weiterer Arzneimittelrückständen oder Diagnostika untersucht.

Der photochemische Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins verringerte sich in Gegenwart des anderen mit zunehmender Konzentration. Das zugegebene Xenobiotikum wurde auch photochemisch abgebaut. Die berechneten Abbaukonstanten, welche eine reine konkurrierende Absorption des zugegebenen Xenobiotikums berücksichtigten, waren größer als die experimentell ermittelten. Mögliche Ursachen für den wesentlich schlechteren photochemischen Abbau der Einzelsubstanzen in den Gemischen sind eine Stabilisierung durch molekulare Wechselwirkungen der Xenobiotika oder ein Abfangen reaktiver Spezies durch das jeweilige Konkurrenzxenobiotikum. Die Anwesenheit des Carbamazepins hemmte den photochemischen Abbau der Clofibrinsäure jedoch stärker als die Clofibrinsäure den des Carbamazepins. Dies bestätigte die Annahme, dass mögliche Relaxationsprozesse angeregter Carbamazepinmoleküle den photochemischen Abbau des Carbamazepins und möglicherweise auch anderer Xenobiotika hemmten.

Die Untersuchungen mit Iomeprol und Iopromid zeigten, dass einem bestimmten RKM bei der Zugabe eines anderen nicht mehr die gleiche Photonenstromdichte aufgrund einer konkurrierenden Absorption zur Verfügung stand. Neben dem inneren Filtereffekt wurde nur eine sehr geringe zusätzlich hemmende Wirkung des Iopromids auf den photochemischen Abbau nachgewiesen. Die Ursachen für die geringe zusätzliche Hemmung lagen möglicherweise in der ähnlichen chemischen Struktur und dem nahezu gleichen optischen Verhalten des Iomeprols und Iopromids. Unter Bestrahlung hätten dann die RKM nahezu die gleiche photochemische Aktivität und die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit mit den gebildeten reaktiven Spezies. Sie würden daher nicht als ein dominierender Scavenger oder Quencher auftreten.

Die Simulation der Situation in Oberflächenwässern zeigte, dass das Carbamazepin, die Clofibrinsäure, das Iopromid und das Iomeprol auch unter den komplexen natürlichen Verhältnissen mit solarer Strahlung photochemisch abgebaut werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der simulierten solaren UV-Bestrahlungsuntersuchungen war die Identifizierung von Abbauprodukten sowie die Charakterisierung des Abbauverhaltens der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Carbamazepins.

Während des photochemischen Abbaus der Clofibrinsäure wurde eine DOC-Konzentrationsabnahme festgestellt, was auf eine Mineralisation oder auf einen Verlust flüchtiger Abbauprodukte deutete. Der Vergleich der DOC-Konzentration mit der Summe der quantifizierten Einzelverbindungen (Clofibrinsäure, 4-Chlorphenol, Phenol und Isobuttersäure) zeigte, dass zu dem in niedrigen Konzentrationen gebildeten Hydrochinon und *p*-Benzochinon noch weitere Abbauprodukte entstanden. Zusätzlich wurde eine Konzentrationsabnahme der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) gemessen. Bei Bestrahlungsanfang lag die AOX-Konzentration teilweise etwas höher als die Summe der Clofibrinsäure und ihres Abbauproduktes 4-Chlorphenol, da noch weitere chlorierte Abbauprodukte in wesentlich niedrigeren Konzentration gebildet wurden. Auch die Chlorbilanz bestätigte, dass gerade bei Bestrahlungsbeginn nicht alle chlorierten Verbindungen quantifiziert wurden. Zu den quantifizierten Hauptabbauprodukten der Clofibrinsäure zählten das 4-Chlorphenol und die Isobuttersäure. Mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS/MS) konnten noch weitere Nebenprodukte detektiert und teilweise Strukturen zugeordnet werden. So wurden Abbauprodukte wie die 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure, die 2- oder 3-Hydroxyisobuttersäure, das 4-Chlorbrenzcatechin nachgewiesen. Drei weitere chlorierte Abbauprodukte konnten keiner Struktur zugeordnet werden. Eine sehr gute Übereinstimmung zu den in der Literatur angegebenen photochemischen Abbauprodukten des 4-Chlorphenols wurden 4-Chlorbrenzcatechin, Hydrochinon, *p*-Benzochinon sowie in geringen Mengen Phenol gefunden. Anhand der identifizierten und charakterisierten Abbauprodukte wurden mögliche Abbauege erstellt.

Aufgrund der gleichen beteiligten reaktiven Spezies entsprachen die photochemischen Abbauege und Abbauprodukte denen des ebenfalls untersuchten photokatalytischen Abbaus.

Während des photochemischen Abbaus des dreifach iodierten Iomeprols nahm die äquivalente Konzentration des an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Iods (AOI) im Vergleich zur Iomeprolkonzentration viel langsamer ab. Dieser Unterschied wurde über eine schrittweise Deiodierung des Iomeprols und durch die Bildung iodierter Abbauprodukte erklärt. Bestätigt wurde dies durch eine im Vergleich zur Abnahme der Iomeprolkonzentration langsameren Zunahme der äquivalenten Iodidkonzentration. Die Iodbilanz bestätigte, dass nicht alle iodierten Verbindungen identifiziert und quantifiziert wurden. Der photochemische Abbau des Iomeprols führte

zu hydrophileren Abbauprodukten, die bei niedrigeren Retentionszeiten (R_t) in den Flüssigkeitschromatogrammen an unpolaren C_{18} Säulen auftraten. Die UV-Absorptionsspektren der Abbauprodukte waren untereinander sehr verschieden und unterschieden sich wesentlich von dem des Iomeprols. In der Literatur gibt es den Hinweis, dass die charakteristische UV-Absorptionsbande bei $\lambda = 245$ nm einer Kohlenstoff-Iod-Bindung zuzuordnen ist. Die UV-Absorptionsspektren der Benzoesäure und der Triiodbenzoesäure zeigten, dass die aromatische Kohlenstoff-Iod-Bindung im Bereich von $\lambda = 245$ bis 265 nm absorbiert. Da in den UV-Absorptionsspektren der gebildeten Abbauprodukte zu den niedrigeren R_t hin die UV-Absorptionsbande der aromatischen Kohlenstoff-Iod-Bindung verschwand und mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine Zunahme der entsprechenden Flächen bei diesen R_t auftrat, wurde der photochemische Abbau des Iomeprols über eine schrittweise bis vollständige Deiodierung bestätigt.

Der photochemische Abbau des Carbamazepins führte zu zahlreichen Nebenprodukten, die bei niedrigeren und höheren R_t als das Carbamazepin in den Flüssigkeitschromatogrammen an C_{18} Säulen auftraten und somit hydrophiler und hydrophober waren. Mögliche Abbauprodukte wurden mittels der HPLC/MS/MS analysiert. Mehrere Peaks der $[M+H]^+$ -Ionen mit $m/z = 253$ traten bei verschiedenen niedrigeren R_t als das Carbamazepin auf. Einer der Peaks zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsmuster und der R_t des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepin-epoxids, das als Abbauprodukt identifiziert wurde. Die restlichen Peaks waren möglicherweise einfach hydroxylierte Carbamazepinderivate, die bei unterschiedlichen R_t eluierten. Zwei Peaks mit $m/z = 239$ wurden bei nahezu gleichen R_t als das Carbamazepin und das 10,11-Dihydrocarbamazepin detektiert. Das Fragmentierungsmuster des später eluierten Peaks entsprach nahezu dem des 10,11-Dihydrocarbamazepins. Die photochemische Bildung des 10,11-Dihydrocarbamazepins wurde nicht angenommen. Aufgrund der $[M+H]^+$ -Ionen und deren Fragmentierungsmuster wurden möglicherweise auch zweifach hydroxylierte Carbamazepinderivate als Abbauprodukte gebildet. Die Peaks bei höheren R_t als das Carbamazepin konnten aufgrund von fehlenden Standards nicht identifiziert werden, doch war eine Zuordnung von Strukturen aufgrund ihrer Fragmentierungsmuster und anhand von Literaturangaben möglich. Es wurde ein Abbauweg, der vom 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepin-epoxid ausging, angenommen. Den entstandenen $[M+H]^+$ -Ionen mit $m/z = 208, 180, 224$ und 226 wurden den Verbindungen 9-Acridincarboxylaldehyd, Dibenzo[b,e]pyridin (Acridin), Hydroxy-9-Acridincarboxylaldehyd und Hydroxy-9-Acridincarboxylalkohol zugeordnet.

Die Identifizierung photochemischer Abbauprodukte bzw. die Zuordnung ihrer Strukturen trägt zur besseren Aufklärung des aquatischen Umweltverhaltens der Humanpharmaka bei. Die Identifizierung von Einzelverbindungen hilft bei der Charakterisierung komplexer photochemischer Abbauprozesse. Gleichzeitig halfen die Summenparameter das Abbauverhalten der Xenobiotika wie zum Beispiel der iodierten Röntgenkontrastmittel zu beurteilen. Bisher war wenig über das Umweltverhalten der Arzneimittelwirkstoffe und deren Abbauprodukte bekannt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen lässt sich die Umweltrelevanz und die ökotoxikologische Bedeutung der Humanpharmaka und ihrer photochemischen Abbauprodukte besser abschätzen.

Photokatalytischer Abbau mit simulierter solarer UV-Strahlung

Da Arzneimittelrückstände und Diagnostika mit bestehenden Abwasserbehandlungs- und Trinkwasseraufbereitungstechniken nicht vollständig eliminiert werden, sind neuere, leistungsfähigere Verfahren wie die heterogene Photokatalyse, die bisher nicht zur Elimination von Pharmaka und Diagnostika untersucht wurde, notwendig. In dieser Arbeit wurden photokatalytische Abbauver-

suche mit TiO_2 -Suspensionen und simulierter solarer UV-Strahlung durchgeführt. Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag dabei im photokatalytischen Aktivitätsvergleich zweier kommerzieller Photokatalysatormaterialien nämlich P25 und Hombikat UV100. Des Weiteren wurde überprüft, ob ein direkter Zusammenhang zwischen dem photokatalytischen Abbau der Xenobiotika und deren Fähigkeit zur Adsorption an die TiO_2 -Materialien vorlag.

Das Carbamazepin, die Clofibrinsäure, das Iomeprol und das Iopromid konnten sowohl mit Hombikat UV100 als auch mit P25 unter simulierter solarer UV-Bestrahlung photokatalytisch abgebaut werden. Die photokatalytische Aktivität der Katalysatormaterialien wurde anhand ihrer Abbaukonstanten, die mit einer Kinetik erster Ordnung bestimmt wurden, verglichen. Das Iomeprol wurde bei TiO_2 -Konzentrationen von 0,1 bis 1 g/L mit Hombikat UV100 schneller abgebaut als mit P25. Mit Hombikat UV100 wurde maximal eine zweifach höhere Abbaukonstante als mit P25 erzielt, während aus den Adsorptionsversuchen Hombikat UV100 als das eindeutig bessere Adsorbens mit einer vierfach höheren Freundlichkonstante und einer mehr als dreifach höheren Adsorptionskonstante der linearen Verteilungsisotherme für das Iomeprol hervorging. Der Vergleich zwischen den Abbaukonstanten und den Adsorptionskonstanten zeigte, dass nicht jede adsorptive Stelle am TiO_2 auch einer reaktiven Stelle entsprach oder umgekehrt. Bei einer niedrigen TiO_2 -Konzentration von 10 mg/L war P25 für das Iomeprol photokatalytisch aktiver als Hombikat UV100. Der photokatalytische Abbau des Iopromids verlief bei einer TiO_2 -Konzentration von 0,5 g/L mit beiden Photokatalysatormaterialien nahezu gleich schnell und bei 0,1 g/L dagegen wieder mit P25 deutlich schneller als mit Hombikat UV100.

Ein Wechsel in der photokatalytischen Aktivität der TiO_2 -Materialien bei unterschiedlicher TiO_2 -Konzentration ist aus der Literatur bekannt. Dort wird das photokatalytische Abbauverhalten als sehr stark vom Reaktorsystem und vom TiO_2 -Material abhängig beschrieben. Die Abbaukonstanten des Carbamazepins, welche durch die schrittweise Erhöhung der TiO_2 -Konzentration von 0,1 mg/L bis 1 g/L zunahm, lassen den Grund für den Aktivitätswechsels erkennen. Es ergab sich bei niedrigeren TiO_2 -Konzentrationen von P25 eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zunahme der Abbaukonstante und der Erhöhung der Photokatalysatorkonzentration. Jedoch wurde im hohen TiO_2 -Konzentrationsbereich (über 0,5 g/L) kaum noch eine Abbaubesserung erzielt, da hier die Bereitstellung von mehr aktiven Zentren bzw. Adsorptionsplätzen durch die verminderte Eindringtiefe der Strahlung offensichtlich kompensiert wurde. Die photokatalytischen Abbaukonstanten der Clofibrinsäure und des Carbamazepins für P25 lagen teilweise um das Zehnfache höher als für Hombikat UV100. Die Adsorptionsversuche der Clofibrinsäure und des Carbamazepins an die Photokatalysatormaterialien zeigten, dass das P25 das etwas bessere Adsorbens für beide Xenobiotika war. Der Hauptgrund für diese Unterschiede lag wohl darin, dass die Adsorptionsversuche im Dunkeln und nicht unter Bestrahlung durchgeführt wurden. Damit war eine erhöhte Affinität, eine Photoadsorption, der Reaktanden an P25 oder eine verminderte Adsorption an Hombikat UV100 unter Bestrahlung möglich. Ein eindeutiger quantitativer Zusammenhang der Adsorptionsfähigkeit des TiO_2 mit der photokatalytischen Abbaurate des Xenobiotikums war ersichtlich, aber nicht generalisierbar. Die photokatalytische Aktivitätstendenz des jeweiligen TiO_2 -Materials lies sich jedoch qualitativ abschätzen.

Die gute photokatalytische Aktivität des P25 wird in der Literatur mit einer effektiveren Elektron/Loch Paartrennung begründet. Falls die Adsorption und Desorption der Xenobiotika an das TiO_2 und somit die Übertragung der reaktiven Spezies langsamer als die Elektron/Loch Paarbildung erfolgt, dann wäre P25 photokatalytisch aktiver. Die Adsorptionsgleichgewichtsein-

stellung des Carbamazepins und der Clofibrinsäure an das TiO_2 war langsamer als die des Iomeprols und die Adsorptionskonstanten dieser Xenobiotika waren generell niedriger als die des Iomeprols. P25 sollte somit theoretisch eine höhere photokatalytische Aktivität für den Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins zeigen, was auch experimentell bestätigt wurde. Laut Literatursatzung hat Hombikat UV100 aufgrund seiner schnelleren Elektronenübertragungsrates eine höhere photokatalytische Aktivität, falls die Adsorption und Desorption der Xenobiotika schneller als die Elektron/Loch Paarbildung erfolgt. Bei einer Elektronenabgabe an einen schnell und gut adsorbierenden Elektronenakzeptor wie z. B. das triiodierte Iomeprol hätte Hombikat UV100 die bessere photokatalytische Aktivität aufgrund der schnelleren Elektronenübertragungsrates. Da das Hombikat UV100 experimentell eine bessere photokatalytische Aktivität für das Iomeprol zeigte, wäre dies ein Hinweis darauf, dass das Iomeprol auch als Elektronenakzeptor auftrat und so deiodiert wurde.

Der nahezu einzige Abbaupfad der Xenobiotika in der Umwelt ist der natürliche sehr langsam ablaufende photochemische Abbau. Die mittels des UV-Sonnenlichtsimulators bestimmten Abbaukonstanten des photokatalytischen Abbaus waren für die untersuchten Xenobiotika wesentlich größer als die des photochemischen. So war z. B. der photochemische Abbau des Iomeprols um 99,8 % langsamer als sein photokatalytischer Abbau mit Hombikat UV100 (Abbildung 5.1).

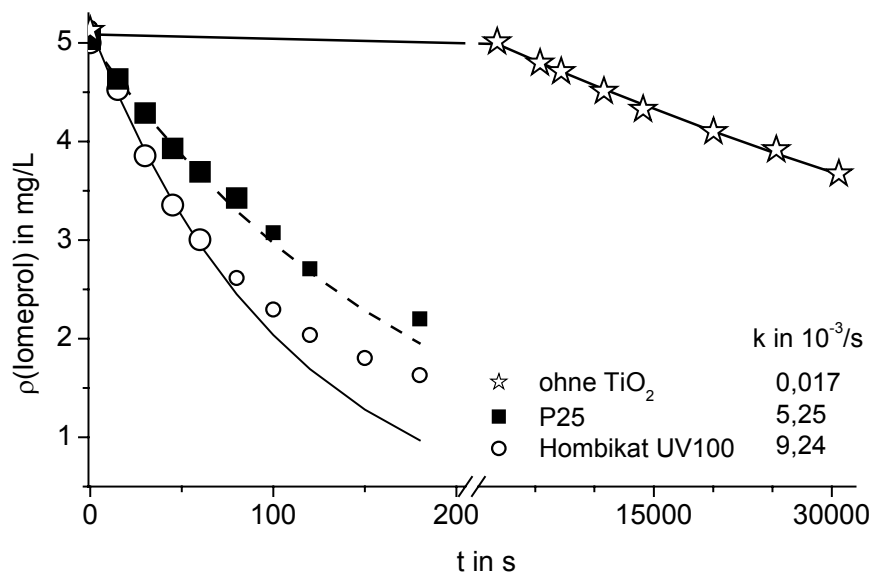


Abbildung 5.1: Vergleich der Konzentrationsabnahme des Iomeprols ($\rho_0 = 5,2 \text{ mg/L}$) und der Abbaukonstanten einer Kinetik pseudo-erster Ordnung bei photochemischer bzw. photokatalytischer $\rho(\text{TiO}_2) = 0,5 \text{ g/L}$ Reaktion im UV-Sonnenlichtsimulator, $P_p = \text{II}$; $\text{pH} = 6,5$ bzw. $6,8$.

Die strukturellen Veränderungen der DOM des Hohlohseewassers (HO19) nach einer Äquibrierung an TiO_2 im Dunkeln und während des photokatalytischen Abbaus mittels simulierter solarer UV-Strahlung ließen sich mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie sowie der Größenausschlusschromatographie (SEC) gekoppelt mit einem UV_{254} - und DOC-Detektor charakterisieren. Die Adsorption der DOM an das TiO_2 reduzierte nicht nur die DOC-Konzentration innerhalb von 30 min um 61 % sondern veränderte durch die unterschiedliche Adsorption der Fraktionen des HO19 die ursprüngliche Zusammensetzung des DOC und damit seine UV_{254} -Absorption. Nach der Äquibrierung des HO19 an TiO_2 fehlte hauptsächlich der refraktäre Anteil der hochmolekularen Fraktion in der Lösung. Während der chromatographierbare gelöste organische Kohlenstoff (CDOC) des

HO19 90 % des ursprünglichen DOC entsprach, lag der CDOC nach der Äquilibrierung an TiO_2 nur noch bei 70 %. Die Abnahme des CDOC wies auch auf eine qualitative Veränderungen der DOC-Zusammensetzung hin. Die Unterschiede in den chromatographierbaren Mengen waren ein Indiz für die Abnahme des relativen Anteils an Carboxylgruppen und für die Zunahme des Anteils an unpolaren, hydrophoben Gruppen durch den Adsorptionsvorgang. Aufgrund der leicht positiven Oberflächenladung des TiO_2 bei einem pH-Wert von 5 war eine bevorzugte Adsorption der DOM Fraktionen mit negativ geladenen funktionellen Gruppen zu erwarten, und sie wurde durch die Adsorptionsversuche bestätigt. Die UV/Vis Absorption nahm mit zunehmender photokatalytischer Bestrahlungszeit kontinuierlich ab, während die Abnahme der DOC-Konzentration nicht so schnell verlief. Die Photokatalyse des HO19 führte schneller zur Bleichung als zur vollständigen Mineralisation. Mittels Differenzspektren wurde eine sehr starke und eine schwache Absorptionsabnahme im Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm bzw. 280 bis 310 nm festgestellt. Chromophore, die im kürzer welligen UV-Bereich absorbierten, wurden bei der Photokatalyse somit bevorzugt angegriffen, verändert oder abgebaut. Die Charakterisierung mittels der SEC zeigte während des photokatalytischen Abbaus des HO19 mit simulierter solarer UV-Strahlung eine kontinuierliche Verringerung des mittleren hydrodynamischen Radius und damit auch der mittleren Molmasse der DOM-Moleküle. DOM wurde stufenweise abgebaut, dabei entstanden Substanzen mit kleineren mittleren Molmassen. Die Abbauversuche zeigten, dass der photokatalytische Abbau der DOM zu Wasser und CO_2 über eine Reihe an organischen Zwischenprodukten stattfand, und nach 30 min Bestrahlungsdauer noch keine vollständige Mineralisation erreicht wurde. Während der CDOC des HO19 nach der Äquilibrierung 70 % des DOC entsprach, nahm der CDOC bei längeren Bestrahlungszeiten auf ca. 63 % des DOC ab. Dies deutet ebenso auf die qualitative und strukturelle Veränderungen der DOC-Zusammensetzung hin. So wurde z. B. der höhermolekulare hydrophilere Anteil der DOM bevorzugt angegriffen, und es fand eine Zunahme des Anteils an unpolaren, hydrophoben Gruppen statt.

Um die komplexe Situation von realen Abwässern und Rohwässern zu simulieren, wurde der Einfluss der DOM und/oder weiterer Xenobiotika auf den photokatalytischen Abbau des Iomeprols, der Clofibrinsäure und des Carbamazepins mittels simulierter solarer UV-Strahlung untersucht. Im Vordergrund stand der Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von Hombikat UV100 und P25. Hombikat UV100 hatte beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols auch in Anwesenheit der DOM oder des Iopromids die bessere photokatalytische Aktivität. Der photokatalytische Abbau des Einzelstoffs Iomeprol wurde durch die Anwesenheit der DOM oder des Iopromids verringert, doch gleichzeitig wurden auch diese photokatalytisch abgebaut. Bei P25 war die Hemmung des photokatalytischen Abbaus von Iomeprol viel stärker ausgeprägt als beim Hombikat UV100. In Anwesenheit des Iopromids wurde der photokatalytische Abbau des Iomeprols um 38 % beim P25 und um 15 % beim Hombikat UV100 gehemmt. Die photokatalytischen Abbauversuche mit der Einzelverbindung Iomeprol zeigten, dass Hombikat UV100 photokatalytisch aktiver und das bessere Adsorbens war. P25 und Hombikat UV100 hatten jedoch beim Iopromid die gleiche photokatalytische Aktivität, daher wäre eine stärkere konkurrierende Hemmung beim P25 im Vergleich zum Hombikat UV100 zu erwarten und wurde auch bestätigt. Die Abnahme der photokatalytischen Aktivität durch die Zugabe von DOM wurde nur zum Teil durch eine konkurrierende Absorption hervorgerufen. Laut Literaturangaben hat P25 beim TOC-Abbau eines ligninhaltigen Abwassers mit TiO_2 -Konzentrationen kleiner als 5 g/L die höhere photokatalytische Aktivität als Hombikat UV100 und ist auch das bessere Adsorbens. Die stärkere Hemmung

des photokatalytischen Abbaus des Iomeprols durch DOM mit P25 kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist der photokatalytische Abbau der DOM mit P25 gegenüber Hombikat UV100 schneller und/oder die Adsorption der DOM an P25 ist besser. Zum anderen hat Hombikat UV100 eine viel größere spezifische Oberfläche als P25 und könnte somit weniger durch eine konkurrierende Adsorption der eingesetzten Konzentration an DOM bzw. Xenobiotika beeinflusst werden. Die Fähigkeit zur schnelleren Elektronenübertragung des Hombikat UV100 kann möglicherweise aber auch in Anwesenheit anderer photokatalytisch abbaubarer Schadstoffe den photokatalytischen Abbau des Iomeprols begünstigen. Der photokatalytische Abbau der Clofibrinsäure und des Carbamazepins war in Anwesenheit von Störsubstanzen (Xenobiotikum und DOM) mit P25 schneller. Die Zugabe des anderen Xenobiotikums in ähnlichen Konzentrationen wie die der Clofibrinsäure oder des Carbamazepins hatte auf den photokatalytischen Abbau mit beiden TiO_2 -Materialien nahezu den gleichen inhibierenden Einfluss. Bei höheren Konzentrationen war hingegen die Hemmung beim P25 viel stärker ausgeprägt. Dieses Verhalten war aufgrund der Adsorptionsversuche zu erwarten, da DOM und das jeweilige Xenobiotikum als Einzelsubstanz von P25 schneller abgebaut und auch an P25 etwas besser adsorbiert wurde.

Die Hemmung des photokatalytischen Abbaus einer Einzelverbindung in Anwesenheit von organischen Störsubstanzen in entsprechend höheren Konzentrationen entsteht durch eine Kombination verschiedener Einflüsse. Dazu gehörte die konkurrierende spektrale Absorption z. B. bei DOM. Eine wesentliche Rolle spielt auch die Konkurrenz um die reaktiven Spezies des TiO_2 und die konkurrierende Adsorption an den aktiven TiO_2 -Stellen, die dann zur Reaktion oder zur Belegung der Adsorptionsplätze bzw. zu einer Oberflächendesaktivierung führt. Auch bei einer komplexen Matrix, die in realen Abwässern und Rohwässern auftritt, ist die Photokatalyse eine vielversprechende Technik zur Elimination der Arzneimittel und Diagnostika.

Das photokatalytische Abbauverhalten ließ sich auch anhand von Summenparametern und Halogenbilanzen sowie durch die Identifizierung und Strukturzuordnung von Abbauprodukten charakterisieren. Die photokatalytisch gebildeten Abbauprodukte der Clofibrinsäure waren mit den photochemisch gebildeten nahezu identisch. Beim photokatalytischen Abbau konnte allerdings die Bildung des Phenols nicht nachgewiesen werden. Das Hydrochinon wurde mit höheren Konzentrationen bei P25 und mit niedrigeren bei Hombikat UV100 nachgewiesen. Dieser Unterschied lässt sich durch den schlechteren photokatalytischen Abbau der Clofibrinsäure und deren Abbauprodukte (z. B. 4-Chlorphenol) mit Hombikat UV100 erklären. Die Isobuttersäure wurde beim photochemischen Abbau der Clofibrinsäure in wesentlich höherer Konzentration gemessen als beim photokatalytischen und wiederum bei P25 in höherer als bei Hombikat UV100. Die Isobuttersäure wurde photokatalytisch schneller abgebaut bzw. mineralisiert und dies verstärkt mit Hombikat UV100. Dies deckt sich mit Literaturangaben, die eine höhere Quantenausbeute für den Abbau von aliphatischen Substanzen mit Hombikat UV100 und eine höhere für die aromatischen Verbindungen mit P25 enthalten. Die Clofibrinsäure wurde sehr schnell photokatalytisch abgebaut, während langsam eine Dechlorierung und eine Mineralisation über verschiedene Abbauprodukte stattfand. Beim photokatalytischen Abbau mit P25 zeigte ein Vergleich der DOC-Konzentration mit der Summe der Clofibrinsäure und deren quantifizierten Abbauprodukte (4-Chlorphenol, Hydrochinon und Isobuttersäure), dass weitere nicht quantifizierte Nebenprodukte wie z. B. 2-(4-Hydroxyphenoxy)-isobuttersäure und 2- oder 3-Hydroxyisobuttersäure gebildet wurden. Im Unterschied zu den Ergebnissen mit P25 entsprach beim Hombikat UV100 die Summe der Clofibrinsäure und der quantifizierten Abbauprodukte nahezu dem DOC-Wert. Hombikat UV100

zeigte bei der Korrelation der DOC-Abnahme mit der Abnahme der Clofibrinsäurekonzentration eine nur leicht geringere DOC-Abnahme als bei P25. Bei zunehmender Bestrahlungsdauer mit P25 waren die AOX-Werte größer als die Summe der Clofibrinsäure- und der 4-Chlorphenolkonzentration, aufgrund der Bildung von 4-Chlorbrenzcatechin und drei weiteren chlorierten Abbauprodukten analog zum photochemischen Abbau. Auch die Chlorbilanz bestätigte, dass zunehmend chlorierte Abbauprodukte jedoch in geringen Konzentrationen gebildet wurden. Beim Hombikat UV100 war die Summe aus der Clofibrinsäure- und der Chlorphenolkonzentration über den gesamten Bestrahlungszeitraum nahezu konstant und entsprach der AOX-Konzentration. Hombikat UV100 zeigte bei der Korrelation der AOX-Abnahme mit der Konzentrationsabnahme der Clofibrinsäure eine wesentlich geringere AOX-Abnahme als P25. Aus diesen Werten wurde abgeleitet, dass mit P25 die chlorierten Zwischenprodukte der Clofibrinsäure besser abgebaut wurden. Mittels der HPLC/MS/MS-Messungen wurde bestätigt, dass mit Hombikat UV100 das 4-Chlorbrenzcatechin wesentlich geringere Intensitäten aufwies, als berechnet wurde. Die photokatalytische Reaktion des 4-Chlorphenols zum 4-Chlorbrenzcatechin und/oder Hydrochinon verlief mit Hombikat UV100 langsamer als mit P25. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den genannten Quantenausbeuten der Photokatalysatormaterialien überein.

Die photokatalytisch gebildeten Zwischenprodukte des Iomeprols traten in den Flüssigkeitschromatogrammen an C_{18} Säulen bei niedrigeren R_t als das Iomeprol selbst auf. Ein Großteil dieser Abbauprodukte lagen jedoch bei höheren R_t als die des rein photochemischen Abbaus. Auch war die charakteristische aromatische UV-Absorptionsbande der Kohlenstoff-Iod-Bindung bei $\lambda = 245$ bis 265 nm in den UV-Absorptionsspektren der Zwischenprodukte bei den höheren R_t noch vorhanden. Während der Bestrahlung in Gegenwart von Hombikat UV100 wurde das Iomeprol sehr schnell entfernt. Die äquivalente AOI-Konzentration nahm langsamer und die DOC-Konzentration am langsamsten ab. Dieses Abbauverhalten ließ auf die Bildung von Abbauprodukten vor allem auch iodierter, die z. B. durch eine schrittweise Deiodierung des Iomeprols entstanden, schließen. Bestätigt wurde dies durch die Zunahme der Iodidkonzentration. Hombikat UV100 eignete sich besser als P25 zur Deiodierung von Iomeprol und seiner iodierten Abbauprodukte. Bei der photokatalytischen Umsetzung des Iomeprols lag die Iodidkonzentration bezogen auf die Abnahme der Iomeprolkonzentration mit Hombikat UV100 höher als mit P25.

Beim photokatalytischen Abbau des Carbamazepins mit P25 und Hombikat UV100 traten die gleichen Peaks und Fragmentierungsmuster wie beim photochemischen Abbau auf. Hinzu kamen mehrere Nebenprodukte, die bei verschiedenen niedrigeren R_t -Werten als das Carbamazepin aus der C_{18} Säule eluierten. Ein Peak mit $m/z = 287$, das einem Trihydroxydihydrocarbamazepin entspricht, wurde bei der Photokatalyse mit Hombikat UV100 und P25 detektiert. Ein weiterer, bei der Photokatalyse mit P25 detektierte Peak mit $m/z = 267$ wurde in Anlehnung an sein Fragmentierungsmuster einem Hydroxycarbamazepinepoxid zugeordnet. Eine Identifizierung dieser Verbindungen war aufgrund fehlender Standards oder entsprechender Vergleichswerte nicht möglich. Damit blieb auch die Frage offen, an welcher Stelle das konjugierte System des Carbamazepins hydroxyliert wurde.

Langzeitphotokatalyse mit Hilfe der Pilotanlage

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Überprüfung der Wiederverwendbarkeit der Photokatalysatormaterialien sowie ihrer photokatalytischen Langzeitaktivität. Zur technischen Lösung dieser Fragestellung wurde eine Pilotanlage aufgebaut. Die Pilotanlage ermöglichte durch die Kom-

bination einer Cross-Flow-Mikrofiltrationseinheit mit einem Photoreaktor und einer periodischen Rückspülung den kontinuierlichen Langzeitbetrieb der Photokatalyse. Das TiO_2 wurde erfolgreich über die Membranfiltration zurückgewonnen und kontinuierlich als Photokatalysator wiederverwendet. Ein konstanter photokatalytischer Abbau eines Gemisches aus Carbamazepin und Clofibrinsäure wurde mit der Pilotanlage während einer Betriebsdauer von mehreren Tagen erzielt. Die photokatalytische Abbauleistung blieb über Tage konstant und bestätigte die stabile photokatalytische Aktivität beider TiO_2 Materialien bei ihrer Wiederverwendung. Aufgrund der Bildung von Nebenprodukten lag die Elimination der berechneten DOC-Konzentration als Summe der Einzelstoffe höher als die reale DOC-Elimination. In der quasi Gleichgewichtsphase (*steady state*) der Pilotanlage war die photokatalytische DOC-Elimination bezogen auf die berechnete DOC-Konzentration bei P25 mit 93,5 % (Filtratvolumenstrom 0,7 L/h) und bei Hombikat UV100 mit 93,3 % (Filtratvolumenstrom 0,8 L/h) gleich gut. Der photokatalytische Abbau dieser Mischung in der Pilotanlage verlief mit Hombikat UV100 schneller als mit P25. Im Gegensatz zur Photokatalyse mittels des UV-Sonnenlichtsimulators ist hier das Hombikat UV100 das aktivere Photokatalysatormaterial. Ein möglicher Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen TiO_2 -Konzentrationen, die für den photokatalytischen Abbau der Xenobiotikagemische eingesetzt wurden. Der Unterschied zwischen der photokatalytischen Aktivität der TiO_2 -Materialien bei unterschiedlichen TiO_2 -Konzentrationen wurde schon erwähnt. Eine weitere Ursache kann in der unterschiedlichen Strahlungsintensität der verwendeten Lampen liegen. Es ist bekannt, dass bei größeren TiO_2 -Partikeln und höherer Strahlungsintensität der Elektronentransfer zum Sauerstoff hin schwieriger ist und so geschwindigkeitsbestimmend wird. Die P25 Primärpartikel sind zwar größer als die ursprünglichen Hombikat UV100 Teilchen, was sich jedoch durch die Bildung von Agglomeraten während des photokatalytischen Kreislaufprozesses stark ändern kann. Das Hombikat UV100 hat aber auch aufgrund der schnelleren Elektronenübertragungsrate an seiner Grenzfläche z. B. an den Sauerstoff eine höhere photokatalytische Aktivität als das P25.

Die photokatalytische Langzeitaktivität von P25 und von Hombikat UV100 wurde auch anhand des photokatalytischen Abbaus des iodierten Röntgenkontrastmittels Iomeprol bestätigt. Entsprechend der Photokatalyse mittels des UV-Sonnenlichtsimulators war das Hombikat UV100 auch das aktivere Photokatalysatormaterial für den Abbau des Iomeprols in der Pilotanlage. Bei einer längeren Betriebszeit der Pilotanlage mit Hombikat UV100 entsprach die äquivalente AOI-Konzentrationsabnahme der Abnahme der Iomeprolkonzentration. Beim Abbau mit P25 wurde auch bei längerer Betriebsdauer keine entsprechende Abnahme der äquivalenten AOI-Konzentration erzielt. Die Bildung der äquivalenten Iodidkonzentration beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols war mit Hombikat UV100 im Vergleich zum P25 wesentlich schneller und bezogen auf die Iomeprolkonzentration nach der Systemäquilibrierung viel stärker ausgeprägt. Bei gleichem Filtratvolumenstrom (0,3 L/h) und somit gleicher Bestrahlungszeit war die absolute Elimination des Iomeprols bei Hombikat UV100 mit 98 % etwas besser als bei P25 mit 95,6 %. Die DOC-Elimination war mit dem Photokatalysator P25 mit 81,3 % deutlich besser als mit Hombikat UV100 (66,4 %). Beim Vergleich beider Photokatalysatormaterialien eliminierte das Hombikat UV100 den AOI in Form von Iomeprol oder iodierten Abbauprodukten besser, während P25 den DOC besser abbaute. Ein entsprechendes Abbauverhalten wurde auch beim photokatalytischen Abbau des Iomeprols mit dem UV-Sonnenlichtsimulator gefunden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass Hombikat UV100 das Iomeprol bzw. dessen iodierter Reaktionsprodukte schneller und bevorzugter deiodierte, während P25 über einen anderen Abbauweg das Iomeprol und dessen Abbaupro-

dukte bevorzugt mineralisierte. Eine Grund für den im Vergleich zum P25 schlechteren DOC-Abbau des Hombikat UV100 lag möglicherweise in seiner Fähigkeit besser das Iomeprol und dessen iodierter Zwischenprodukte zu adsorbieren. Die aktiven TiO_2 -Stellen wären dann größtenteils durch die iodierten Verbindungen belegt, die dann vorrangig abgebaut werden könnten. Möglicherweise fand mit Hombikat UV100 bevorzugt eine reduktive Deiodierung aufgrund der besseren Elektronenübertragung statt und das gebildete I⁻ behinderte als Scavenger für oxidative Spezies, die Oxidation der gebildeten iodierten und nicht iodierten Zwischenprodukte.

Die Untersuchungen zur Wiederverwendung und Langzeitstabilität des Photokatalysators mittels der Pilotanlage zeigten, dass die heterogene Photokatalyse ein vielversprechendes technisches Verfahren zur Elimination des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Iopromids sowie zur partiellen Oxidation dieser biorefraktären Einzelverbindungen in der Wasserreinigung (Trinkwasseraufbereitung, Abwasserreinigung oder für Abwasserteilströme in Krankenhäusern) ist. Die Verfahrenskombination mit rezirkuliertem Katalysator stellt eine Alternative sowohl zu den klassischen Oxidationsverfahren, wie die Ozonung bzw. die UV-Bestrahlung, als auch zu den aktivierten Oxidationsverfahren ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 und $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) dar. Ihr Einsatzpotential liegt vor allem beim Abbau von biopersistenten Xenobiotika.

5.2 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich Fragestellungen mit weiterem Untersuchungsbedarf. So ist zu klären, ob die gebildeten Nebenprodukte des photochemischen und photokatalytischen Abbaus des Carbamazepins, der Clofibrinsäure und der iodierten Röntgenkontrastmitteln (Iomeprol und Iopromid) biologisch verwertbarer sind als ihre biorefraktären Ausgangsverbindungen.

Beim photochemischen und photokatalytischen Abbau des Carbamazepins wurde Acridin als ein Nebenprodukt gebildet. Da es als ein Azaanthracen ein hohes mutagenes und kanzerogenes Potential besitzt, sollte beim Einsatz der Photokatalyse in der Trinkwasseraufbereitung überprüft werden, wie schnell und inwieweit diese Verbindung im Vergleich zu anderen Substanzen photokatalytisch abgebaut wird.

Mit dem Einsatz einer TiO_2 -Mischung beider Materialien ist zu überprüfen ob eine verbesserte photokatalytische Aktivität im Vergleich zu den Einzelmaterialien für den Abbau der Xenobiotika resultiert. Das Optimum der TiO_2 -Konzentration für den kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage sollte bestimmt werden.

Verbesserungsvorschläge zum photokatalytischen Abbau mit der Pilotanlage sind:

- Die Aufenthaltszeit der Xenobiotika in der Pilotanlage kann durch den Einbau weiterer Photoreaktoren (Erhöhung der Bestrahlungszeit) verkürzt werden.
- Die Begasung mit Sauerstoff anstatt mit Luft könnte eine Abbaubesserung bewirken.
- Das Membranmodul kann dahingehend verändert werden, dass eine Filtratströmung von außen nach innen stattfindet. Die Außenumströmung der Rohrmembran bietet Vorteile, da bei der Regeneration der höhere Explosionsdruck gegenüber dem geringeren Implosionsdruck genutzt werden könnte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] HIGNITE C UND AZARNOFF DL. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluents. *Life Sci.* 20: 337-342, 1977.
- [2] RICHARDSON ML UND BOWRON JM. The Fate of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 37: 1-12, 1985.
- [3] HALLING-SØRENSEN B, NORS NIELSEN S, LANZKY PF, INGERSLEV F, HOLTEN LÜTZHØFT HC UND JORGENSEN SE. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere* 36: 357-393, 1998.
- [4] HEBERER T UND STAN H-J. Arzneimittelrückstände im aquatischen System. *Wasser & Boden* 50: 20-25, 1998.
- [5] STAN H-J UND LINKERHÄGNER M. Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropionsäure in Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. *Vom Wasser* 79: 58-88, 1992.
- [6] STAN H-J, HEBERER T UND LINKERHÄGNER M. Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Behandlung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? *Vom Wasser* 83: 57-68, 1994.
- [7] HEBERER T UND STAN H-J. Vorkommen von organischen Kontaminanten in Berliner Trinkwasser. *Vom Wasser* 86: 19-31, 1996.
- [8] HOLM HJ, RÜGGE K, BJERG PL UND CHRISTENSEN TH. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Ground Water Downgradient of a Landfill (Grinsted, Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 29: 1415-1420, 1995.
- [9] BRAUCH H-J, SACHER F, DENECKE E UND TACKE T. Wirksamkeit der Uferfiltration für die Entfernung von polaren organischen Spurenstoffen. *GWFA Wasser Abwasser* 141: 226-234, 2000.
- [10] HEBERER T, SCHMIDT-BÄUMLER K UND STAN H-J. Detection of Drugs and Drug Metabolites in Ground Water Samples of a Drinking Water Treatment Plant. *Fresenius Environ. Bull.* 6: 438-443, 1997.
- [11] TERNES TA. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Wat. Res.* 32: 3245-3260, 1998.
- [12] MÖHLE E, HORVATH S, MERZ W UND METZGER JW. Bestimmung von schwer abbaubaren organischen Verbindungen im Abwasser – Identifizierung von Arzneimittelrückständen. *Vom Wasser* 92: 207-223, 1999.
- [13] TERNES TA UND HIRSCH R. Occurrence and Behaviour of X-Ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2741-2748, 2000.

- [14] PUTSCHEW A, SCHITTKO S UND JEKEL M. Quantification of Triiodinated Benzene Derivates and X-Ray Contrast Media in Water Samples by Liquid Chromatography - Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* 930: 127-134, 2001.
- [15] PUTSCHEW A, WISCHNACK S UND JEKEL M. Occurrence of Triiodinated X-Ray Agents in the Aquatic Environment. *Sci. Total. Environ.* 255: 129-134, 2000.
- [16] GARTISER S, BRINKER L, ERBE T, WILLMUND R, UND KÜMMERER K. Belastung von Krankenhausabwasser mit gefährlichen Stoffen im Sinne §7 WHG. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 24: 90-97, 1996.
- [17] KÜMMERER K, ERBE T, GARTISER S. UND BRINKER L. AOX-Emissions from Hospitals into Municipal Waste Water. *Chemosphere* 36: 2437-2445, 1998.
- [18] SACHER F, LOCHOW E, BETHMANN D UND BRAUCH HJ. Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern. *Vom Wasser* 90: 233-243, 1998.
- [19] SACHER F, LANGE FT, BRAUCH H-J UND BLANKENHORN I. Pharmaceuticals in Groundwaters Analytical Methods and Results of a Monitoring Program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* 938: 199-210, 2001.
- [20] HEBERER T, DÜNNBIER U, REILICH C UND STAN H-J. Detection of Drugs and Drug Metabolites in Groundwater Samples of a Drinking Water Treatment Plant. *Fresenius Environ. Bull.* 6: 438-443, 1997.
- [21] BUSER H-R, POIGER T UND MÜLLER MD. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3449-3456, 1998.
- [22] BUSER H-R, MÜLLER MD UND THEOBALD N. Occurrence of Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mercoprop in Various Swiss Lakes and North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32: 188-192, 1998.
- [23] TIXIER C, SINGER HP, OELLERS S UND MÜLLER SR. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1061-1068, 2003.
- [24] LATCH DE, STENDER BL, PACKER JL, ARNOLD WA UND MCNEILL K. Photochemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment: Cimetidine and Ranitidine. *Eviron. Sci. Technol.* 37: 3342-3350, 2003.
- [25] BURHENNE J, LUDWIG M UND SPITTELER M. Polar Photodegradation Products of Quinolones by HPLC/MS/MS. *Chemosphere* 38: 12790-1286, 1999.
- [26] DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (HRSG.). Relevanz von Arzneimitteln, hormonell wirksamen Substanzen und Kosmetika in Gewässern. *DVGW – Wasser – Information* Nr. 54, 1998.
- [27] LANDESUMWELTAMT BRANDENBURG (HRSG.). Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Band 39 der Schriftenreihe Studien und Tagungsberichte, 2002.

- [28] STEGER-HARTMANN T, LÄNGE R UND SCHWEINFURTH H. Environmental Risk Assessment for the Widely Used Iodinated X-Ray Contrast Agent Iopromide (Ultravist). *Ecotox. Environ. Safety* 42: 274-281, 1999.
- [29] DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (HRSG.). Rückstände von Arzneimitteln in Wasserproben – Befunde und deren Bewertung aus der Trinkwasserversorgung. DVGW – Schriftenreihe Wasser Nr. 94, 1999.
- [30] TERNES TA, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, SACHER F, BRAUCH H-J, HAIST-GULDE B, PREUSS G, WILME U UND ZULEI-SEIBERT N. Removal of Pharmaceuticals During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3855-3863, 2002.
- [31] DVGW-TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER (TZW) (HRSG.). Aktuelle Themen bei der Trinkwassergewinnung. Band 18 der Reihe: Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, 2002.
- [32] HUBER MM, CANONICA S, PARK G-Y UND VON GUNTEN U. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1016-1024, 2003.
- [33] ANDREOZZI R, MAROTTA R, PINTO G UND POLLIO A. Carbamazepine in Water: Persistence in the Environment, Ozonation treatment und Preliminary Assessment on Algal Toxicity. *Wat. Res.* 36: 2869-2877, 2002.
- [34] TERNES TA, STÜBER J, HERRMANN N, MCDOWELL D, RIED A, KAMPMANN M UND TEISER B. Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater? *Wat. Res.* 37: 1976-1982, 2003.
- [35] SPREHE M, GEIBEN S-U, VOGELPOHL A. Behandlung von AOX-haltigem Abwasser aus dem Krankenhausbereich. *Korrespondenz Abwasser* 46: 548-558, 1999.
- [36] SCHINDELIN AJ. Photochemischer Abbau anthropogener Substanzen im Wasser mittels simulierter und natürlicher solarer Strahlung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998.
- [37] FRANK R. UND KLÖPFER W. Spectral Solar Photon Irradiance in Central Europe and the Adjacent North Sea. *Chemosphere* 17: 985-994, 1988.
- [38] SECKMEYER G. UND MCKENZIE RL. Increased Ultraviolet Radiation in New Zealand (45° S) Relative to Germany (48° N). *Nature* 359: 135-137, 1992.
- [39] FREDERICK JE, WEATHERHEAD EC UND HAYWOOD EK. Long-term Variations in Ultraviolet Sunlight Reaching the Biosphere: Calculations for the Past Three Decades. *Photochem. Photobiol.* 54: 781-788, 1991.
- [40] GILBERT E UND BAGGOTT J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
- [41] BRAUN AM, MAURETTE M-T UND OLIVEROS E. *Photochemical Technology*. John Wiley and Sons, Chichester, 1991.
- [42] BECKER HGO. *Einführung in die Photochemie*. Dt. Verlag des Wissens, Berlin, 1991.
- [43] LAKOWICZ JR. *Principle of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1983.
- [44] OTTO M. *Analytische Chemie*. VCH-Verlag, Weinheim, 1995.

- [45] DEFOIN A, DEFOIN-STRAATMANN R, HILDENBRAND K, BITTERSMAHNN E, KREFT D UND KUHN HJ. A New Liquid Phase Actinometer: Quantum Yield and Photo-CIDNP Study of Phenylglyoxylic Acid in Aqueous Solution. *J. Photochem.* 33: 237-255, 1986.
- [46] BRINKMANN T. Abbau natürlicher organischer Substanzen mit Lauge und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
- [47] KOTZIAS D, HERMANN M, ZSOLNAY A, RUSSI H UND KORTE F. Photochemical Reactivity of Humic Materials. *Naturwissenschaften* 73: 35-36, 1986.
- [48] THURMAN ME. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Nijhoff/Junk Publishers, Dordrecht, 1985.
- [49] AIKEN GR, MCKNIGHT DM, WESHAW R UND MCKARTHY P (Hrsg.). *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water-Geochemistry, Isolation and Characterisation*. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [50] ABBT-BRAUN G, FRIMMEL FH UND LIPP P. Isolation of Organic Substances from Aquatic and Terrestrial Systems - Comparison of Some Methods. *Z. Wasser- und Abwasserforsch.* 24: 285-292, 1991.
- [51] FRIMMEL FH UND ABBT-BRAUN G. Basic Characterization of Reference NOM from Central Europe – Similarities and Differences. *Environ. Int.* 25: 191-207, 1999.
- [52] ABBT-BRAUN G, FRIMMEL FH UND SCHULTEN H-R. Strukturelle Charakterisierung isolierter aquatischer Huminstoffe - Anwendbarkeit, Grenzen und Vergleich ausgewählter Methoden. *Vom Wasser* 74: 325-338, 1990.
- [53] FRIMMEL FH, ABBT-BRAUN G, HEUMANN KG, HOCK B, LÜDEMANN H-D UND SPITELLER M (Hrsg.). *Refractory Organic Substances (ROS) in the Environment*. John Wiley and Sons, New York, 2002.
- [54] DAVIES G UND GHABBOUR EA (Hrsg.). *Humic Substances: Structures, Properties and Uses*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [55] FAUST BC, HOIGNÉ J. Sensitized Photooxidation of Phenols by Fulvic Acid and in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 21: 957-964, 1987.
- [56] ZEPP RG, SCHOTZHAUER PF UND SINK RM. Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 19: 74-81, 1985.
- [57] SUFFET IH UND MACCARTHY P (Hrsg.). *Aquatic Humic Substances – Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Band 19 der Reihe: *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [58] ZEPP RG. Photochemical Fate of Agrochemicals in Natural Waters. In: Frehse H (Hrsg.). *Pesticide Chemistry*. Seiten 329-345. VCH, Weinheim, 1991.
- [59] LEAN D. Attenuation of Solar Radiation in Humic Waters. In: Hessen DO und Tranvik LJ (Hrsg.). *Aquatic Humic Substances – Ecology and Biogeochemistry*. Seiten 109-124. Springer, Berlin, 1998
- [60] BLOOM PR UND LEENHEER JA. Vibrational, Electronic, and High Energy Spectroscopic Methods for Characterizing Humic Substances. In: Hayes MHB, McCarthy P, Malcolm RL

- und Swift RS (Hrsg.). Humic Substances II – In Search of Structure. Seiten 409-446. John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [61] DAHLÉN J, BERTILSSON S UND PETTERSSON C. Effects of UV-A Irradiation on Dissolved Organic Matter in Humic Surface Waters. *Environ. Int.* 22: 501-506, 1996.
- [62] KORSHIN GV, BENJAMIN MM UND LI C-W. Use of Differential Spectroscopy to Evaluate the Structure and Reactivity of Humics. *Wat. Sci. Tech.* 40: 9-16, 1999.
- [63] HUBER SA UND FRIMMEL FH. Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in Low-ppb Range. *Anal. Chem.* 63: 2122-2130, 1991.
- [64] HUBER SA UND FRIMMEL FH. Direct Gel Chromatographic Characterization and Quantification of Marine Dissolved Organic Carbon Using High Sensitivity DOC Detection. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1194-1197, 1994.
- [65] HUBER SA UND FRIMMEL FH. Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC(OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser* 86: 277-290, 1996.
- [66] VAUGHAN, PP UND BLOUGH NV. Photochemical Formation of Hydroxyl Radical with Humic Substances: Bleaching, Mineralization, and Production of Bioavailable Carbon Substrates. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3004-1010, 1998.
- [67] VIALATON D UND RICHARD C. Phototransformation of Aromatic Pollutants in Solar Light: Photolysis versus Photosensitized Reactions under Natural Water Conditions. *Aquat. Sci.* 64: 207-215, 2002.
- [68] COOPER WJR, ZIKA RG, PETASNE RG UND FISCHER AM. Sunlight-Induced Photochemistry of Humic Substances in Natural Waters: Major Reactive Species. In: Suffet IH und McCarthy P (Hrsg.). *Aquatic Humic Substances – Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Band 219 der Reihe: *Advances in Chemistry Series*. Seiten 333-362. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [69] HOIGNÉ J, FAUST BC, HAAG WR, SCULLY FE JR. UND ZEPP RG. Aquatic Humic Substances as Sources and Sinks of Photochemically Produced Transient Radicals. In: Suffet IH und McCarthy P (Hrsg.). *Aquatic Humic Substances – Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Band 219 der Reihe: *Advances in Chemistry Series*. Seiten 363-381. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [70] HAAG WR UND HOIGNÉ J. Photo-Sensitized Oxidation in Natural Water via HO[•] Radicals. *Chemosphere* 14: 1659-1671, 1985.
- [71] HESSLER DP. Lichtinduzierte Reaktionen natürlicher und anthropogener Wasserinhaltsstoffe unter Berücksichtigung der Aspekte der Wasseraufbereitung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992.
- [72] FRIESEN KJ, MUIR DCG UND WEBSTER GRB. Evidence of Sensitized Photolysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Natural Waters under Sunlight Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1739-1744, 1990.

- [73] MOZA PN, HUSTERT K, FEICHT E UND KETTRUP A. Comparative Studies of Photolysis of Triadimefon in Aqueous Solutions in the Presence of Humic and Fulvic acid. *Chemosphere* 30: 605-610, 1995.
- [74] VOLMER DA, MANSOORI B UND LOCKE SJ. Study of 4-quinolone antibiotics in biological samples by short column liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 69: 4143-4155, 1997.
- [75] FRIMMEL FH UND HESSLER DP. Photochemical degradation of triazine and anilide pesticide in natural waters. In: Helz, GR, Zepp RG und Crosby DG (Hrsg.). *Aquatic and Surface Photochemistry*. Seiten 137-147. CRC Press Inc., Boca Raton, 1994.
- [76] FRIMMEL FH. Impact of Light on the Properties of Aquatic Natural Organic Matter (NOM). *Environ. Int.* 24: 559-571, 1998.
- [77] WASGESTIAN HF UND SCHLÄFER HL. Nahrungsbeziehungen für die Bestimmung der Quantenausbeute bei photochemischen Reaktionen mit innerem Lichtfiltereffekt. *Berichte der Bunsengesellschaft*. 71: 489-493, 1967.
- [78] FISCHER AM, WINTERLE JS UND MILL T. Primary photochemical processes in photolysis mediated by humic substances. In: Zika RG und Cooper WJ (Hrsg.). *Photochemistry of environmental aquatic systems*. Band 327 der Reihe ACS Symposium. Seiten 141-156. American Chemical Society, Washington DC, 1987.
- [79] FRIMMEL FH. Photochemical Aspects Related to Humic Substances. *Environ. Int.* 20: 373-385, 1994.
- [80] ZEPP RG, BRAUN AM, HOIGNÉ J UND LEENHEER JA. Photoproduction of Hydrated Electrons from Natural Organic Solutes in Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.* 21: 485-490, 1987.
- [81] ZEPP RG. Environmental Photoprocesses Involving Natural Organic Matter. In: Frimmel FH und Christman RF (Hrsg.). *Humic Substances and their Role in the Environment*. Seiten 193-214. John Wiley and Sons, Chichester, 1988.
- [82] THOMAS-SMITH TE UND BLOUGH NV. Photoproduction of Hydrated Electron from Constituents of Natural Water. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2721-2726, 2001.
- [83] STUMM W UND MORGAN JJ. *Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [84] FAUST BC. Aquatic Photochemical Reactions in Atmospheric, Surface, and Marine Waters: Influences on Oxidant Formation and Pollutant Degradation. In Boule, P (Hrsg.) *Environmental Photochemistry*, Band 2, Teil L der Reihe: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Seiten 101-122. Springer, Berlin, 1999.
- [85] BRAUN AM, FRIMMEL FH UND HOIGNÉ J. Singlet Oxygen Analysis in Irradiated Surface Waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 27: 137-149, 1986.
- [86] BAXTER RM UND CAREY JH. Evidence for Photochemical Generation of Superoxide Ion in Humic Waters. *Nature* 306: 575-576, 1983.

- [87] HAAG WR UND HOIGNÉ J. Singlet Oxygen in Surface Waters. 3. Photochemical Formation and Steady-State Concentration in Various Types of Waters. *Environ. Sci. Technol.* 20: 341-348, 1986.
- [88] VON SONNTAG C UND SCHUCHMANN HP. Peroxyl Radicals in Aqueous Solutions. In: Alfassi ZB (Hrsg.). *Peroxyl Radicals, the Chemistry of Free Radicals*. Seiten 173-234. John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [89] MAURETTE MT, OLIVEROS E, INFELTA PP, RAMSTEINER K UND BRAUN AM. Singlet Oxygen and Superoxide: Experimental Differentiation and Analysis. *Helv. Chim. Acta.* 66: 722-733, 1983.
- [90] GIERER J. Formation and Involment of Superoxide ($O_2^{\bullet -}/HO_2^{\bullet}$) and Hydroxyl (HO^{\bullet}) Radicals in TCF bleaching Processes: A Review. *Holzforschung* 51: 34-46, 1997.
- [91] PETASNE RG UND ZIKA RG. Fate of Superoxide in Coastal Water. *Nature* 325: 516-518, 1987.
- [92] COOPER WC UND ZIKA RG. Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight. *Science* 220: 711-712, 1983.
- [93] LANZALUNGA O UND BIETTI M. Photo- and Radiation Chemical Induced Degradation of Lignin Model Compounds. *J. Photochem. Photobiol. B* 56: 85-108, 2000.
- [94] MÜLLER U. *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [95] BONSEN E. Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO_2 . Dissertation, Universität Dortmund, 1998
- [96] WEDLER G. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, 1987.
- [97] MOORE WJ UND HUMMEL DO. *Physikalische Chemie*. Walter deGruyter, Berlin-NewYork, 1973.
- [98] HOFFMANN MR, MARTIN ST, CHOI W UND BAHNEMANN DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95: 69-96, 1995.
- [99] LINSEBIGLER AL, GUANGQUAN LU UND YALETTS JT JR. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95: 735-758, 1995.
- [100] BICKLEY RI, JAYANTY RKM, VISHWANATHAN V UND NAVIO JA. Photo-Induced Processes at Titanium Dioxide Surfaces. In: Pelizzetti E und Serpone N (Hrsg.). *Homogenous and Heterogenous Photocatalysis*. Seiten 555-565. D Reidel, Dordrecht, 1986.
- [101] ATREI A UND ROVIDA G. Surface Versus Bulk Properties. In: Schiavello M (Hrsg.). *Heterogenous Photocatalysis*. Band 3 der Reihe: Photoscience and Photoengineering. Seiten 35-85. Wiley, Chichester, 1997.
- [102] TEICHNER SJ UND FORMENT M. Heterogenous Photocatalysis. In: Schiavello M (Hrsg.). *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments*. Seiten 457-489. Kluwer, Dodrecht, 1985.
- [103] GRÄTZEL M. Photocatalysis with Colloidal Semiconductors and Polycrystalline Films. In: Schiavello M (Hrsg.). *Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*. Seiten 367-398. D Reidel, Dordrecht, 1988.

- [104] MILLS A UND LE HUNTE S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem Photobiol. A* 108: 1-35, 1997.
- [105] BOSSMANN SH. Kombinierte Photophysikalische, Elektronenspinresonanz- und analytische Untersuchungen in mikroheterogenen und heterogenen Systemen als Grundlage der Entwicklung phänomenologischer und topologischer Modelle. Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1998.
- [106] GERISCHER H UND HELLER A. The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles. *J. Phys. Chem.* 95: 5261-5267, 1991.
- [107] LEGRINI O, OLIVEROS E UND BRAUN AM. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698, 1993.
- [108] FOX MA, DRAPER RB, DULAY M UND O'SHEA K. Control of Photocatalytic Oxidative Selectivity on Irradiated TiO₂ Powders. A Diffuse Reflectance Kinetic Study. In: Pelizetti E und Schiavello M (Hrsg.). *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Seiten 323-335. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [109] TUNESI S UND ANDERSON M. Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO₂ Ceramic Membranes. *J. Phys. Chem.* 95: 3399-3405, 1991.
- [110] KORMANN C, BAHNEMANN DW UND HOFFMANN MR. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 25: 494-500, 1991.
- [111] OHTANI B UND NISHIMOTO S. Effect of Surface Adsorptions of Aliphatic Alcohols and Silver Ion on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 97: 920-926, 1993.
- [112] MAO Y, SCHÖNEICH C UND ASMUS K-D. Identification of Organic Acids and Other Intermediates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO₂ Surfaces en Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study. *J. Phys. Chem.* 95: 10080-10089, 1991.
- [113] DRAPER R UND FOX MA. Titanium Dioxide Photosensitized Reactions Studied by Diffuse Reflectance Flash Photolysis in Aqueous Suspensions of TiO₂ Powder. *Langmuir* 6: 1396-1402, 1992.
- [114] PICHAT P. Photocatalysis: Heterogenous Regime. Catalyst, Adsorption and New Techniques. In: Pelizetti E und Schiavello M (Hrsg.). *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Seiten 277-293. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [115] SCHWARZ PF, TURRO NJ, BOSSMANN SH, BRAUN AM, ABDEL WAHAB A-M A UND DUERR H. A New Method to Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO₂ Suspensions. *J. Phys. Chem. B* 101: 7127-7134, 1997.
- [116] BICKLEY RJ, STONE FS. Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile Surfaces. 1. Photoadsorption of Oxygen. *J. Catal.* 31: 389-398, 1973.
- [117] MATTHEWS RW. Hydroxylation Reactions Induced by Near-Ultraviolet Photolysis of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 80: 457-471, 1984.

- [118] TURCHI CS UND OLLIS DF. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.* 122: 178-192, 1990.
- [119] BAHNEMANN D. Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters. In: Boule P. *The Handbook of Environmental Chemistry. Band 2, Teil L der Serie Environmental Photochemistry.* Seiten 287-351. Springer, Berlin, 1999.
- [120] HIRVONEN A, TRAPIDO M, HENTUNEN J UND TARHANEN J. Formation of Hydroxylated and Dimeric Intermediates During Oxidation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solution. *Chemosphere* 41: 1211-1218, 2000.
- [121] THEURICH J, LINDNER M UND BAHNEMANN DW. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. *Langmuir* 12: 6368-6376, 1996.
- [122] PELIZETTI E, MAURINO V, MINERO C, CARLIN V, PRAMAURO E, ZERBINATI O UND TOSATO M. Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other *s*-Triazine Herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1559-1565, 1990.
- [123] HEQUET V, GONZALEZ C UND LE CLOIREC P. Photochemical Processes for Atrazine Degradation: Methodological Approach. *Wat. Res.* 35: 4253-4260, 2001.
- [124] GONZALEZ MC, BRAUN AM, BIANCO PREVOT A UND PELIZETTI E. Vacuum-Ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Mineralization of Atrazine. *Chemosphere*, 28: 2121-2127, 1994.
- [125] HESSLER DP, GORENFLO V UND FRIMMEL FH. Influence of pH and Herbicide on the Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions By UV and UV/Hydrogen Peroxide. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 21: 209-214, 1993.
- [126] BELTRAN FJ, GONZALEZ M, RIVAS FJ UND ALVAREZ P. Aqueous UV Radiation und UV/H₂O₂ Oxidation of Atrazine First Degradation Products: Deethylatrazine and Deisopropylatrazine. *Environ. Toxol. Chem.* 15: 868-872, 1996.
- [127] DE LAAT J, DORE M UND SUTY H. Oxidation of *s*-Triazine by Advanced Oxidation Processes: Byproducts and Kinetic Rate Constants. *Rev. Sci. l'Eau* 8: 23-42, 1995.
- [128] TAUBER A UND VON SONNTAG C. Products and Kinetics of the OH-Radical Induced Dealkylation of Atrazine. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 28: 15-23, 2000.
- [129] ARNOLD SM, HICKEY WJ UND HARRIS RF. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 29: 20883-20889, 1995.
- [130] ARNOLD SM, TALAAT RE, HICKEY WJ UND HARRIS RF. Identification of Fenton's Reagent-Generated Atrazine Degradation Products by High-Performance Liquid Chromatography and MegafLOW Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 30: 452-460, 1995.
- [131] MIODUSKI KA UND HUANG C-P. Oxidation of Atrazine and its Intermediates by Fenton's Reagent. *Hazard. Ind. Waste* 26: 194-204, 1994.
- [132] JAEGER CD UND BARD AJ. Spin Trapping and Electron Resonance Detection of Radical Intermediates in the Photodecomposition of Water at TiO₂ Particulate Systems. *J. Phys. Chem.* 83: 3146-3152, 1979.

- [133] RICHARD C. Regioselectivity of Oxidation by Positive Holes (h^+) in Photocatalytic Aqueous Transformations. *J. Photochem. Photobiol. A* 72: 179-182, 1993.
- [134] SUN Y UND PIGNATELLO JJ. Evidence for a Surface Dual Hole-Radical Mechanism in the TiO_2 Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2065-2072, 1995.
- [135] PELIZZETTI E UND MINERO C. Role of Oxidative and Reductive Pathways in the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds. *Colloids Surf. A* 151: 321-327, 1999.
- [136] WANG C-M, HELLER A UND GERISCHER H. Palladium Catalysis of O_2 Reduction by Electrons Accumulated on TiO_2 Particles during Photoassisted Oxidation of Organic Carbons. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 5230-5234, 1992.
- [137] PICHAT P, CERMENATI L, ALBINI A, DELPRAT H UND GUILLARD C. Degradation Processes of Organic Compounds over UV-Irradiated TiO_2 . Effect of Ozone. *Res. Chem. Intermed.* 26: 161-170, 2000.
- [138] HOFFMAN AJ, CARRAWAY ER UND HOFFMANN MR. Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Technol.* 28: 776-785, 1994.
- [139] KORMANN C, BAHNEMANN DW, HOFFMANN MR. Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO_2 , ZnO, and Desert Sand. *Environ. Sci. Technol.* 22: 798-806, 1988.
- [140] ARIS A, MD DIN MF, SALIM MR, YUMUS S UND ABU BAKAR WA. Influence of Varying Reacting Conditions in the Degradation of Azo Dye Using Immobilized TiO_2 Photocatalyst. *Wat. Sci. Tech.* 46: 255-262, 2002.
- [141] MOSER J, PUNCHIHEWA S, INFELTA PP UND GRÄTZEL M. Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-Transfer Rates. *Langmuir* 7: 3012-3018, 1991.
- [142] EL AKABI H UND DE MAYO P. Surface Photochemistry: CdS Photoinduced Cis-Trans Isomerization of Olefins. *J. Phys. Chem.* 89: 5815-5821, 1985.
- [143] DOLL TE, FRIMMEL FH, KUMKE MU UND OHLENBUSCH G. Interaction between natural organic matter (NOM) and polycyclic aromatic compounds (PAC)—comparison of fluorescence quenching and solid phase micro extraction (SPME). *Fresenius J. Ana. Chem.* 364: 313-319, 1999.
- [144] OHLENBUSCH G, KUMKE MU UND FRIMMEL FH. Sorption of Phenols to Dissolved Organic Matter Investigated by Solid Phase Microextraction. *Sci. Total Environ.* 253: 63-74, 2000.
- [145] SONTHEIMER H, FRICK BR, HÖRNER G, HUBELE C UND ZIMMER G. Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, 1985.
- [146] LANGMUIR I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40: 1361-1403, 1918.
- [147] FREUNDLICH H. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57: 385-470, 1906.
- [148] ATKINS PW. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1990.

- [149] BAERNS M, HOFMANN H UND RENKEN A. Chemische Reaktionstechnik. Thieme, Stuttgart, 1987.
- [150] ADAMSON AW. Physical Chemistry of Surface. Wiley, New York, 1967.
- [151] OHLENBUSCH G. Experimentelle Charakterisierung und Berechnung der Wechselwirkung zwischen Phenolen und gelöster organischem Material in wässriger Lösung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
- [152] CHO SP, HONG SC UND HONG S-I. Photocatalytic Degradation of The Landfill Leachate Containing Refractory Matters and Nitrogen Compounds. Appl. Catal. B 39: 125-133, 2002.
- [153] PISCOPO A, ROBERT D UND WEBER JV. Influence of pH and Chloride Anion on the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Part I. Effect on the Benzamide and *para*-Hydroxybenzoic Acid in TiO₂ Aqueous Solution. Appl. Catal. B 35: 117-124, 2001.
- [154] O'SHEA KE, PERNAS E UND SAIERS J. The Influence of Mineralization Products on the Coagulation of TiO₂ Photocatalyst. Langmuir 15: 2071-2076, 1999.
- [155] BANGUN J UND ADESINA AA. The Photodegradation Kinetics of Aqueous Sodium Oxalate Solution Using TiO₂ Catalyst. Appl. Catal. A 175: 221-235, 1998.
- [156] SCHIAVELLO M, AUGUGLIARO V UND PALMISANO L. An Experimental Method for the Determination of the Photon Flow Reflected and Absorbed by Aqueous Dispersions Containing Polycrystalline Solids in Heterogeneous. J. Catal. 127: 332-341, 1991.
- [157] CHEN D UND RAY AK. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension. Wat. Res. 32: 3223-3234, 1998.
- [158] AUGUSTYNSKI J. Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium(IV) Oxide. In: Augustynski J, Jørgensen CK und Reisfeld R (Hrsg.). Structure and Bonding. Band 69 der Reihe Solid Materials. Seiten 1-61. Springer, Heidelberg, 1988.
- [159] DAVIS JA, JAMES RO UND LECKIE JO. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes. J. Colloid Interface Sci. 63: 480-499, 1978.
- [160] PEILL NA UND HOFFMANN MR. Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor. Environ. Sci. Technol. 30: 2806-2813, 1996.
- [161] KOSMULSKI M UND MATIJEVIC E. Zeta Potential of Anatase (Titania) in Mixed Solvents. Colloids and Surf. 64: 57-65, 1992.
- [162] BAHNEMANN DW, BOCKELMANN D, GOSLICH R UND HILGENDORFF M. Photocatalytic Detoxification: Novel Catalysts, Mechanisms and Solar Applications. In: Ollis DF und Al-Ekabi (Hrsg.). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Band 3 der Reihe: Trace Metals in the Environment. Seiten 301-319. Elsevier Science, Amsterdam, 1993.
- [163] LINDNER M. Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators. Dissertation, Universität Hannover, 1997.

- [164] FOX MA. Mechanistic Photocatalysis in Organic Synthesis. In: Serpone N und Pelizzetti E. (Hrsg.). Photocatalysis Fundamentals and Applications. Seiten 421-455. Wiley, New York, 1989.
- [165] RIMMASCH J. Die Untersuchung von Ladungstransferprozessen an der Phasengrenzfläche Titandioxid/Elektrolyt. Dissertation, Universität Hamburg, 1992.
- [166] BAHNEMANN DW, BOCKELMANN D, UND GOSLICH R. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 24: 564-583, 1991.
- [167] BAHNEMANN DW, HENGLEIN A, LILIE J UND SPANHEL L. Flash Photolysis Observation of the Adsorption Spectra of Trapped Positive Holes and Electrons in Colloidal TiO₂. J. Phys Chem. 88: 709-711, 1984.
- [168] OLLIS DF. Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. In: Pelizzetti E und Sciavello M (Hrsg.). Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Seiten 593-622. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [169] MINERO C, PELIZZETTI E, SEGA M, FRIBERG SE UND SJÖBLOM J. The Role of Humic Substances in the Photocatalytic Degradation of Water Contaminants. J. Dispersion Sci. Technol. 20: 643-661, 1999.
- [170] PRUDEN AL UND OLLIS DF. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. J. Catal. 82: 404-417, 1983.
- [171] PRUDEN AL UND OLLIS DF. Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. Environ. Sci. Technol. 17: 628-634, 1983.
- [172] AHMED S UND OLLIS DF. Solar Photoassisted Catalytic Decomposition of the Chlorinated Hydrocarbons Trichloroethylene and Trichloromethane. Sol. Energy 32: 597-601, 1984.
- [173] OKAMOTO K, YAMAMOTO Y, TANAKA H, TANAKA M UND ITAYA A. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. Bull. Chem. Soc. Jpn. 56: 2015-2022, 1985.
- [174] OKAMOTO K, YAMAMOTO Y, TANAKA H, TANAKA M UND ITAYA A. Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. Bull. Chem. Soc. Jpn. 56: 2023-2028, 1985.
- [175] OLLIS DF. Heterogeneous Photocatalysis for Water Purification: Prospects and Problems. In: Pelizzetti E und Serpone N (Hrsg.). Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis. Seiten 651-656. D Reidel, Dordrecht, 1986.
- [176] MATTHEWS RW. Purification of Water with Near-U.V. Illuminated Suspensions of Titanium Dioxide. Wat. Res. 24: 653-660, 1990.
- [177] MINERO C. Kinetic Analysis of Photoinduced Reactions at the Water Semiconductor Interface. Catal. Today 54: 205-216, 1999.
- [178] TOPALOV A, MOLNÁR-GÁBOR D UND CSANÁDI J. Photocatalytic Oxidation of the Fungicide Metalaxyl Dissolved in Water over TiO₂. Wat. Res. 33: 1371-1376, 1999.

- [179] KONSTANTINOU IK, SAKELLARIDES TM, SAKKAS VA UND ALBANIS TA. Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous Suspensions. *Environ Sci. Technol.* 35: 398-405, 2001.
- [180] FOX AM UND DULAY MT. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93: 341-357, 1993.
- [181] PICHAT P. Adsorption and Desorption Process in Photocatalysis. In: Pelizzetti E und Serpone N (Hrsg.). *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*. Seiten 533-554. D Reidel, Dordrecht, 1986.
- [182] CUNNINGHAM J UND AL-SAYYED G. Factors Influencing Efficiencies of TiO₂ Sensitized Photodegradation. Part I. Substituted Benzoic Acids - Discrepancies with Dark-Adsorption Parameters. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 86: 3935-3941, 1990.
- [183] MILLS A UND MORRIS S. Photomineralization of 4-Chlorophenol Sensitized by Titanium Dioxide : A Study of the Initial Kinetics of Carbon Dioxide Photogeneration. *J. Photochem. Photobiol. A* 71: 75-83, 1993.
- [184] OLLIS DF, PELIZZETTI E UND SERPONE N. Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25: 1522-1529, 1991.
- [185] AL-EKABI H UND SERPONE N. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* 92: 5726-5731, 1988.
- [186] AL-EKABI H, SERPONE N, PELIZZETTI E, MINERO C, FOX MA UND DRAPER RB. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 2. TiO₂-Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. *Langmuir* 5: 250-255, 1989.
- [187] SCHINDLER KM UND KUNST M. Charge Carrier Dynamics in TiO₂ Powder. *J. Phys. Chem.* 94: 8222-8226, 1990.
- [188] TANAKA K, CAPULE MFV UND HISANAGA T. Effect of Crystallinity of Titanium Dioxide on its Photocatalytic Action. *Chem. Phys. Lett.* 187: 73-76, 1991.
- [189] LUCARELLI L, NADTOCHENKO V UND KIWI J. Environmental Photochemistry of Surface: Adsorption Studies and Quantitative FTIR Spectroscopy During Photo-Catalyzed Degradation of Azo-Dye Orange II on TiO₂ Surfaces. *Langmuir* 16: 1102-1108, 2000.
- [190] SCLAFANI A, PALMISANO L UND SCHIAVELLO M. Influence of the Preparation Methods of Titanium Dioxide on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion. *J. Phys. Chem.* 94: 829-832, 1990.
- [191] FUJISHIMA A, HASHIMOTO K UND WATANABE T (Hrsg.). *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*. BKC, Tokyo, 1999.
- [192] AUGUGLIARO V, PALMISANO L, SCLAFANI A, MINERO C UND PELIZZETTI E. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions. *Toxikol. Environ. Chem.* 16: 89-109, 1988.
- [193] BOONSTRA AH UND MUTSAERS CAHA. Relation Between the Photoadsorption of Oxygen and the Number of Hydroxyl Groups on a Titanium Dioxide Surface. *J. Phys. Chem.* 79: 1694-1698, 1975.

- [194] VOINOV M UND AUGUSTYNSKI J. Introduction to the Physics of Semiconductor Photocatalysts. In: Schaviello M (Hrsg.). Heterogenous Photocatalysis. Band 3 der Reihe: Photo-science and Photoengineering. Seiten 1-34. Wiley, Chichester, 1997.
- [195] BAHNEMANN DW. Current Challenges in Photocatalysis: Improved Photocatalysts and Appropriate Photoreactor Engineering. Res. Chem. Intermed. 26: 207-220, 2000.
- [196] SERPONE N. Relative Photonoc Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A 104: 1-12, 1997.
- [197] SENOGLES P-J, SCOTT JA, SHAW G UND STRATTON H. Photocatalytic Degradation of the Cyanotoxin Cylindrospermopsin, Using Titanium Dioxide and UV Irradiation. Wat. Res. 35: 1245-1255, 2001.
- [198] MUNEER M UND BAHNEMANN D. Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of Two Selected Pestizide Derivatives, Terbacil and 2,4,5-Tribromoimidazole, in Aqueous Suspension. Appl. Catal. B 36: 95-111, 2002.
- [199] MUNEER M, SINGH HK UND BAHNEMANN D. Semiconductor-Mediated Photocatalysed Degradation of Two Selected Priority Organic Pollutants, Benzidine and 1,2-Diphenylhydrazine, in Aqueous Suspension. Chemosphere 40: 193-203, 2002.
- [200] SACHTLEBEN CHEMIE GMBH. Technische Informationen, 2000.
- [201] DEGUSSA AG. Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren. Schriftenreihe Pigmente Nr. 56: 8-12, 1984.
- [202] CABRERA MI, ALFANO OM UND CASSANO AE. Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water. J. Phys Chem. 100: 20043-20050, 1996.
- [203] BICKLEY RI, GONZALEZ-CARRENO T, LEES JS, PALMISANO L UND TILLEY RJD. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. J. Solid State Chem. 92: 178-190, 1991.
- [204] YAWALKAR AA, BHATKHANDI DS, PANGARKAR VG UND BEENNACKERS AACM. Solar-Assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76: 363-370, 2001.
- [205] MARTIN ST, HERRMANN H, CHOI W UND HOFFMANN MR. Time-Resolved Microwave Conductivity Part 1.- TiO₂ Photoreactivity and Size Quantization. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90: 3315-3322, 1994.
- [206] SUN B UND SMIRNIOTIS PG. Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation. Catal. Today 88: 49-59, 2003.
- [207] OHNO T, TOKIEDA K, HIGASHIDA S UND MATSUMURA M. Synergism Between Rutile and Anatase TiO₂ Particles in Photocatalytic Oxidation of Naphthalene. Appl. Catal. A 244: 383-391, 2003.
- [208] EGGINS BR, PALMER FL UND BYRNE A. Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water. Wat. Res. 31: 1223-1226, 1997.
- [209] VINODGOPAL K UND KAMAT PV. Environmental Photochemistry on Surfaces. Charge Injection from Excited Fulvic Acid into Semiconductor Colloids. Environ. Sci. Technol. 26: 1963-1966, 1992.

- [210] TUNESI S UND ANDERSON MA. Surface Effect in Photochemistry: An in Situ Cylindrical Internal Reflection-Fourier Transform Infrared Investigation of the Effect of Ring Substituents on Chemisorption onto TiO₂ Ceramic Membranes. *Langmuir* 8: 487-495, 1992.
- [211] SELLI E, BAGLIO D, MONTANARELLA L UND BIDOGLIO G. Role of Humic Acids in the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Tetrachoroethene in Water. *Wat. Res.* 33: 1827-1836, 1999.
- [212] EPLING GA UND LIN C. Investigation of Retardation Effects on Titanium Dioxide Photodegradation System. *Chemosphere* 46: 927-944, 2002.
- [213] D'OLIVERA J-C, AL-SAYYED G UND PICHAT P. Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions. *Environ Sci. Technol.* 24: 990-996, 1990.
- [214] RAUTENBACH R UND ALBRECHT R. *Membrane Processes*. Wiley, Chichester, 1994.
- [215] RIPPERGER S. *Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*. VCH, Weinheim, 1992.
- [216] FERNANDÉZ-IBÁÑEZ P, BLANCO J, MALATO BS UND DE LAS NIEVES FJ. Application of the Colloidal Stability of TiO₂ Particles for Recovery and Reuse in Solar Photocatalysis. *Wat. Res.* 37: 3180-3188, 2003.
- [217] WATTS RJ, KONG S UND LEE W. Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: Application to suspended-Photocatalyst Reactors. *J. Environ. Eng.* 10: 730-735, 1985.
- [218] KAGAYA S, SHIMIZU K, ARAI R UND HASEGAWA K. Separation of Titanium Dioxide Photocatalyst in its Aqueous Suspensions by Coagulation with Basic Aluminium Chloride. *Wat. Res.* 33: 1753-1755, 1999.
- [219] LI XZ UND ZHAO YG. Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse. *Wat. Sci. Tech.* 39: 249-255, 1999.
- [220] XI W UND GEISSEN S-U. Separation of Titanium Dioxide from Photocatalytically Treated Water by Cross-Flow Microfiltration. *Wat. Res.* 35: 1256-1262, 2001.
- [221] MULDER M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [222] COOPER G UND RATCLIFF MA. Photocatalytic Treatment of Water. US Patent 5118422, 1992
- [223] HERMANN M, KALUZA U UND BOEHM HP. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. IV Austausch von Hydroxidionen gegen Fluoridionen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 372: 308-313, 1970.
- [224] TERZIAN R UND SERPONE N. Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Creosote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO₂ in Oxygenated Aqueous Media. *J. Photochem. Photobiol. A* 89: 163-175, 1995.
- [225] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (H 14). DIN 38409-14, 1985.
- [226] WEBB AR. Solar Ultraviolet Radiation in Southeast England: The Case for Spectral Measurements. *Photochem. Photobiol.* 54: 789-794, 1991.

- [227] ANDREOZZI R, RAFFAELE M UND NICKLAS P. Pharmaceuticals in STP Effluents and their Solar Photodegradation in Aquatic Environment. *Chemosphere* 50: 1319-1330, 2003.
- [228] MALCOLM RL UND MCCARTHY P. Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research. *Environ. Sci. Technol.* 20: 904-911, 1986.
- [229] LAOR Y, FARMER WJ, AOCHI Y UND STROM PF. Phenanthrene Binding and Sorption to Dissolved and to Mineral-Associated Humic Acid. *Wat. Res.* 32: 1923-1931, 1998.
- [230] OUDJEHANI K UND BOULE P. Photoreactivity of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution. *J. Photochem. Photobiol. A* 68: 363-373, 1992.
- [231] VON SONNTAG C UND SCHUCHMANN H-P. Aufklärung der Peroxyl-Radikalreaktionen in wässriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken. *Ang. Chem.* 103: 1255-1279, 1991.
- [232] STEGER-HARTMANN T, LÄNGE R, SCHWEINFURTH H, TSCHAMPEL M UND REHMANN I. Investigations Into the Environmental Fate and Effects of Iopromide (Ultravist), a Widely Used Iodinated X-Ray Contrast Media. *Wat. Res.* 36: 266-274, 2002.
- [233] SPREHE M, GEIBEN S-U UND VOGELPOHL A. Photochemical Oxidation of Iodized X-Ray Contrast Media (XRC) in Hospital Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 44: 317-323, 2001.
- [234] MAGGS JL, PIRMOHAMED M UND KITTERINGHAM NR. Characterization of the Metabolites of Carbamazepine in Patient Urine by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Drug Metab. Dispos.* 25: 275-280, 1997.
- [235] MÖHLE E, KEMPTER C, KERN A UND METZGER JW. Untersuchungen zum Abbau von Pharmaka in kommunalen Kläranlagen mit HPLC-Electrospray-Massenspektrometrie; *Acta hydrochim. hydrobiol.* 27: 430-436, 1999.
- [236] VOGNA D, MAROTTA R, ANDREOZZI R, NAPOLITANO A UND D'ISCHIA M. Kinetic and Chemical Assesment of the UV/H₂O₂ Treatment of Antiepileptic Drug Carbamazepine. *Chemosphere* 54: 497-505, 2004.
- [237] WIEGMANN S, TERMEER JAG, VERHEUL T, KRAAK MHS, DE VOOGT P, LAANE RWPM UND ADMIRAAL W. UV Absorbance Dependent Toxicity of Acridine to the Marine Diatom *Phaeodactylum triconutum*. *Environ. Sci. Technol.* 36: 908-913, 2002.
- [238] BOCKELMANN D. Solare Reinigung von verschmutzten Wässern mittels Photokatalyse. Dissertation, Universität Clausthal, 1993.
- [239] MOISEEV A, SCHRÖDER H, NAGEL-KOTSARIDOU M, GEIBEN S-U UND VOGELPOHL A. Photocatalytical polishing of paper-mill effluents. Vogel pohl A (Hrsg.). *Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment - Special Topic: AOP's for Recycling and Reuse. Corresponding Abstracts and Manuscripts of the 3rd International Conference. 18. – 22. Mai in Goslar 2003, Seiten: 281-286. Papierflieger Verlag, Clausthal Zellerfeld, 2003.*
- [240] BRINKMANN T, SARTORIUS D UND FRIMMEL FH. Photobleaching of Humic Rich Dissolved Organic Matter. *Aquat. Sci.* 65: 1-10, 2003.
- [241] HESSE S UND FRIMMEL FH. Biochemical Characterization of Refractory Organic Substances. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 27: 94-97, 1999.
- [242] SPECHT CH UND FRIMMEL FH. Specific Interactions of Organic Substances in Size-Exclusion Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2361-2366, 2000.

- [243] SCHMELLING DC, GRAY KA UND KAMAT PV. The Influence of Solution Matrix on the Photocatalytic Degradation of TNT in TiO₂ Slurries. *Wat. Res.* 31: 1439-1447, 1997.
- [244] ASSABANE A, ICHOU YA, TAHIRI H, GUILLARD C UND HERRMANN J-M. Photocatalytic Degradation of Polycarboxylic Benzoic Acids in UV-Irradiated Aqueous Suspensions of Titania. Identification of Intermediates and Reaction Pathways of the Photomineralization of Trimellitic Acid (1,2,4-Benzene Tricarboxylic Acid). *Appl. Catal. B* 24: 71-87, 2000.
- [245] EL-MORSI TM, BUDAKOWSKI WR, ABD-EL-AZIZ A UND FRIESEN KJ. Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO₂: A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1018-1022, 2000.
- [246] GERISCHER H UND HELLER A. Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles By Sunlight in Aerated Water. *J. Electrochem. Soc.* 139: 113-118, 1992.
- [247] GERISCHER H. Photocatalysis in Aqueous Solutions with Small TiO₂ Particles and the Dependence of the Quantum Yield on Particle Size and Light Intensity. *Electrochim. Acta* 40: 1277-1281, 1995.
- [248] KOPF P. Untersuchungen zur photokatalytischen Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit Titandioxid und Ozon. Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.
- [249] WANG C, BAHNEMANN DW UND DOHRMANN JK. Determination of Photonic Efficiency and Quantum Yield of Formaldehyde Formation in Presence of Various TiO₂ Photocatalysts. *Wat. Sci. Tech.* 44: 279-286, 2001.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Spektrale Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators gemessen von Schindelin [36] und spektrale, solare Photonenstromdichte in Mitteleuropa für Juni und Dezember, die von Frank und Klöpffer [37] berechnet wurde (Einstrahlung auf horizontale Fläche auf der Meereshöhe; 52 ° nördliche Breite; 15. Tag des Monats; Mittelwerte 8.00 bis 16.00 Uhr; Wolkeneinfluss berücksichtigt). Zum besseren Vergleich zeigt die kleine Abbildung die Photonenstromdichte im Juni und die auf die Sonneneinstrahlung vom Juni normierte Intensität des UV-Sonnenlichtsimulators.	6
Abbildung 2.2: Spektrale Strahlungsflussdichten des UV-Sonnenlichtsimulators gemessen von Schindelin [36] und der Sonne im Juni und Dezember berechnet nach Frank und Klöpffer [37] sowie in Deutschland und Neuseeland gemessen von Seckmeyer und McKenzie [38].	7
Abbildung 2.3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm (A: Absorption; FL: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz; VR: Schwingungsrelaxation (<i>vibrational relaxation</i>); IK: Innere Konversion (<i>internal conversion</i>); ISC: Interkombination (<i>intersystem crossing</i>); S ₀ : Singulett-Grundzustand; S ₁ und S ₂ : angeregte Singulett-Zustände; T ₁ : angeregter Triplett-Zustand).....	8
Abbildung 2.4: Absorptionsspektrum der Phenylglyoxylsäure in einem Gemisch aus 75 Vol.-% Acetonitril und 25 Vol.-% Wasser.....	11
Abbildung 2.5: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Hohlohseewassers aus dem Nordschwarzwald (HO19, 0,45 µm membranfiltriert; ρ(DOC) = 10 mg/L; verdünnt mit entionisiertem Wasser; d = 1cm; pH = 4,6).....	14
Abbildung 2.6: Eindringtiefe der UV/Vis-Strahlung in das Hohlohseewasser bei einer 99 %igen Absorption (HO19, 0,45 µm membranfiltriert; ρ(DOC) = 21,1 mg/L; pH = 4,6).....	16
Abbildung 2.7: Kristallstrukturen der TiO ₂ -Modifikationen a) Rutil und b) Anatas [95].....	19
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der an der Oberfläche von TiO ₂ (n-Halbleiter) auftretenden Bandverbiegung; sowie der Elektron/Loch-Paar Bildung im TiO ₂ bei Bestrahlung [102,103].	21
Abbildung 2.9: Energetische Lage des Valenz- und Leitungsbandes der Photohalbleiter im angeregten Zustand sowie der relevanten Redoxpaare gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bei pH = 0 [104].	21
Abbildung 2.10: Kinetik der Primärprozesse in der Photokatalyse nach Hoffmann et al. [98].....	22
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Primär- und Sekundärprozesse der Photokatalyse in Anwesenheit von Sauerstoff [41,98,106,140].	24
Abbildung 2.12: Oberflächenladungsdichte des Titandioxids P25 in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke [160].	28
Abbildung 3.1: UV-Absorptionsspektrum des Carbamazepins, Iomeprols, Iopromids und der Clofibrinsäure sowie die spektrale Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators.	36
Abbildung 3.2: TEM-Bilder (TEM Philips) der TiO ₂ -Materialien Hombikat UV100 (a) und P25 (b). Das TiO ₂ Pulver wurde in Aceton suspendiert und im Ultraschallbad behandelt. Aus dem Überstand wurde mit einem Ultraschallzerstäuber ein Aerosol erzeugt, in das eine Kohlenstofflochfolie als Träger für das TiO ₂ gehalten wurde.	37
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des UV-Sonnenlichtsimulators mit Rührwerk und Kühlwanne.	38

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Photoreaktors mit einer Lampenhülle aus Herasil (Transmission bei $\lambda > 190$ nm).....	41
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Pilotanlage, die einen Photoreaktor mit einer Cross-Flow-Membranfiltration und periodischer Rückspülung verbindet.....	43
Abbildung 3.6: Abnahme der Phenylglyoxylsäurekonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit im UV-Sonnenlichtsimulator (Betriebszeit von 208 h am 21.03.2002, P _p II, Lampe 4) bei der Aktinometrie und lineare Regression zur Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsabnahme (Steigung = b).....	46
Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf der Iomeprolkonzentration während der simulierten solaren UV-Bestrahlung und die exponentielle Regressionsanalyse der Konzentrationswerte in der Anfangsphase mit $\rho_t/\rho_0 > 0,7$ (P _p II; pH = 6,5).....	54
Abbildung 4.2: Abhängigkeit der photochemischen Abbaukonstante k von der Ausgangskonzentration c ₀ . Fehlerbalken sind die Standardabweichung von k und c ₀ , die über die exponentielle Regression der zeitlichen Konzentrationsabnahme der Xenobiotika bestimmt wurde (Carbamazepin und Clofibrinsäure bei P _p I; Iomeprol bei P _p II; pH = 6,5).....	55
Abbildung 4.3: Abhängigkeit der experimentell bestimmten photochemischen Abbaukonstanten des Carbamazepins von der Ausgangskonzentration und der berechneten Abbaukonstanten unter Berücksichtigung des inneren Strahlungsfiltreffektes für höhere c ₀ (Carbamazepin).....	56
Abbildung 4.4: Einfluss der Zugabe verschiedener DOM-Konzentration auf die photochemische Abbaugeschwindigkeitskonstante des Carbamazepins ($\rho_0 = 0,5$ mg/L), sowie die berechnete Geschwindigkeitskonstante des Abbaus unter Berücksichtigung des inneren Strahlungsfiltreffektes der DOM und die Differenz aus beiden als induzierter Abbau. (Fehlerbalken: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k-Werte; pH = 6,5; P _p I).....	57
Abbildung 4.5: Einfluss der Konzentration der DOM auf die photochemische Abbaugeschwindigkeitskonstante von Iomeprol ($\rho_0 = 5$ mg/L) und die berechnete Geschwindigkeitskonstante des Abbaus unter Berücksichtigung des inneren Strahlungsfiltreffektes der DOM. (Fehlerbalken: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k-Werte; pH = 6,5; P _p II).....	58
Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der gemessenen DOC-Konzentration und der Konzentration der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 200,5$ mg/L), des 4-Chlorphenols, des Phenols und der Isobuttersäure angegeben als $\rho(\text{DOC})$ während der Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (pH = 3,4; P _p III).....	62
Abbildung 4.7: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration, der Clofibrinsäure- ($c_0 = 0,934$ mmol/L), der 4-Chlorphenol-, der Chloridkonzentration und der AOX-Abnahme sowie der Chlorbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentration während der Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (pH = 3,4; P _p III).....	62
Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOI-, der Iomeprol- ($c_0 = 0,013$ mmol/L) und der Iodidkonzentrationen sowie der Iodbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Iomeprol- und Iodidkonzentration und der Summe aus der AOI- und Iodidkonzentration (pH = 6,8; P _p III).....	64
Abbildung 4.9: Abbauwege zu den identifizierten (fett gedruckt) und möglichen photochemischen Abbauprodukte des Carbamazepins, die nahezu zeitgleich und bei niedrigeren R _t als das Carbamazepin eluierten.....	66
Abbildung 4.10: Mögliche Strukturen der Abbauprodukte beim photochemischen Abbau des Carbamazepins, die nahezu zeitgleich und bei niedrigeren R _t als das Carbamazepin eluierten.....	67

Abbildung 4.11: Bildung möglicher Abbauprodukte aus dem photochemisch gebildeten Nebenprodukt 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxid des Carbamazepins [236]. Alle Abbauprodukte eluierten bei höheren R_t als das Carbamazepin. 69

Abbildung 4.12: Langmuir-Adsorptionsisotherme von Iomeprol an P25 und an Hombikat UV100 ($\rho(\text{TiO}_2) = 1\text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$)..... 70

Abbildung 4.13: Doppelt logarithmische Auftragung der Freundlich-Isotherme von Iomeprol an P25 und Hombikat UV100 ($\rho_{\text{eq}}(\text{Iomeprol})$ in mg/L ; q in mg/g ; $\rho(\text{TiO}_2) = 1\text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$)..... 71

Abbildung 4.14: Lineare Adsorptionsisotherme nach dem Grenzfall der Langmuir-Isotherme (Henry Bereich) von Iomeprol an P25 und Hombikat UV100 ($\rho(\text{TiO}_2) = 1\text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$)..... 72

Abbildung 4.15: Auswertung der Adsorption von Iomeprol ($\rho_0 = 10\text{ mg/L}$) an P25 und Hombikat UV100 nach dem Massenwirkungsgesetz ($\text{pH} = 6,5$). 72

Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der normierten Clofibrinsäurekonzentration ($\rho_0 = 0,5$ und 5 mg/L ; $\text{pH} = 6,5$) während der Photokatalyse (P25, $\rho = 80\text{ mg/L}$) mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung sowie die lineare und die exponentielle Anpassung der Konzentrationswerte. 74

Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der Iomeprolkonzentration ($\rho_0 = 5,2\text{ mg/L}$; $\text{pH} = 6,5$) während der Photokatalyse mittels simulierter solarer UV-Bestrahlung und die exponentielle Regressionsanalyse der Konzentrationswerte in der Anfangsphase mit $\rho_t/\rho_0 > 0,6$ (große Symbole)..... 75

Abbildung 4.18: UV/Vis-Absorptionsspektren der DOM (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7\text{ mg/L}$; Referenz = 0 min Bestrahlungszeit HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7\text{ mg/L}$) bei verschiedenen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5\text{ g/L}$; $\text{pH} = 5$, P_p II). 80

Abbildung 4.19: UV_{254nm}-Absorptions- und DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie des verdünnten Hohlohseewassers HO19 ($\rho_0(\text{DOC}) = 7\text{ mg/L}$) und des unbestrahlten Hohlohseewassers HO19 (Referenz) ($\rho(\text{DOC}) = 2,7\text{ mg/L}$) nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5\text{ g/L}$) 81

Abbildung 4.20: DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten HO19 Proben nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5\text{ g/L}$) als Referenz (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7\text{ mg/L}$; Referenz HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7\text{ mg/L}$) und der HO19 Proben nach unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5\text{ g/L}$; $\text{pH} = 5$; P_p II)..... 81

Abbildung 4.21: UV_{254nm}-Absorptionsspuren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten HO19 Proben nach der Adsorption an P25 ($\rho = 0,5\text{ g/L}$) als Referenz (HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 7\text{ mg/L}$; Referenz HO19, $\rho(\text{DOC}) = 2,7\text{ mg/L}$) und der HO19 Proben nach unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5\text{ g/L}$; $\text{pH} = 5$; P_p II)..... 82

Abbildung 4.22: Kinetik der Konzentrationsabnahme des Carbamazepins ($\rho_0 = 4,2\text{ mg/L}$) in Abwesenheit und Anwesenheit von DOM unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen unter photokatalytischer Bestrahlung (P25, $\rho = 100\text{ mg/L}$; $\text{pH} = 6,5$) mittels simulierter solarer UV-Strahlung, P_p II. 84

Abbildung 4.23: Photokatalytische Abbaukonstanten des Iomeprols ($\rho_0 = 5,2\text{ mg/L}$) nach einer Kinetik erster Ordnung für Hombikat UV100 und P25 (TiO_2 , $\rho = 0,5\text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$) in Anwesenheit von DOM mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen oder Iopromid unter photokatalytischer Bestrahlung mittels simulierter solarer UV-Strahlung, P_p II..... 85

Abbildung 4.24: DOC-Spuren der Größenausschlusschromatographie der unbestrahlten nach der Adsorption an P25 zentrifugierten Proben (Referenz) mit Iomeprol, $\rho_0 = 5,2\text{ mg/L}$ und mit HO19, $\rho_0(\text{DOC}) = 6\text{ mg/L}$ und der Proben bei unterschiedlich langen photokatalytischen Bestrahlungszeiten im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5\text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,5$; P_p II). 86

Abbildung 4.25: Mögliche reduktive und oxidative Reaktionsschritte der Clofibrinsäure mit den reaktiven Spezies des Photokatalysators TiO_2 88

Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Gesamtkonzentration an DOC und der Konzentration der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 200$ mg/L), des 4-Chlorphenols, des Hydrochinons und der Isobuttersäure angegeben in $\rho(\text{DOC})$ während der photokatalytischen Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 3,5; P _p III).	89
Abbildung 4.27: Zeitlicher Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration, der Konzentration der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,933$ mmol/L), des 4-Chlorphenols, des Chlorids und der AOX-Abnahme sowie der Chlorbilanz gebildet aus der Summe der gemessenen Clofibrinsäure-, Chlorphenol- und Chloridkonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (P25, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 3,5; P _p III).....	91
Abbildung 4.28: Vereinfachtes Schema des photokatalytischen Abbaus der Clofibrinsäure (fett gedruckt sind die identifizierten Zwischenprodukte).....	92
Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der Iomeprol- ($c_0 = 0,0053$ mmol/L), der AOI-; der Iodid- und sowie der DOC-Konzentration bei photokatalytischer Bestrahlung im UV-Sonnenlichtsimulator (Hombikat UV100, $\rho = 0,5$ g/L; pH = 6,5; P _p II).....	94
Abbildung 4.30: Konzentrationsverlauf des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure ($\rho_0 = 1,7$ mg/L) und Carbamazepin ($\rho_0 = 1,4$ mg/L) sowie des gelösten Sauerstoffs und des Filtratvolumenstroms während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 21 °C ± 2 °C).....	96
Abbildung 4.31: Konzentrationsabnahme des Xenobiotikagemisches aus Clofibrinsäure ($\rho_0 = 1,9$ mg/L) und Carbamazepin ($\rho_0 = 1,5$ mg/L) sowie Konzentrationsabnahme des DOC und des berechneten DOC aus der Einzelstoffanalytik während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 21 °C ± 2 °C; Filtratvolumenstrom = 0,7 L/h).	97
Abbildung 4.32: Konzentrationsabnahme des Gemisches aus Clofibrinsäure ($\rho_0 = 2$ mg/L) und Carbamazepin ($\rho_0 = 2$ mg/L), sowie DOC Konzentrationsabnahme während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 oder Hombikat UV100, $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 21 °C ± 2 °C; Filtratvolumenstrom 0,7 bis 0,72 L/h (P25) und 0,65 bis 0,7 L/h (Hombikat UV100)).....	99
Abbildung 4.33: Konzentrationsveränderung des Iomeprols ($c_0 = 6,4$ μmol/L), des AOI und des Iodids während der photokatalytischen Bestrahlung in der Pilotanlage (P25 und Hombikat UV100, $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 20 °C ± 3 °C; Filtratvolumenstrom = 1 L/h (0,3 L/h) bei Hombikat UV100 und 0,5 L/h (0,3 L/h) bei P25.	100
Abbildung 4.34: Normierte Konzentrationsabnahme des gemessenen DOC und des berechneten DOC während der photokatalytischen Bestrahlung des Iomeprols ($c_0 = 6,4$ μmol/L) in der Pilotanlage. (P25 und Hombikat UV100, $\rho = 1$ g/L; pH = 6,8; T = 20 °C ± 3 °C; Filtratvolumenstrom = 1 L/h (0,3 L/h) bei Hombikat UV100 und 0,5 L/h (0,3 L/h) bei P25).....	101
Abbildung 5.1: Vergleich der Konzentrationsabnahme des Iomeprols ($\rho_0 = 5,2$ mg/L) und der Abbaukonstanten einer Kinetik pseudo-erster Ordnung bei photochemischer bzw. photokatalytischer $\rho(\text{TiO}_2) = 0,5$ g/L Reaktion im UV-Sonnenlichtsimulator, P _p = II; pH = 6,5 bzw. 6,8.....	108
Abbildung 9.1: Skizze der beiden Hülsen mit der Spornverankerungsvorrichtung des Membranmoduls, alle Angaben in mm.	141
Abbildung 9.2: Skizze des Membranmoduls (links) und des im Membranmodul verankerten Sporns (rechts), alle Angaben in mm.	142
Abbildung 9.3: Strukturformeln der eingesetzten Xenobiotika.	145
Abbildung 9.4: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions m/z = 179.	145
Abbildung 9.5: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions m/z = 203.	146

Abbildung 9.6: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions $m/z = 143$.	146
Abbildung 9.7: HPLC/DAD Chromatogramme ($\lambda = 243$ nm, Verdünnung 1:10) der unbestrahlten und der unterschiedlich lang bestrahlten Iomeprollösungen im UV-Sonnenlichtsimulator. Iomeprolkonzentration (von $\rho_0 = 311$ mg/L auf 151 mg/L, 61 mg/L und 22 mg/L); pH = 6,8; P_p I.	147
Abbildung 9.8: UV-Absorptionsspektren (DAD: $\Delta\lambda = 2$ nm) der Abbauprodukte des Iomeprols bei den verschiedenen R_t des HPLC/DAD Chromatogramms der Abbildung 9.7.	147
Abbildung 9.9: UV-Absorptionsspektrum der Benzoesäure und der Triiodbenzoesäure in entionisiertem Wasser (pH = 4,5).	148
Abbildung 9.10: UV-Absorptionsspektren (DAD: $\Delta\lambda = 2$ nm) der HPLC/DAD Fraktionen ($\lambda = 212$ nm) des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids ($R_t = 8,8$ min) und des unbekanntes Abbauproduktes ($R_t = 8,7$ min) nach 120 h simulierter solarer UV-Bestrahlung des Carbamazepins ($\rho_0 = 1$ mg/L; 240-fach angereichert).	148
Abbildung 9.11: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids mit $m/z = 253$ im positiv Modus.	149
Abbildung 9.12: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 8,7$ min) mit $m/z = 253$ im positiv Modus.	149
Abbildung 9.13: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 8,78$ min) mit $m/z = 253$ im positiv Modus.	150
Abbildung 9.14: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des 10,11-Dihydrocarbamazepins mit $m/z = 239$ im positiv Modus.	150
Abbildung 9.15: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 9,9$ min) mit $m/z = 239$ im positiv Modus.	151
Abbildung 9.16: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 10,0$ min) mit $m/z = 239$ im positiv Modus.	151
Abbildung 9.17: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 7,18$ min) mit $m/z = 271$ im positiv Modus.	152
Abbildung 9.18: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 6,84$ min) mit $m/z = 271$ im positiv Modus.	152
Abbildung 9.19: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 8,2$ min) mit $m/z = 251$ im positiv Modus.	153
Abbildung 9.20: Linearisierte Langmuir-Hinshelwood-Kinetik; pH = 6,5; $\rho(\text{TiO}_2) = 0,5$ g/L; Anfangskonzentration ρ_0 in mg/L und Anfangsabbaukonstante $k \times \rho_0$ in mg/(L min).	153
Abbildung 9.21: Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeitskonstanten des Iomeprols $\rho_0 = 10$ mg/L, der Clofibrinsäure $\rho_0 = 5$ mg/L und des Carbamazepins $\rho_0 = 4,3$ mg/L bei verschiedenen $\rho(\text{TiO}_2)$ von der Freundlich-Konstanten und der Verteilungskonstanten aus den Adsorptionsversuchen im Dunkeln.	154
Abbildung 9.22: Zunahme der Isobuttersäurekonzentration in Abhängigkeiten der Clofibrinsäurekonzentrationsabnahme während der photokatalytischen Bestrahlung der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,795$ und $0,933$ mmol/L) (Hombikat UV100 und P25, $\rho = 0,5$ g/L) und der photochemischen Bestrahlung der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,934$ mmol/L) im UV-Sonnenlichtsimulator; pH = 3,5; P_p III.	154
Abbildung 9.23: Zeitlicher Verlauf der gemessenen DOC- (links), AOX- (rechts), der Clofibrinsäure- ($c_0 = 0,795$ mmol/L), der 4-Chlorphenol- und der Isobuttersäurekonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100, $\rho = 0,5$ g/L) im UV-Sonnenlichtsimulator; pH = 3,5; P_p III.	155
Abbildung 9.24: Die Abnahme der DOC- und AOX-Konzentration in Abhängigkeit von der Clofibrinsäurekonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100 und P25, $\rho = 0,5$ g/L) der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,795$ und $0,933$ mmol/L) im UV-Sonnenlichtsimulator; pH = 3,5; P_p III.	155

- Abbildung 9.25: HPLC/DAD Chromatogramme ($\lambda = 243 \text{ nm}$, Verdünnung 1:10) der unbestrahlten und der photokatalytisch (P25 $\rho = 0,5 \text{ g/L}$) unterschiedlich lang bestrahlten Iomeprollösung ($\rho_0 = 150 \text{ mg/L}$) im UV-Sonnenlichtsimulator; pH = 6,8; P_p I.....156
- Abbildung 9.26: Zeitlicher Verlauf der Iomeprol- ($c_0 = 0,0053 \text{ mmol/L}$) und der Iodidkonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung mit P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$ im UV-Sonnenlichtsimulator, pH = 6,5, P_p II.....156
- Abbildung 9.27: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 7,1 \text{ min}$) mit $m/z = 287$ im positiv Modus nach der photokatalytischen Bestrahlung des Carbamazepins mit Hombikat UV100.....157
- Abbildung 9.28: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 6,5 \text{ min}$) mit $m/z = 287$ im positiv Modus nach der photokatalytischen Bestrahlung des Carbamazepins mit P25.....157
- Abbildung 9.29 Konzentrationsabnahme der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 0,9 \text{ mg/L}$), des Carbamazepins ($\rho_0 = 1,4 \text{ mg/L}$) und des DOC während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100 $\rho = 1\text{g/L}$; pH = 6,8; T = 21 °C \pm 2 °C; Filtratvolumenstrom = 0,8 L/h).....158

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Einteilung elektromagnetischer Strahlung (1 Einstein = 1 mol Photonen).....	5
Tabelle 2.2: Quantenausbeute für die Decarboxylierungsreaktion der Phenylglyoxylsäure in einem Gemisch aus 75 Vol.-% Acetonitril und 25 Vol.-% Wasser (pH = 1,9) bei photometrischer Bestimmung der Konzentration bei $\lambda = 380$ nm [45].....	12
Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften der kommerziellen TiO ₂ -Materialien: Primärteilchendurchmesser (d_T), Aggregatdurchmesser in wässriger Suspension (d_A), spezifische Oberfläche (A_{BET}) [157,189,200,201,223,224].....	37
Tabelle 3.2: Bedingungen der HPLC/DAD/FLD.	49
Tabelle 3.3: Bedingungen der HPLC/MS/MS Messungen für die Clofibrinsäureproben.....	50
Tabelle 3.4: Bedingungen der HPLC/MS/MS Messungen für die Carbamazepinproben.	50
Tabelle 3.5: Bedingungen der IC am System DX-500.	51
Tabelle 4.1: Eingestrahlte Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators und der Verhältnisfaktor der Photonenstromdichte des UV-Sonnenlichtsimulators zur solaren Photonenstromdichte an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Jahreszeiten.	53
Tabelle 4.2: Gemessene Abbaukonstanten des photochemischen Abbaus des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Iopromids in Anwesenheit anderer Xenobiotika und die berechneten unter Berücksichtigung einer konkurrierenden Absorption. Fehler: Standardabweichung der exponentiellen Regression bei der Bestimmung der k-Werte (P_p I bei Carbamazepin und/oder Clofibrinsäure; P_p II bei Iomeprol und/oder Iopromid; pH = 6,5).....	59
Tabelle 4.3: Freundlichkonstante K_F , Freundlichexponent n, Adsorptionskonstante des Henry Bereichs K_H und Verteilungskonstante K_{P25} oder $K_{Hombikat\ UV100}$ des Adsorptionsgleichgewichtes der Clofibrinsäure und des Carbamazepins an die TiO ₂ -Materialien; pH = 6,5.....	73
Tabelle 4.4: Photokatalytische Abbaukonstante k des Carbamazepins, der Clofibrinsäure, des Iomeprols und des Iopromids nach einer Kinetik erster Ordnung mit suspendierten TiO ₂ in entionisiertem Wasser ($\rho_t/\rho_0 > 0,6$; pH = 6,5; P_p II).	77
Tabelle 4.5: Photokatalytische Abbaukonstanten der Kinetik erster Ordnung von Clofibrinsäure ($\rho_0 = 0,5$ mg/L) in Anwesenheit von Carbamazepin und DOM mit suspendiertem TiO ₂ (Hombikat UV100 oder P25, $\rho = 0,5$ g/L; $\rho_t/\rho_0 > 0,7$; pH = 6,5; P_p II).	87
Tabelle 4.6: Photokatalytische Abbaukonstanten der Kinetik erster Ordnung von Carbamazepin ($\rho_0 = 1$ mg/L) in Anwesenheit von Clofibrinsäure und DOM mit suspendiertem TiO ₂ (Hombikat UV100 oder P25, $\rho = 0,5$ g/L; $\rho_t/\rho_0 > 0,7$; pH = 6,5; P_p II).	87
Tabelle 9.1: Akronyme.....	138
Tabelle 9.2: Griechische Buchstaben.....	139
Tabelle 9.3: Lateinische Buchstaben.....	139
Tabelle 9.4: Eigenschaften des Carbamazepins (Aldrich).	143
Tabelle 9.5: Eigenschaften der Clofibrinsäure (Sigma).	143
Tabelle 9.6: Eigenschaften des Iomeprols (Byk Gulden).	143
Tabelle 9.7: Eigenschaften des Iopromids (Schering).	143
Tabelle 9.8: Charakteristische Daten des unverdünnten Hohlohseewassers (HO19), filtriert über 0,45 μ m Cellulosenitratfilter.	144

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 9.1: Akronyme.

Akronym	Bedeutung
AES	Atomemissionsspektrometrie (<i>atomic emission spectrometry</i>)
AOI	Adsorbierbares organisch gebundenes Iod
AOP	Aktivierete Oxidationsprozesse (<i>advanced oxidation processes</i>)
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
CDOC	Chromatographierbarer gelöster organischer Kohlenstoff
D.U.	Dobson Unit
DAD	Diodenarraydetektor
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (<i>dissolved organic carbon</i>)
DOM	Gelöste organische Materie
e ⁻ /h ⁺	Elektron/Loch Paar
FA	Fulvinsäure (<i>fulvic acid</i>)
FL	Fluoreszenz
FLD	Fluorezenzdetektor
HA	Huminsäure (<i>humic acid</i>)
HO19	Hohlohseewasser, Februar 2001
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HS	Huminstoffe (<i>humic substances</i>)
IC	Ionenchromatographie
IK	Innere Konversion (<i>internal conversion</i>)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (<i>inductively coupled plasma</i>)
IR	Infrarot-Strahlung
ISC	Interkombination (<i>intersystem crossing</i>)
L _B	Leitungsband
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MS	Massenspektrometrie
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NHS	Nichthuminstoffe (<i>non humic substances</i>)
NOM	Natürliche organische Materie (<i>natural organic matter</i>)
P	Phosphoreszenz
PEEK	Polyetherketon
POM	Partikuläre organische Materie (<i>particulate organic matter</i>)

PVDF	Polyvinylidenfluorid
RKM	Iodierte Röntgenkontrastmittel
S_0	Singulett-Grundzustand
$S_1, S_2, \dots S_n$	Angeregte Singulett-Zustände
SEC	Größenausschlusschromatographie (<i>size-exclusion chromatography</i>)
SPE	Festphasenextraktion (<i>solid phase extraction</i>)
T_1	Angeregter Triplett-Zustand
TMP	Transmembraner Druck (<i>transmembrane pressure</i>)
TOC	Gesamter gelöster Kohlenstoff (<i>total organic carbon</i>)
UV	Ultraviolett-Strahlung
V_B	Valenzband
Vis	Sichtbares Licht (<i>visible light</i>)
VR	Schwingungsrelaxation (<i>vibrational relaxation</i>)
VUV	Vakuum Ultraviolett-Strahlung

Tabelle 9.2: Griechische Buchstaben.

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\Delta\lambda$	Schrittweite	nm
$\varepsilon_\lambda, \varepsilon_{\lambda,S}, \varepsilon_{\lambda,DOM}$	Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	L/(mol cm)
$\phi, \phi_\lambda, \phi_{\lambda \rightarrow \lambda}$	Quantenausbeute	
λ	Wellenlänge	nm
ν	Frequenz	Hz
ρ, ρ_0	Massenkonzentration	mg/L
σ_{n-1}	Standardabweichung	

Tabelle 9.3: Lateinische Buchstaben.

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
A, A_λ	Absorption	
C	Elektrische Ladung	Coulomb
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,9979 \cdot 10^8$ m/s
c_S, c_0, c_{DOM}	Molare Konzentration	mol/L
d	Schichtdicke	cm
E	Energie	V
E^0	Standardelektrodenpotential	V
E_{Bl}	Energie der Bandlücke	V
F	Faradaykonstante	$9,6484 \cdot 10^4$ C/mol
h	Planksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J/s
I_0, I_{aus}	Intensität	Impulse
$k, k_S, k_{S(+DOM)}$	Abbaugeschwindigkeitskonstante	1/s, 1/min
K_F	Freundlichkonstante	mg/g (L/mg) ⁿ
K_H	Konstante der linearen Verteilungsisotherme	L/g
K_L	Langmuirkonstante	L/mg

K_{TiO_2}	Verteilungskonstante des Adsorptionsgleichgewichtes	L/g
L	Volumen	
l	Länge	mm
m/z	Massenzahl	Masse/Ladung
n	Freundlichexponent	
n	Anzahl der Messungen	
N_A	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol
p	Druck	bar
$P_{Ac,\lambda}, P_{0,\lambda}$	Photonenstrom	Einstein/s
pH_{PZC}	pH-Wert am Ladungsnullpunkt (<i>point of zero charge</i>)	
$P_P, P_{P,S}, P_{P,S(+DOM)}$	Photonenstromdichte	Einstein/(m ² s)
$P_{P,\lambda}, P_{P,\lambda,S}$	Spektrale Photonenstromdichte	Einstein/(m ² s nm)
q	Beladung	mg/g
q_m	Maximale Beladung	mg/g
R	Ideale Gaskonstante	8,3144 J/(K mol)
R_t	Retentionszeit	min
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	1/m
SUVA_λ	Spezifische UV-Absorption	L/(mg m)
T	Temperatur	°C
t	Zeit, Bestrahlungsdauer	s, min, h, d
$W_{P,\lambda}$	Spektrale Strahlungsflussdichte	W/(m ² nm)
z	Anzahl der in der Reaktion umgesetzten Elektronen	
\emptyset	Durchmesser	mm

9.2 Membranmodul

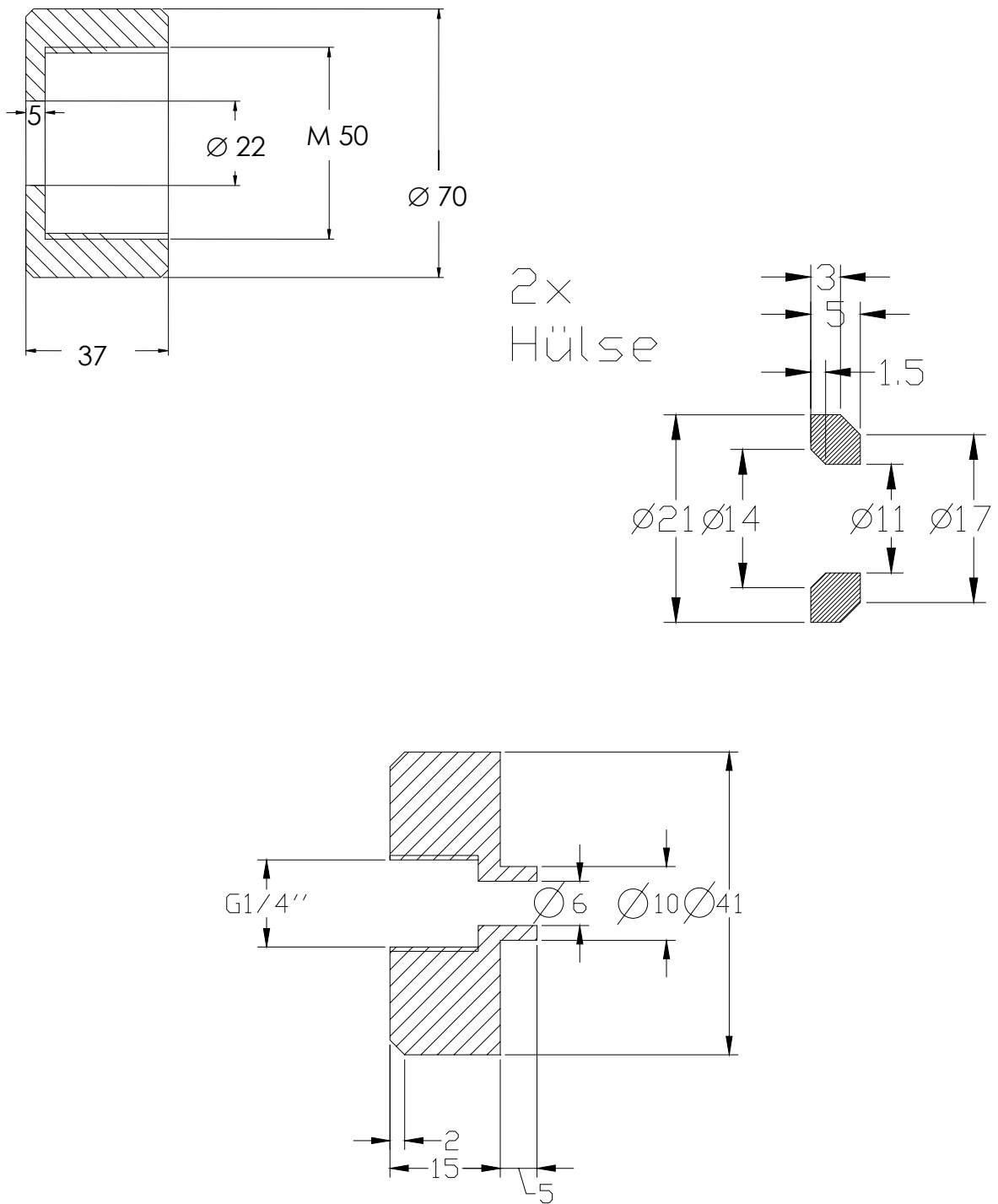


Abbildung 9.1: Skizze der beiden Hülse mit der Spornverankerungsvorrichtung des Membranmoduls, alle Angaben in mm.

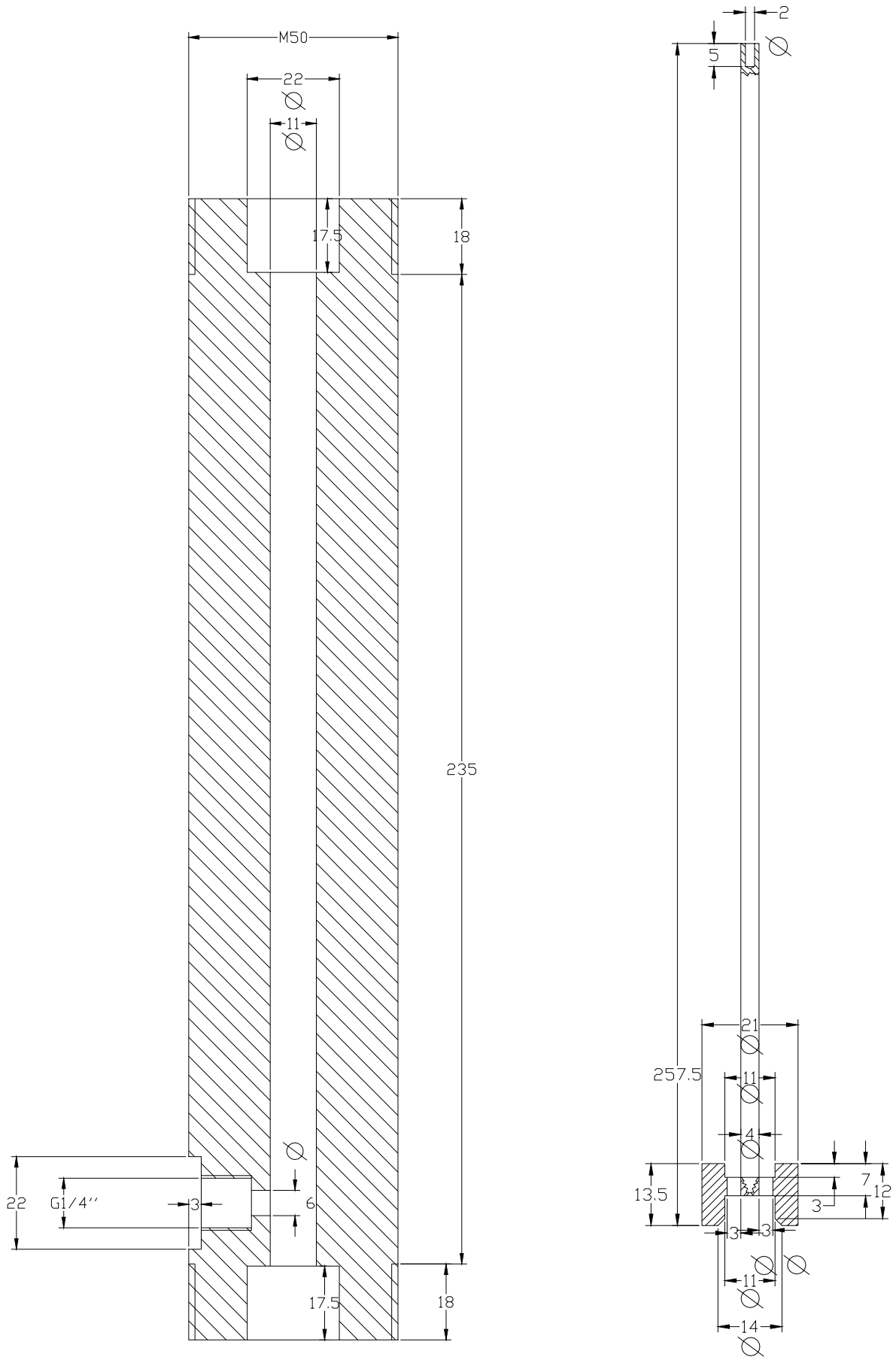


Abbildung 9.2: Skizze des Membranmoduls (links) und des im Membranmodul verankerten Sporns (rechts), alle Angaben in mm.

9.3 Eigenschaften der Xenobiotika

Tabelle 9.4: Eigenschaften des Carbamazepins (Aldrich).

Chemische Bezeichnung	5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid
Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2O$
Molare Masse in g/mol	236,27
Wasserlöslichkeit in mg/L	17,7
pK _s -Wert	13,94 ± 0,2
Henry-Konstante in Pa m ³ /mol	1,5·10 ⁻⁶
Dampfdruck in Pa	3,7·10 ⁻⁶

Tabelle 9.5: Eigenschaften der Clofibrinsäure (Sigma).

Chemische Bezeichnung	2-(4-Chlorphenoxy)-isobuttersäure
Summenformel	$C_{10}H_{11}O_3Cl$
Molare Masse in g/mol	214,65
Wasserlöslichkeit in mg/L	583
pK _s -Wert	3,18 ± 0,2
Henry-Konstante in Pa m ³ /mol	0,001
Dampfdruck in Pa	6,4·10 ⁻³

Tabelle 9.6: Eigenschaften des Iomeprols (Byk Gulden).

Chemische Bezeichnung	(±)-N,N'-Bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiod-5-(N-methylglycolamido)isophthalamid
Summenformel	$C_{17}H_{22}I_3N_3O_8$
Molare Masse in g/mol	777,09
pK _s -Wert	11,36 ± 0,46

Tabelle 9.7: Eigenschaften des Iopromids (Schering).

Chemische Bezeichnung	(±)-N,N'-Bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiod-5-(2-methoxyacetamido)-N-methyisophthalamid
Summenformel	$C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$
Molare Masse in g/mol	791,11
pK _s -Wert	10,62 ± 0,70

9.4 Eigenschaften der DOM

Tabelle 9.8: Charakteristische Daten des unverdünnten Hohlohseewassers (HO19), filtriert über 0,45 μm Cellulosenitratfilter.

pH (2°C)	3,9	
elektrische Leitfähigkeit (2°C)	45	$\mu\text{S/cm}$
Redoxpotential (2°C)	353	mV
$\rho(\text{O}_2)$ (2°C)	8,81	mg/L
SAK (254 nm)	99,8	1/m
SAK (436 nm)	7,7	1/m
$\rho(\text{DOC})$	21,1	mg/L
$\rho(\text{TOC})$ *	24,32	mg/L
$\rho(\text{NO}_3^-)$	$1,24 \pm 0,154$	mg/L
$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$1,41 \pm 0,497$	mg/L
$\rho(\text{Cl}^-)$	$2,27 \pm 0,894$	mg/L
$\rho(\text{Fe})$	$404,6 \pm 0,35$	$\mu\text{g/L}$
$\rho(\text{Ca})$	$1,98 \pm 0,015$	mg/L
$\rho(\text{Mg})$	$484,6 \pm 3,84$	$\mu\text{g/L}$

*aus der unfiltrierten Probe bestimmt.

9.5 Strukturformeln der Xenobiotika

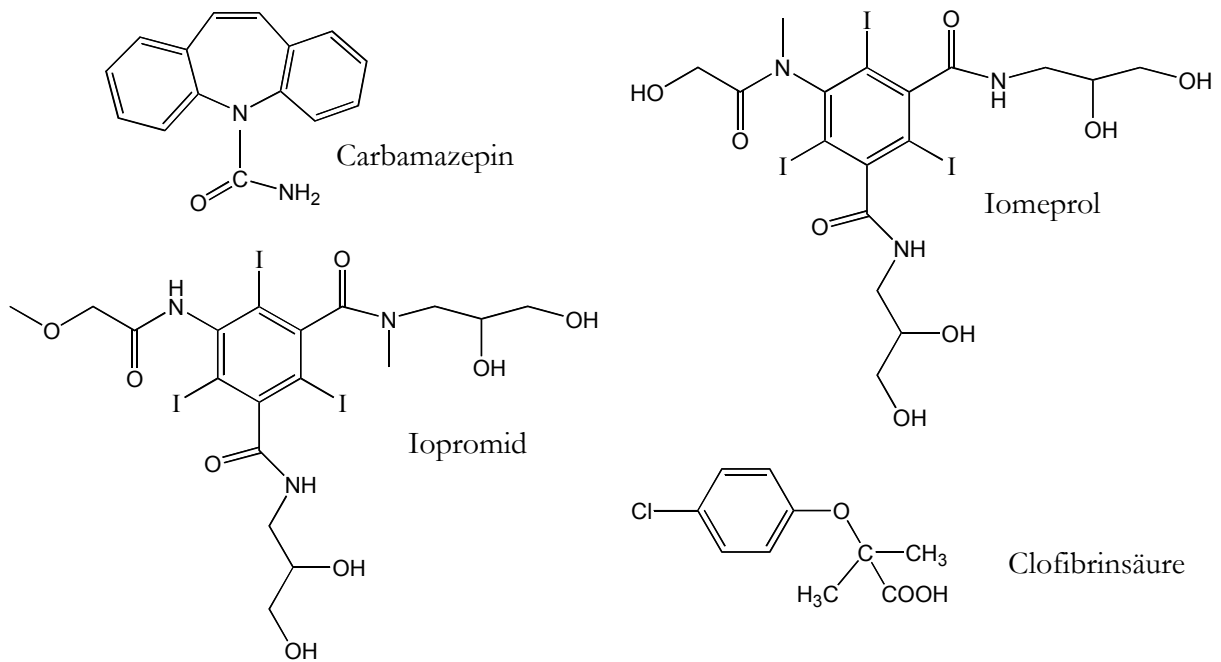


Abbildung 9.3: Strukturformeln der eingesetzten Xenobiotika.

9.6 Photochemie mit simulierter solarer UV-Strahlung

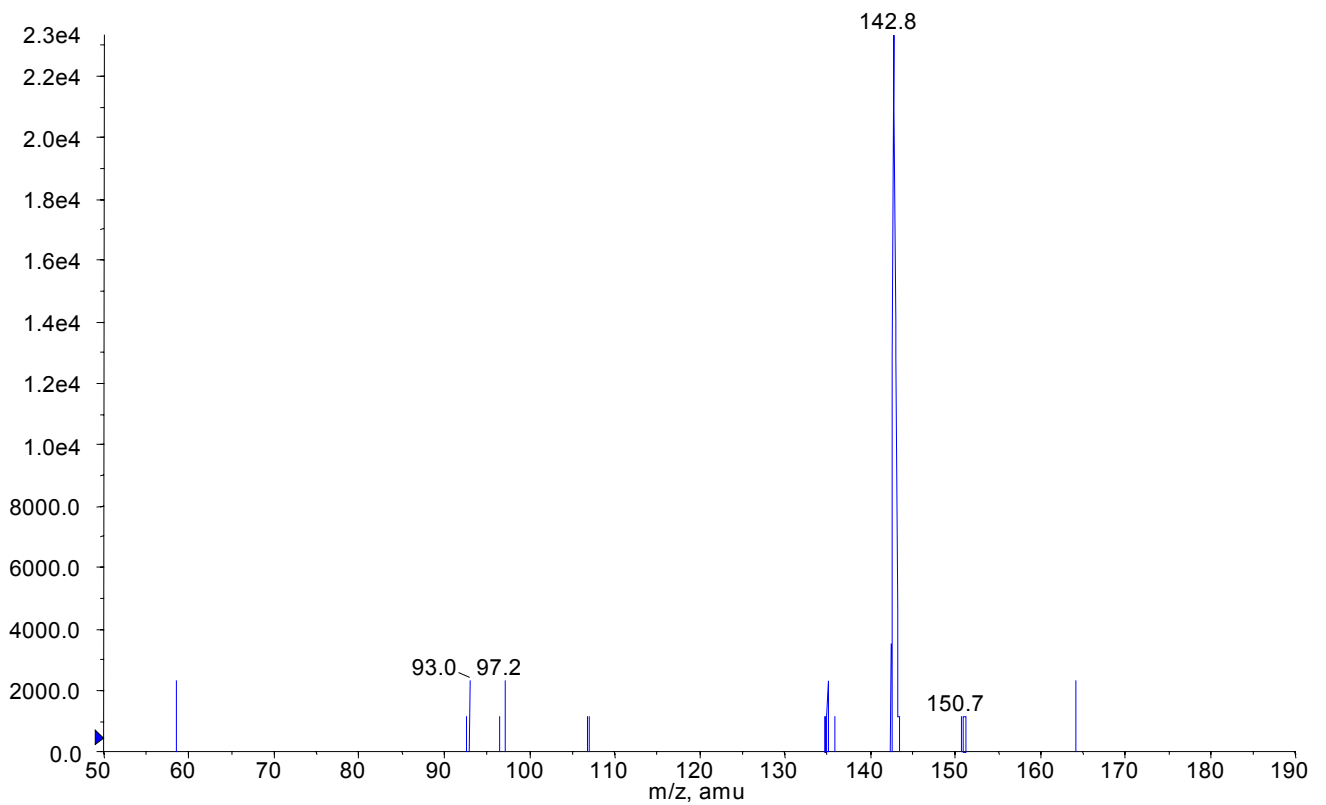


Abbildung 9.4: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions $m/z = 179$.

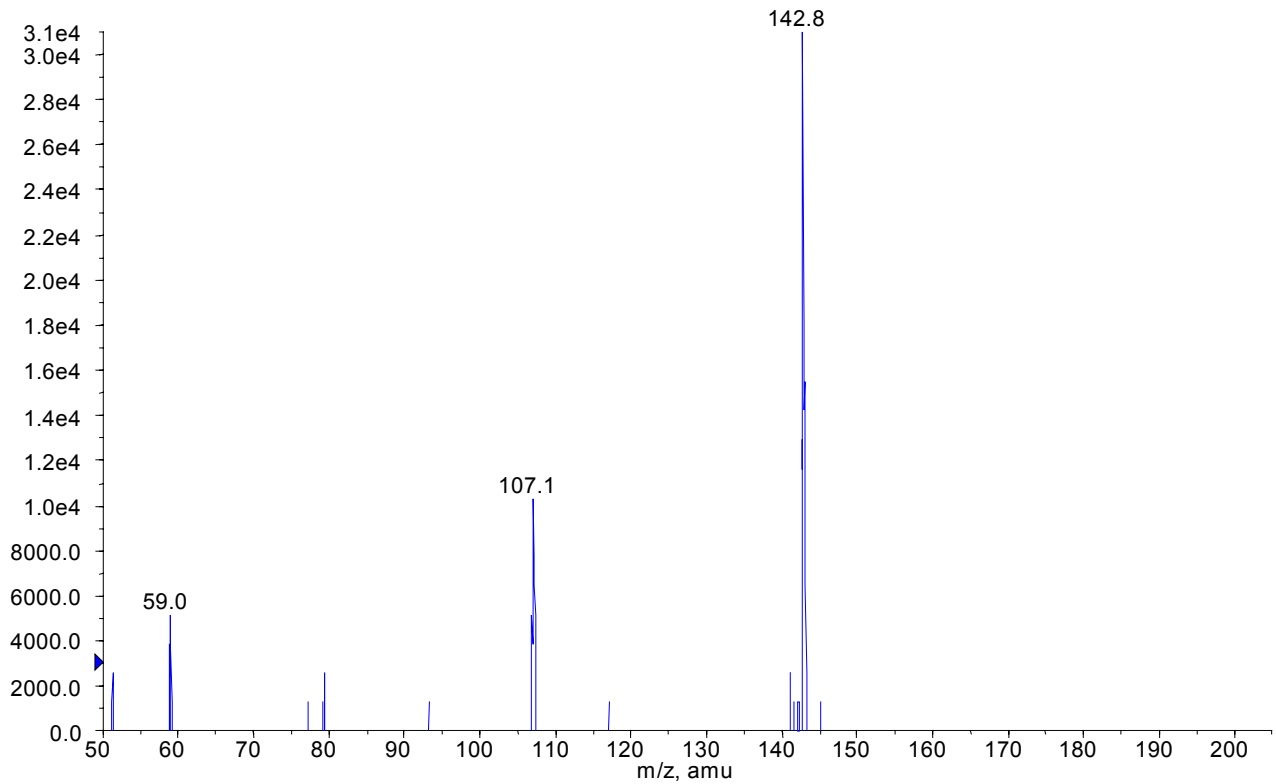


Abbildung 9.5: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions $m/z = 203$.

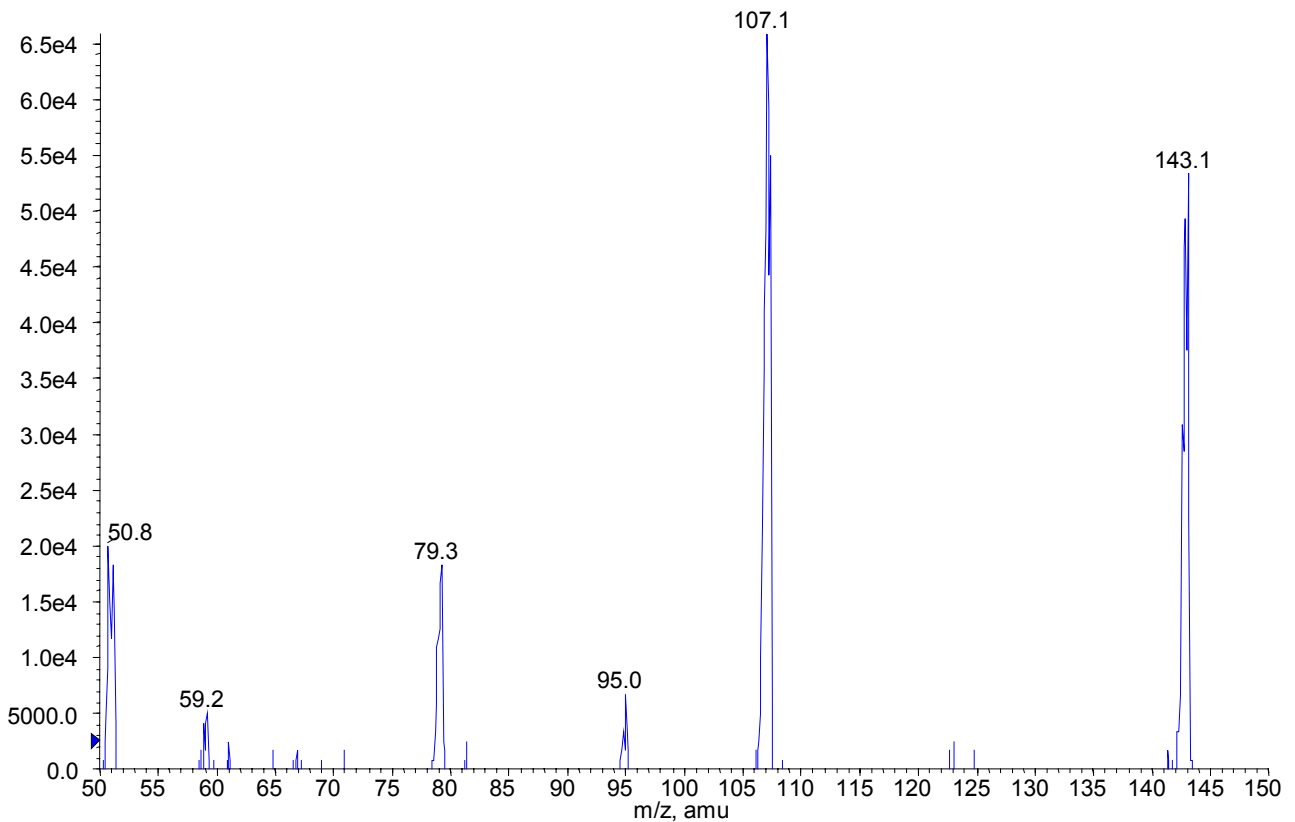


Abbildung 9.6: Photochemisch abgebaute Clofibrinsäure, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des Ions $m/z = 143$.

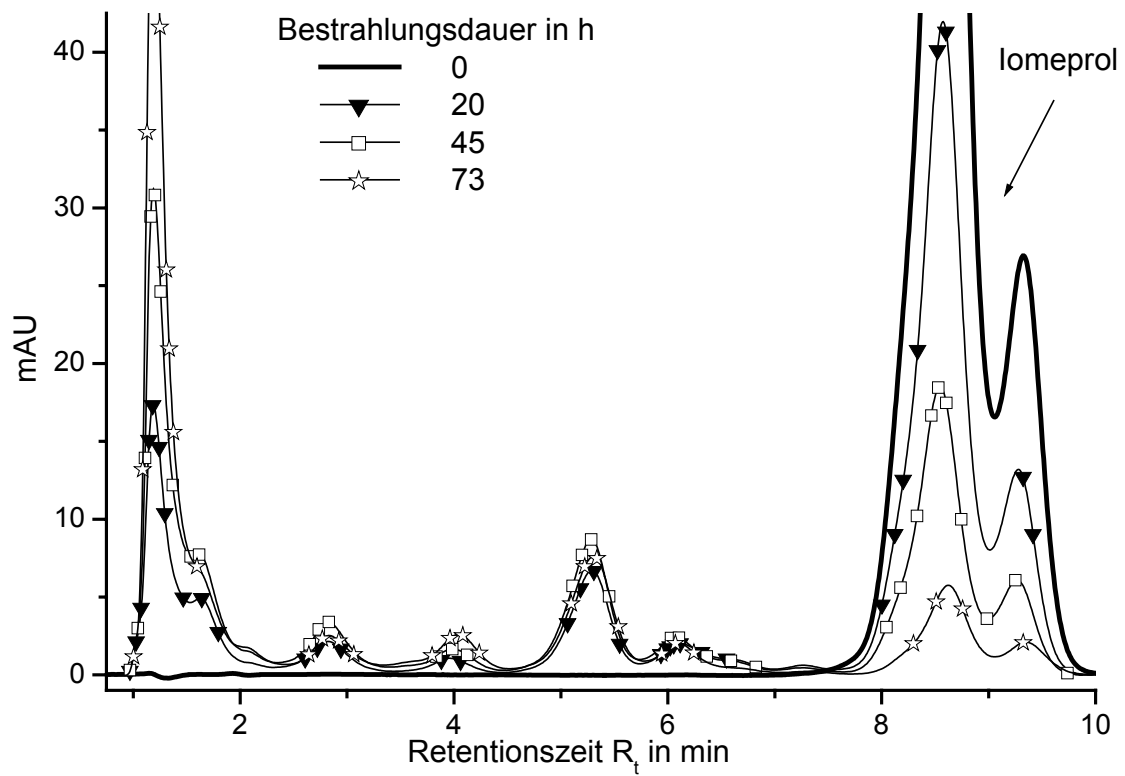


Abbildung 9.7: HPLC/DAD Chromatogramme ($\lambda = 243$ nm, Verdünnung 1:10) der unbestrahlten und der unterschiedlich lang bestrahlten Iomeprollösungen im UV-Sonnenlichtsimulator. Iomeprolkonzentration (von $\rho_0 = 311$ mg/L auf 151 mg/L, 61 mg/L und 22 mg/L); pH = 6,8; P_p I.

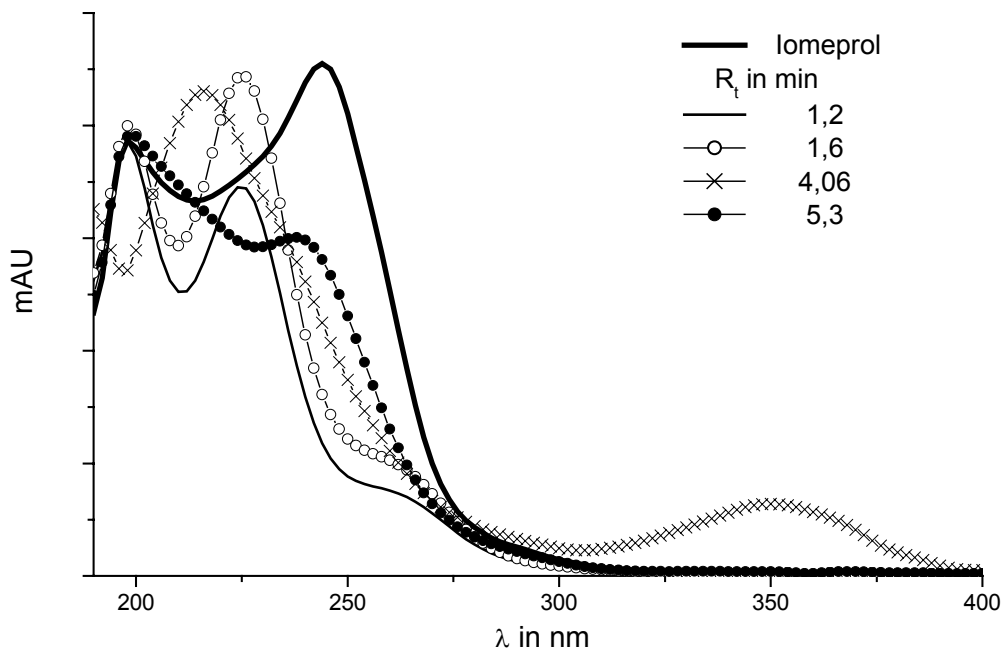


Abbildung 9.8: UV-Absorptionsspektren (DAD: $\Delta\lambda = 2$ nm) der Abbauprodukte des Iomeprols bei den verschiedenen R_t des HPLC/DAD Chromatogramms der Abbildung 9.7.

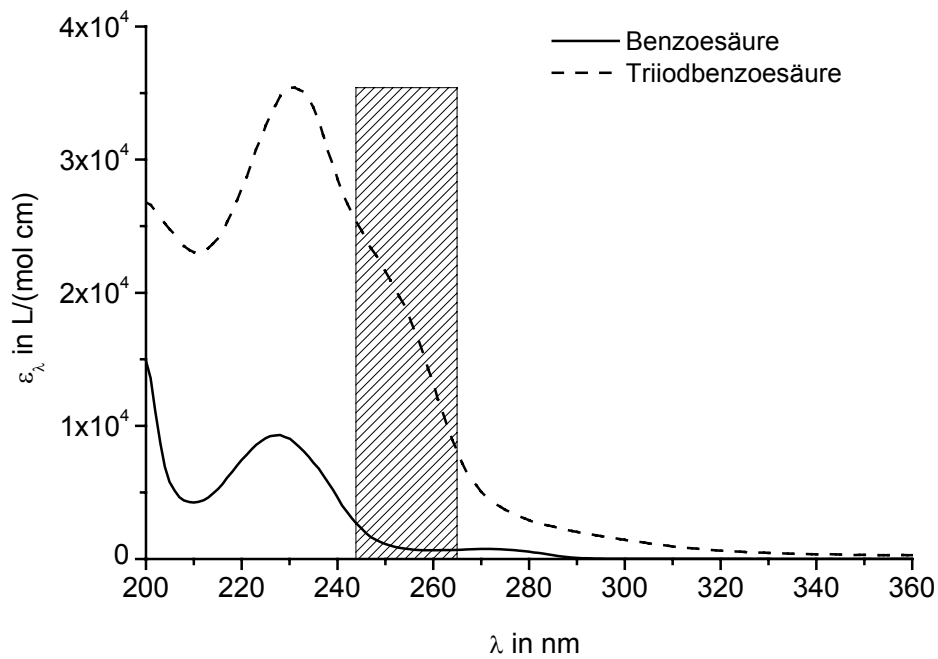


Abbildung 9.9: UV-Absorptionsspektrum der Benzoesäure und der Triiodbenzoesäure in entionisiertem Wasser (pH = 4,5).

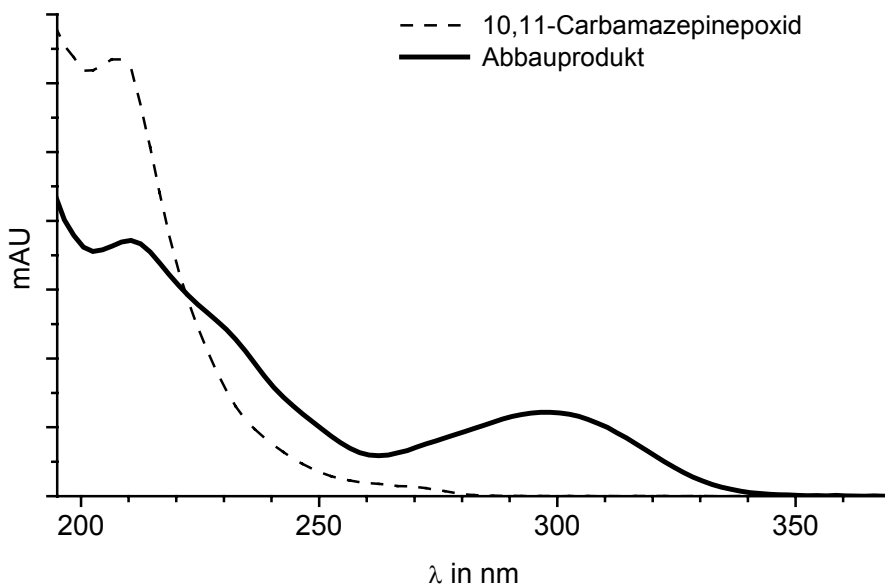


Abbildung 9.10: UV-Absorptionsspektren (DAD: $\Delta\lambda = 2$ nm) der HPLC/DAD Fraktionen ($\lambda = 212$ nm) des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepinepoxids ($R_t = 8,8$ min) und des unbekannten Abbauproduktes ($R_t = 8,7$ min) nach 120 h simulierter solarer UV-Bestrahlung des Carbamazepins ($\rho_0 = 1$ mg/L; 240-fach angereichert).

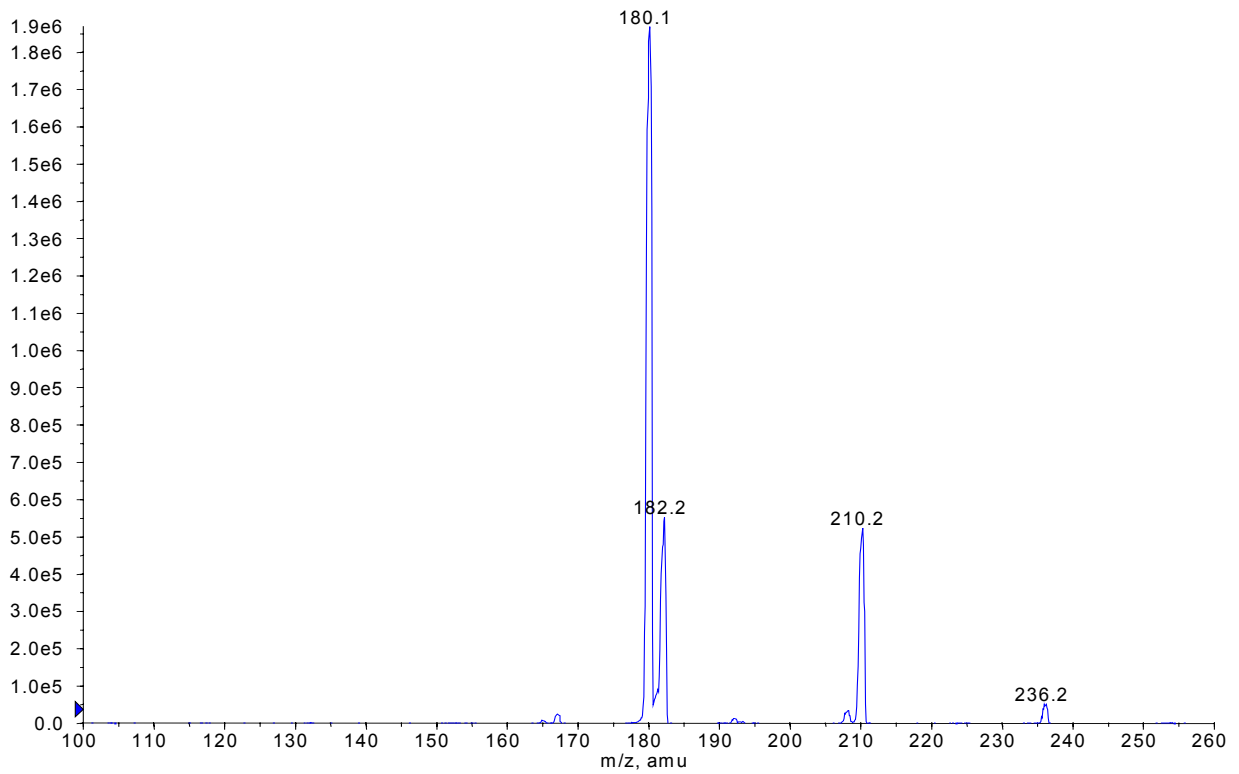


Abbildung 9.11: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des 10,11-Dihydro-10,11-Carbamazepin-epoxids mit $m/z = 253$ im positiv Modus.

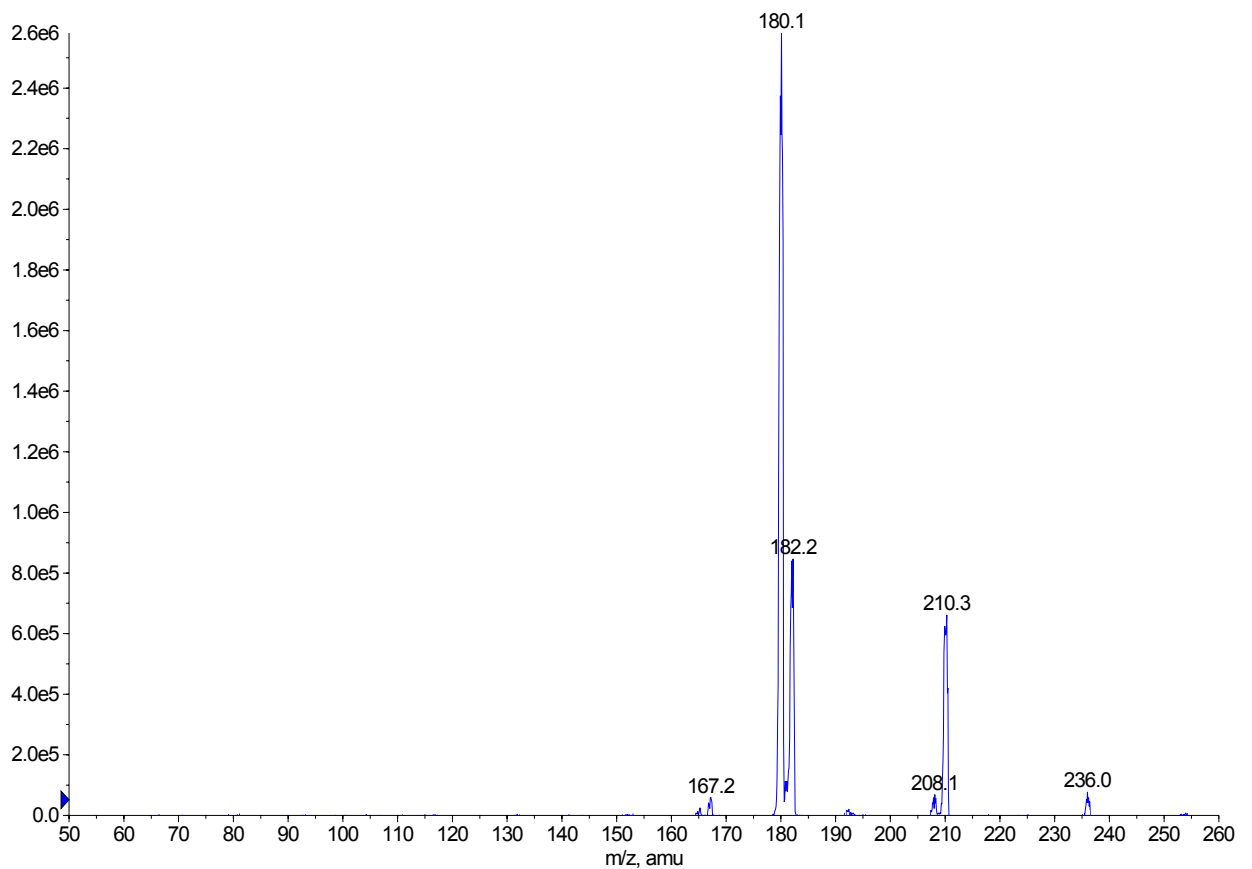


Abbildung 9.12: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntens Substanz ($R_t = 8,7$ min) mit $m/z = 253$ im positiv Modus.

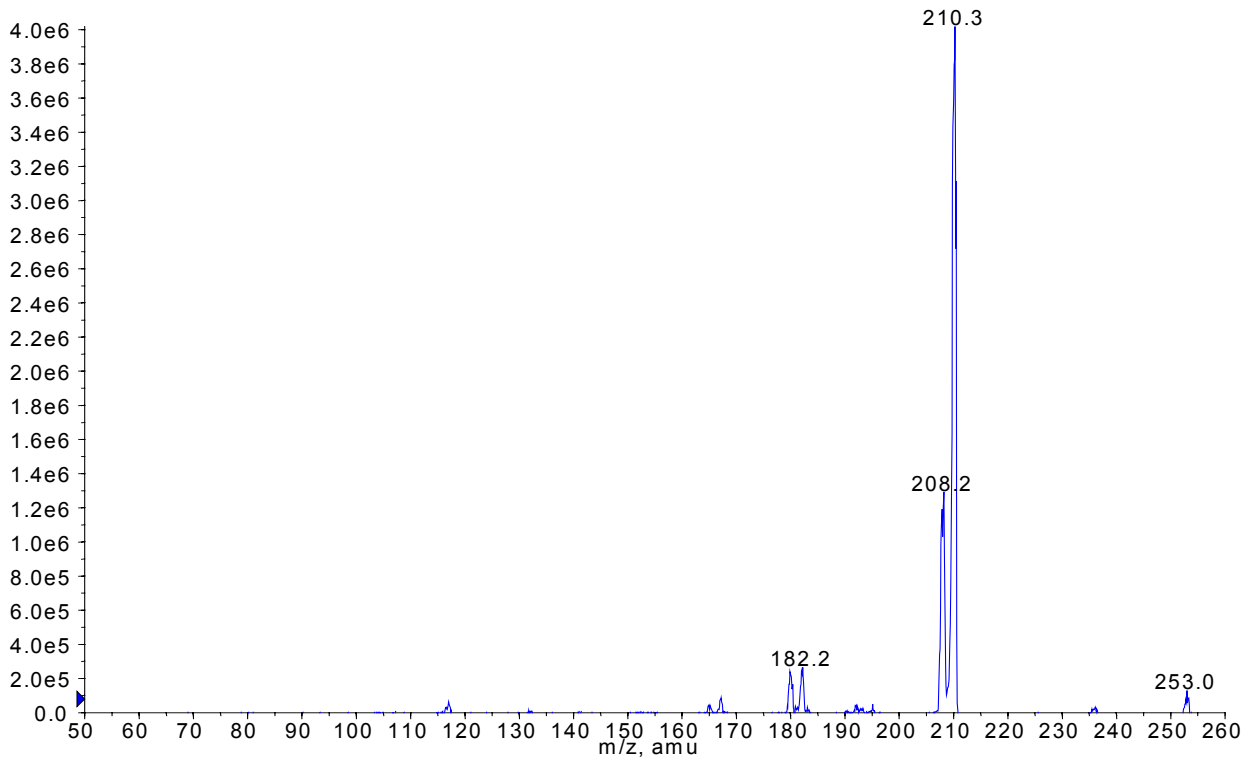


Abbildung 9.13: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 8,78$ min) mit $m/z = 253$ im positiv Modus.

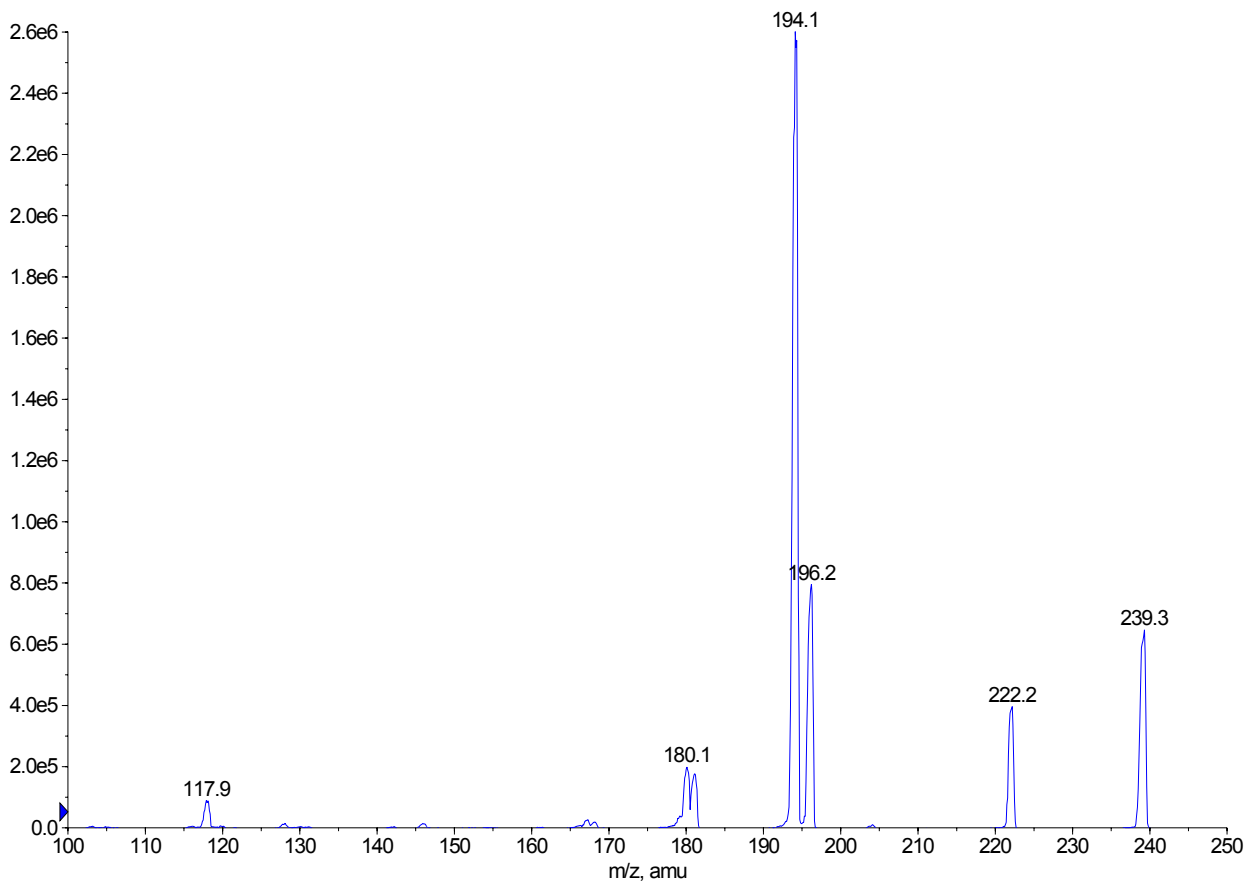


Abbildung 9.14: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster des 10,11-Dihydrocarbamazepins mit $m/z = 239$ im positiv Modus.

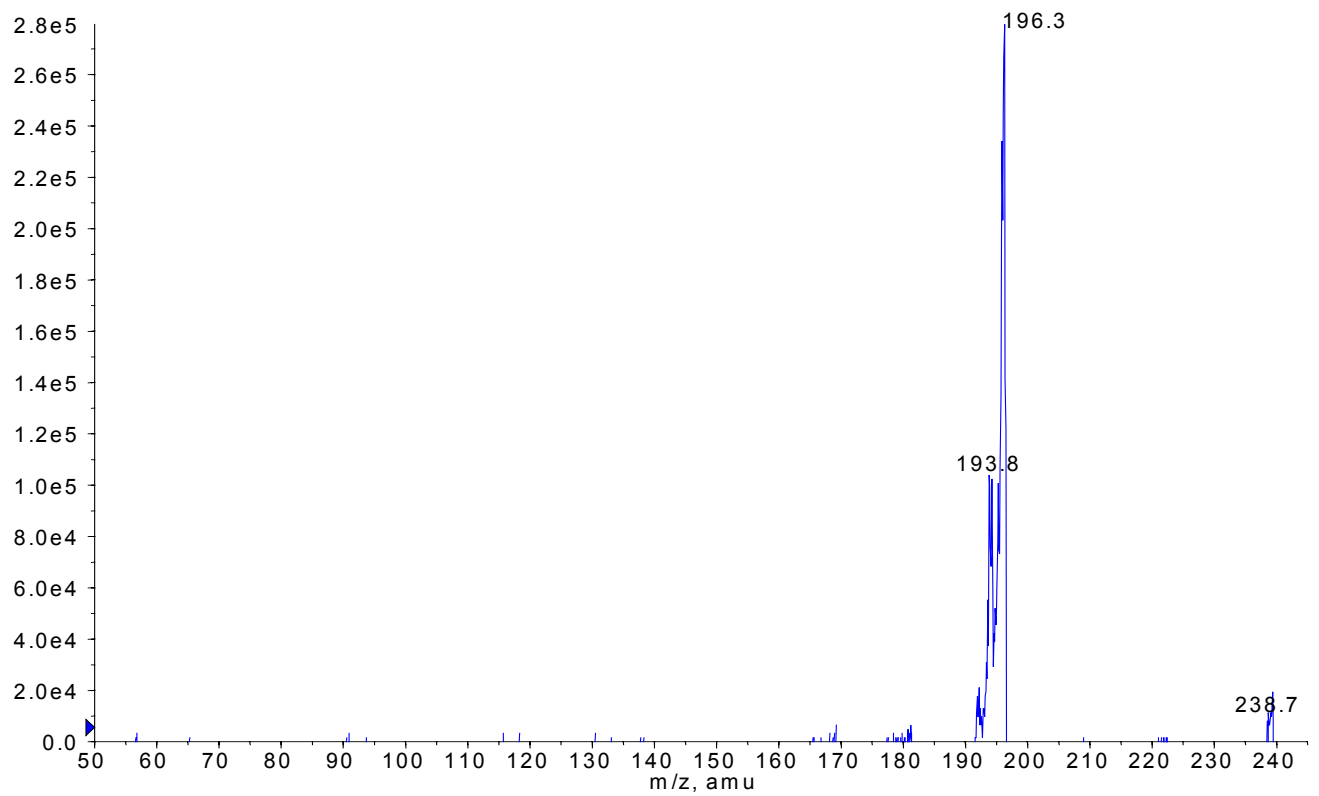


Abbildung 9.15: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 9,9$ min) mit $m/z = 239$ im positiv Modus.

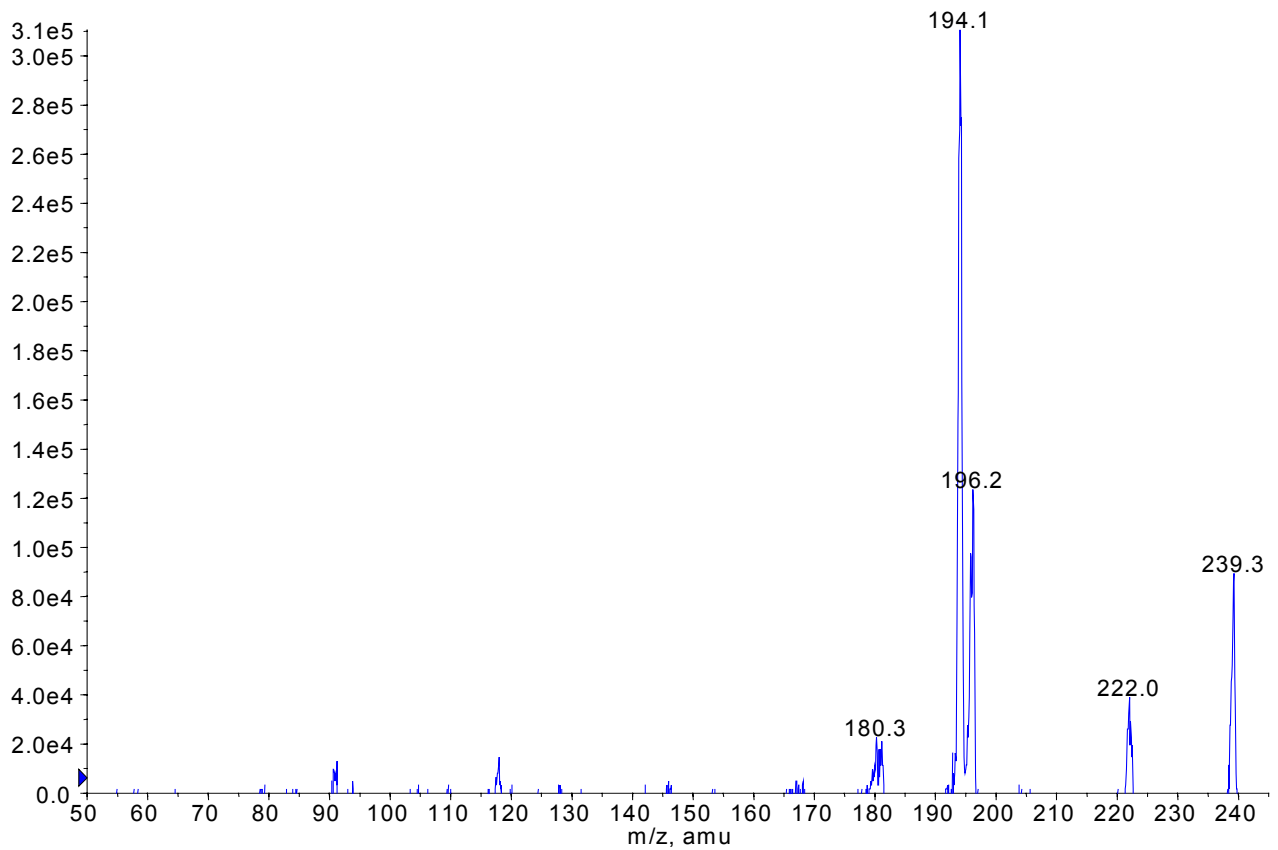


Abbildung 9.16: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 10,0$ min) mit $m/z = 239$ im positiv Modus.

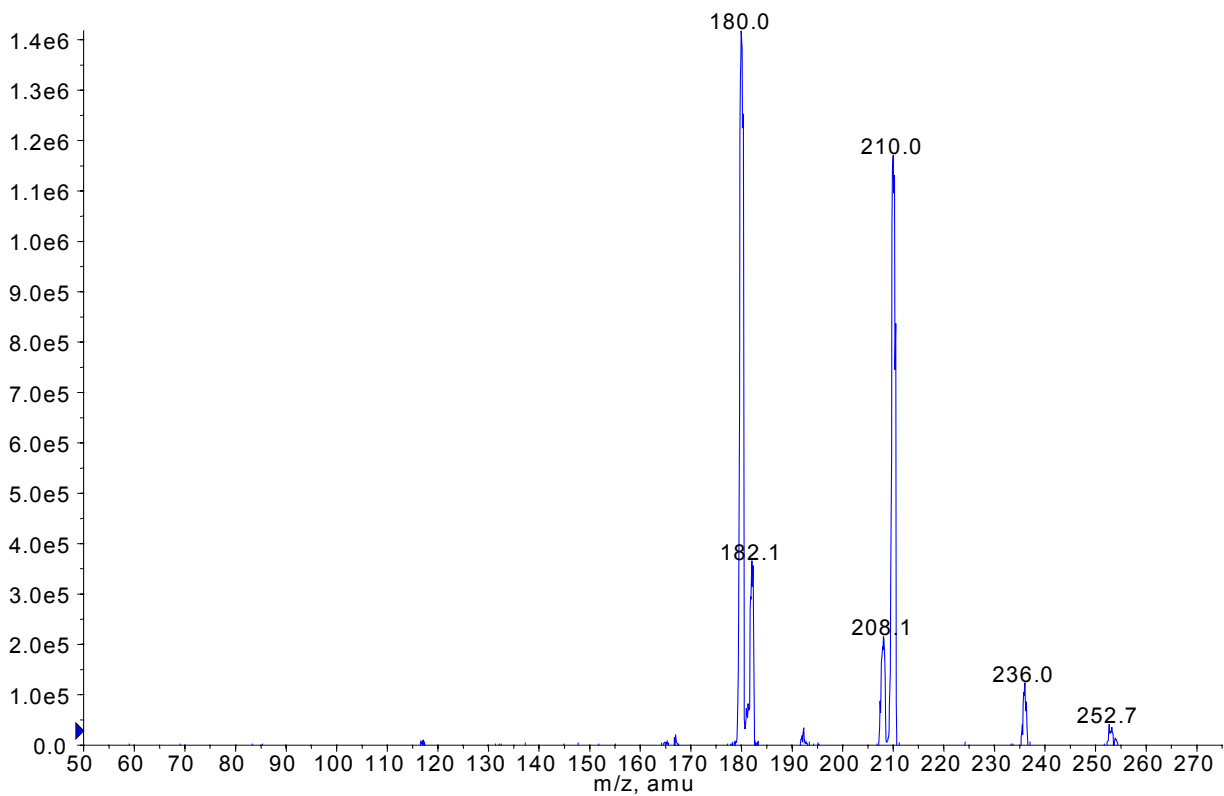


Abbildung 9.17: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 7,18$ min) mit $m/z = 271$ im positiv Modus.

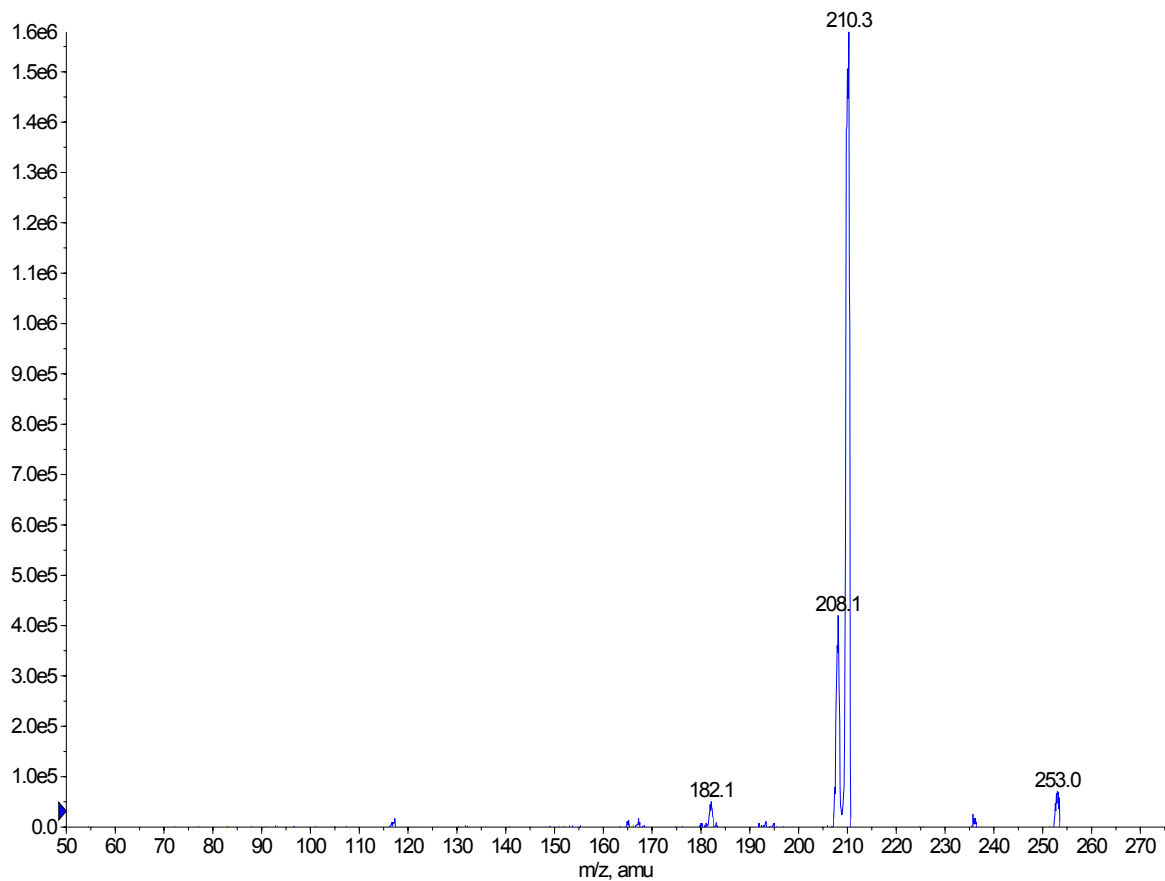


Abbildung 9.18: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 6,84$ min) mit $m/z = 271$ im positiv Modus.

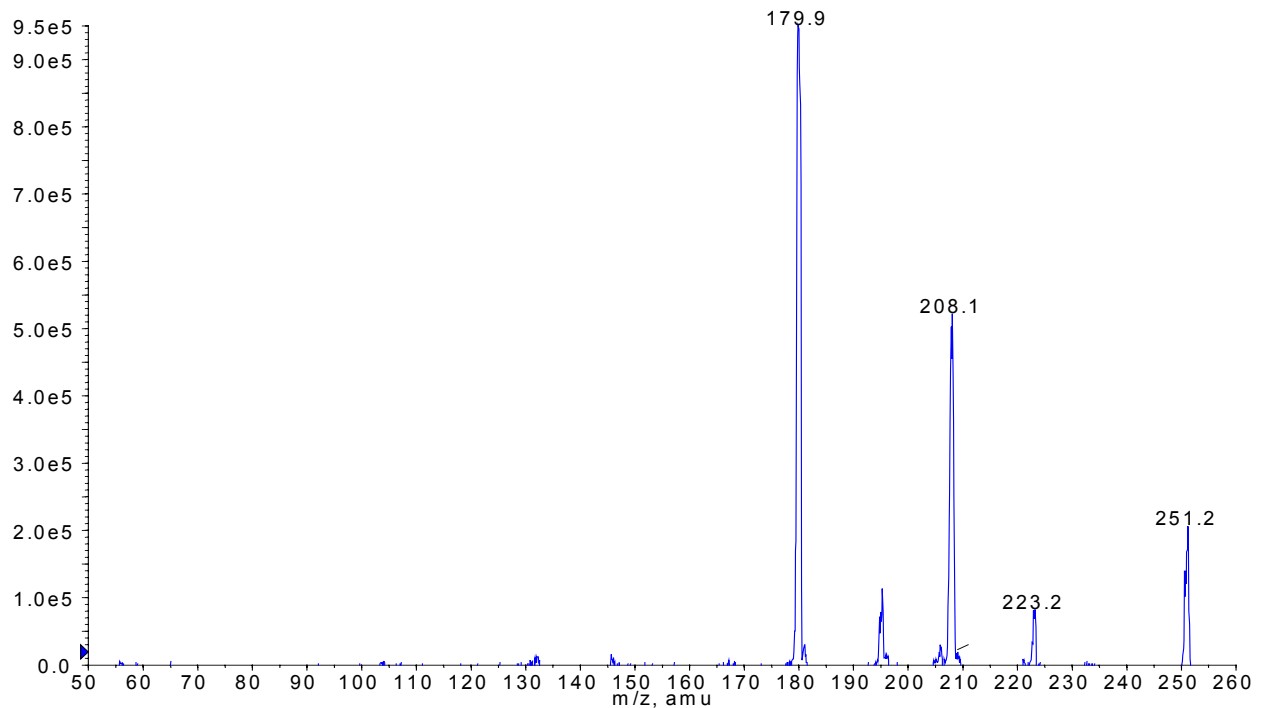


Abbildung 9.19: Photochemisch abgebautes Carbamazepin, HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekannt Substanz ($R_t = 8,2$ min) mit $m/z = 251$ im positiv Modus.

9.7 Heterogene Photokatalyse mit simulierter solarer UV-Strahlung

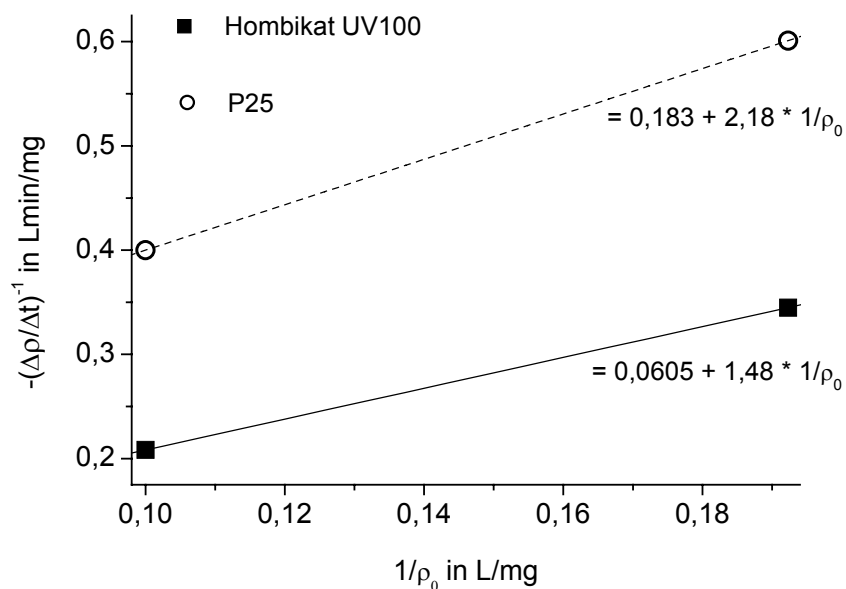


Abbildung 9.20: Linearisierte Langmuir-Hinshelwood-Kinetik; $\text{pH} = 6,5$; $\rho(\text{TiO}_2) = 0,5$ g/L; Anfangskonzentration ρ_0 in mg/L und Anfangsabbaukonstante $k \times \rho_0$ in mg/(L min).

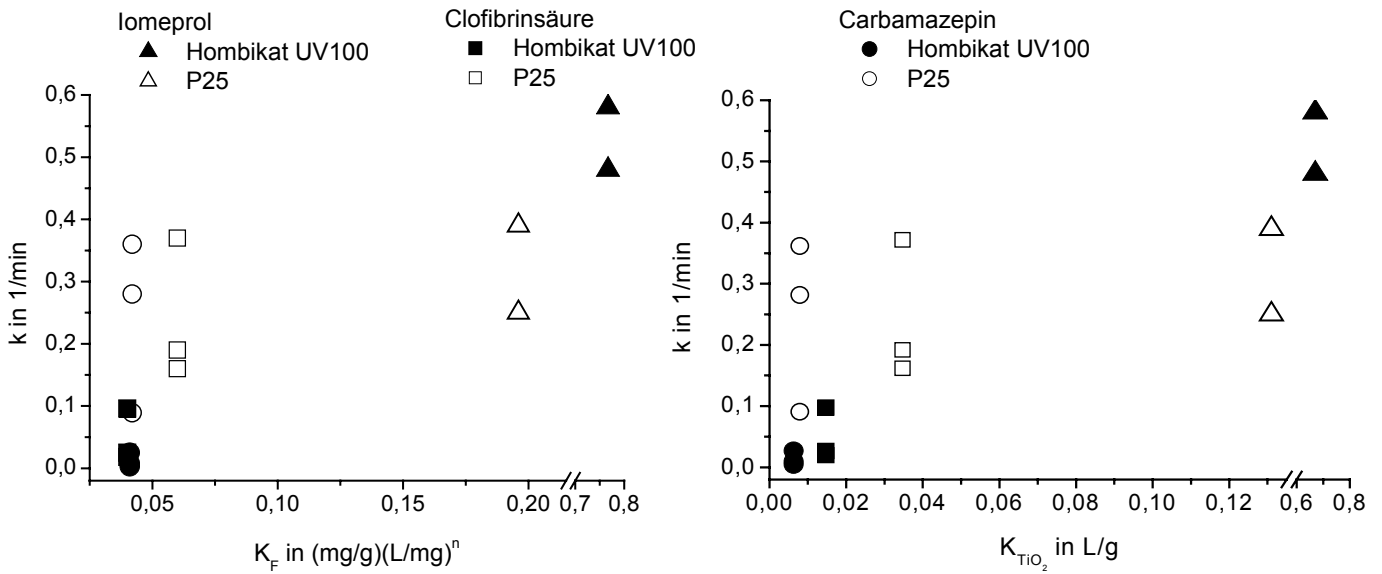


Abbildung 9.21: Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeitskonstanten des Iomeprols $\rho_0 = 10 \text{ mg/L}$, der Clofibrinsäure $\rho_0 = 5 \text{ mg/L}$ und des Carbamazepins $\rho_0 = 4,3 \text{ mg/L}$ bei verschiedenen $\rho(\text{TiO}_2)$ von der Freundlich-Konstanten und der Verteilungskonstanten aus den Adsorptionsversuchen im Dunkeln.

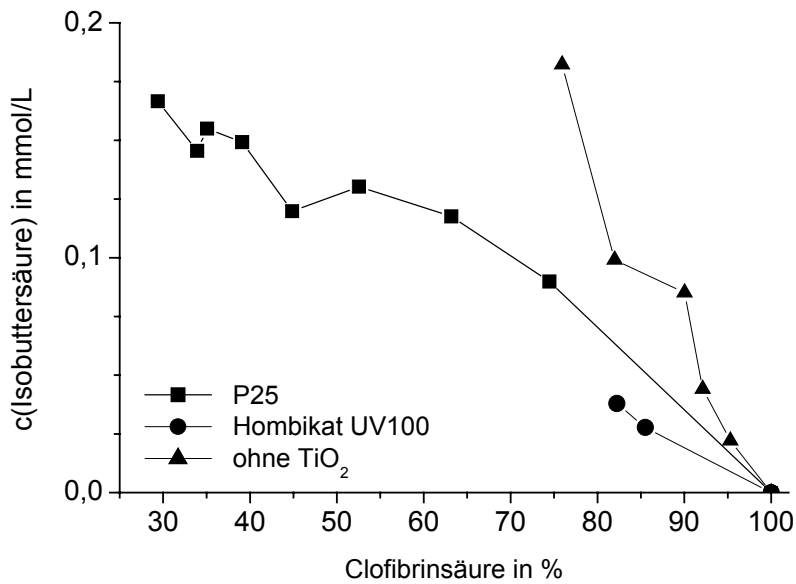


Abbildung 9.22: Zunahme der Isobuttersäurekonzentration in Abhängigkeiten der Clofibrinsäurekonzentrationsabnahme während der photokatalytischen Bestrahlung der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,795$ und $0,933 \text{ mmol/L}$) (Hombikat UV100 und P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$) und der photochemischen Bestrahlung der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,934 \text{ mmol/L}$) im UV-Sonnenlichtsimulator; $\text{pH} = 3,5$; P_p III.

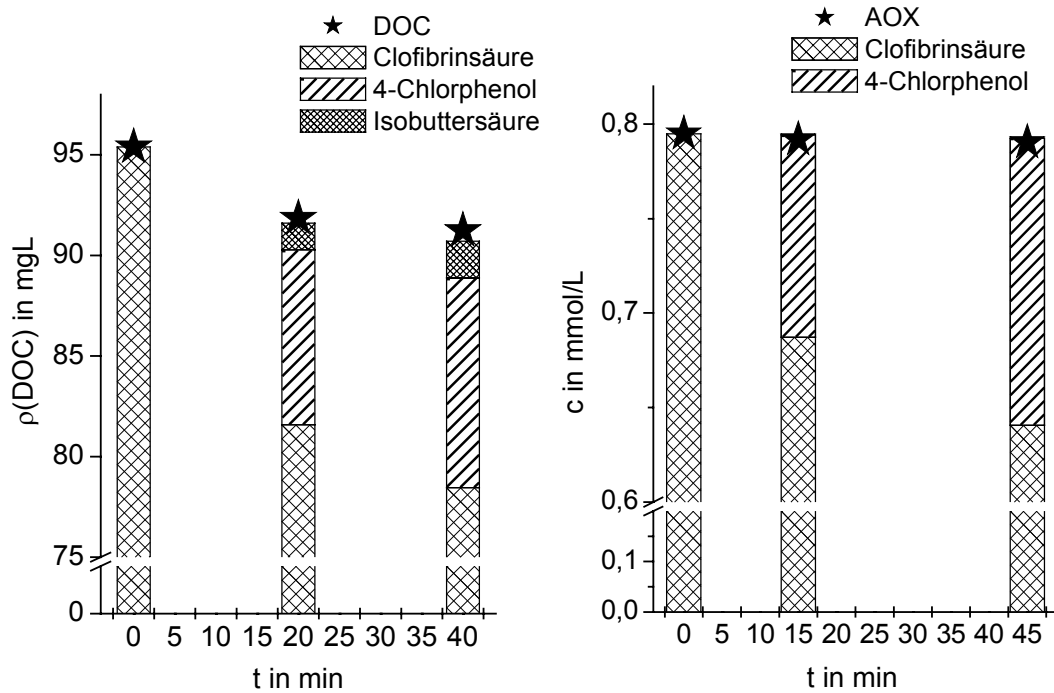


Abbildung 9.23: Zeitlicher Verlauf der gemessenen DOC- (links), AOX- (rechts), der Clofibrinsäure- ($c_0 = 0,795 \text{ mmol/L}$), der 4-Chlorphenol- und der Isobuttersäurekonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$) im UV-Sonnenlichtsimulator; $\text{pH} = 3,5$; P_p III.

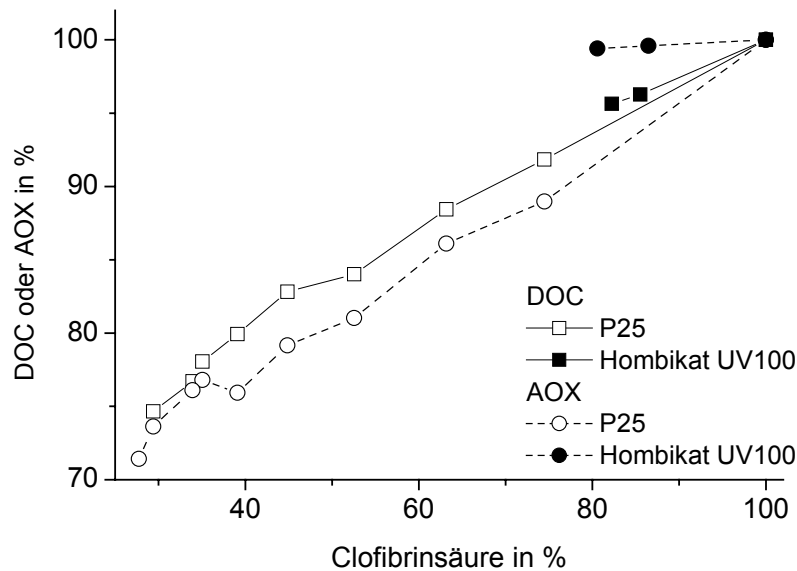


Abbildung 9.24: Die Abnahme der DOC- und AOX-Konzentration in Abhängigkeit von der Clofibrinsäurekonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100 und P25, $\rho = 0,5 \text{ g/L}$) der Clofibrinsäure ($c_0 = 0,795$ und $0,933 \text{ mmol/L}$) im UV-Sonnenlichtsimulator; $\text{pH} = 3,5$; P_p III.

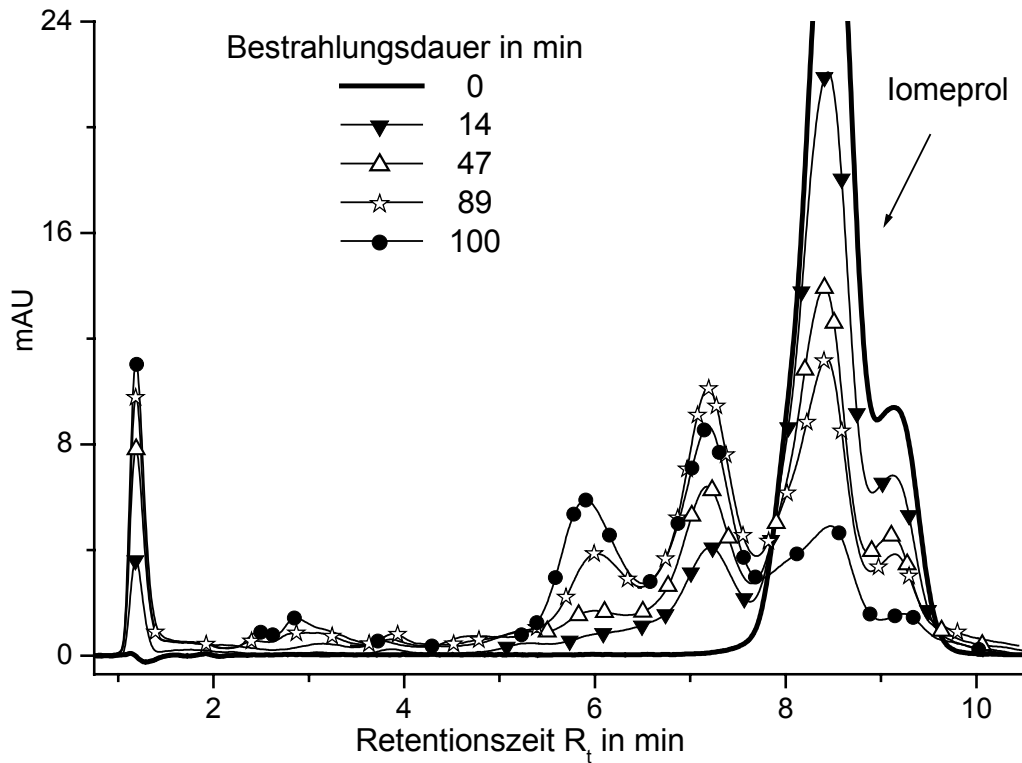


Abbildung 9.25: HPLC/DAD Chromatogramme ($\lambda = 243$ nm, Verdünnung 1:10) der unbestrahlten und der photokatalytisch (P25 $\rho = 0,5$ g/L) unterschiedlich lang bestrahlten Iomeprollösung ($\rho_0 = 150$ mg/L) im UV-Sonnenlichtsimulator; pH = 6,8; P_p I.

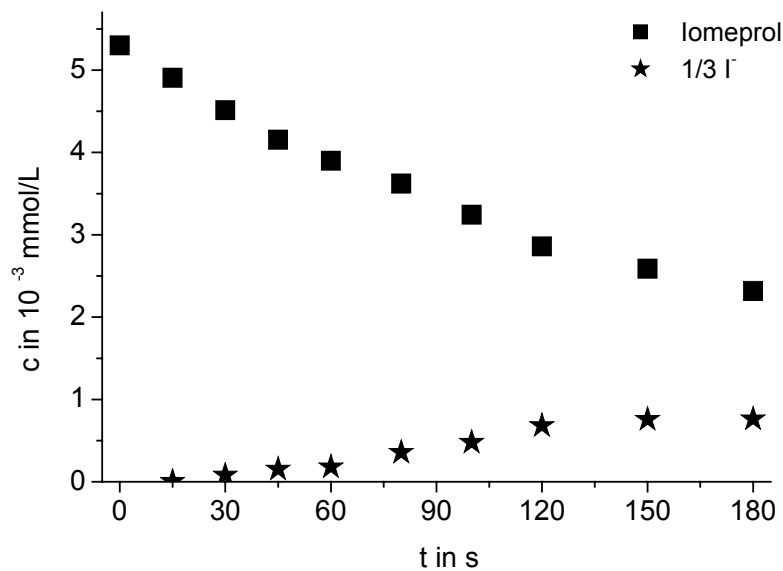


Abbildung 9.26: Zeitlicher Verlauf der Iomeprol- ($c_0 = 0,0053$ mmol/L) und der Iodidkonzentration während der photokatalytischen Bestrahlung mit P25, $\rho = 0,5$ g/L im UV-Sonnenlichtsimulator, pH = 6,5, P_p II.

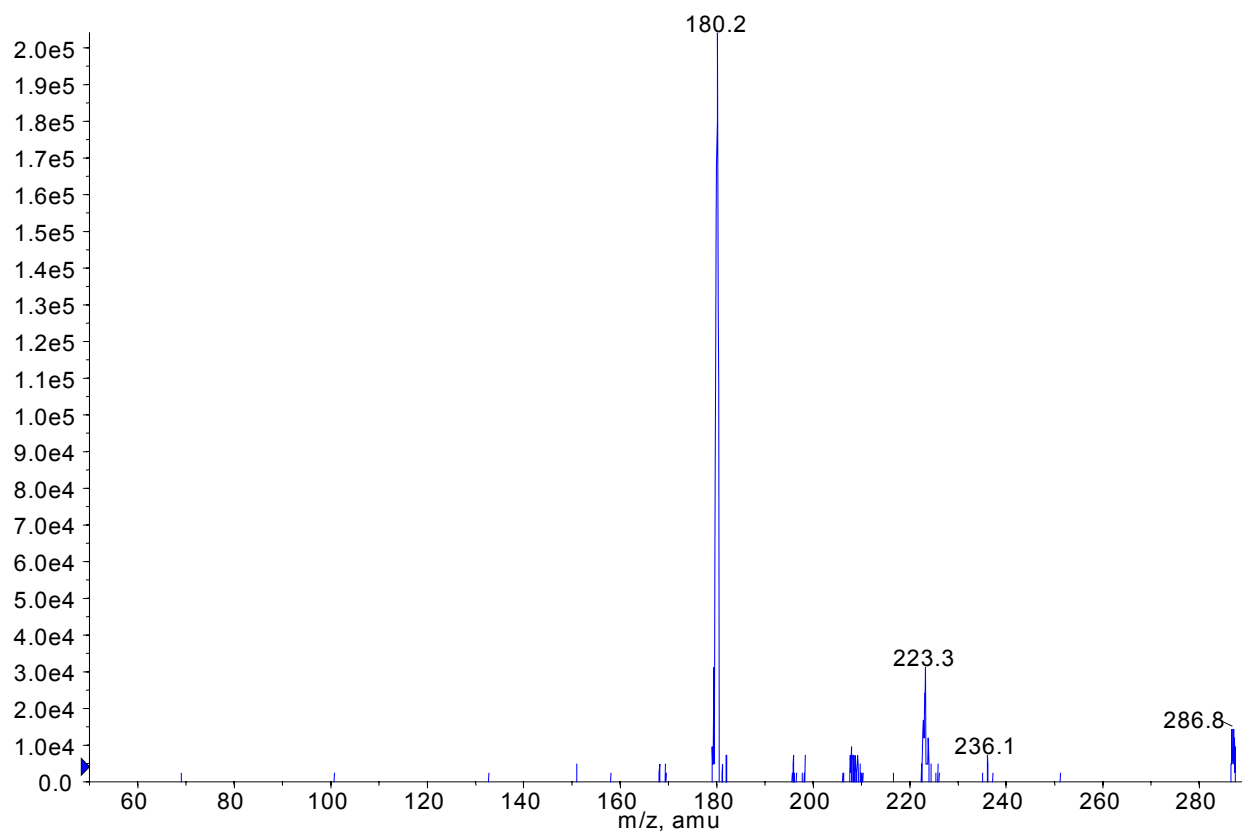


Abbildung 9.27: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 7,1$ min) mit $m/z = 287$ im positiv Modus nach der photokatalytischen Bestrahlung des Carbamazepins mit Hombikat UV100.

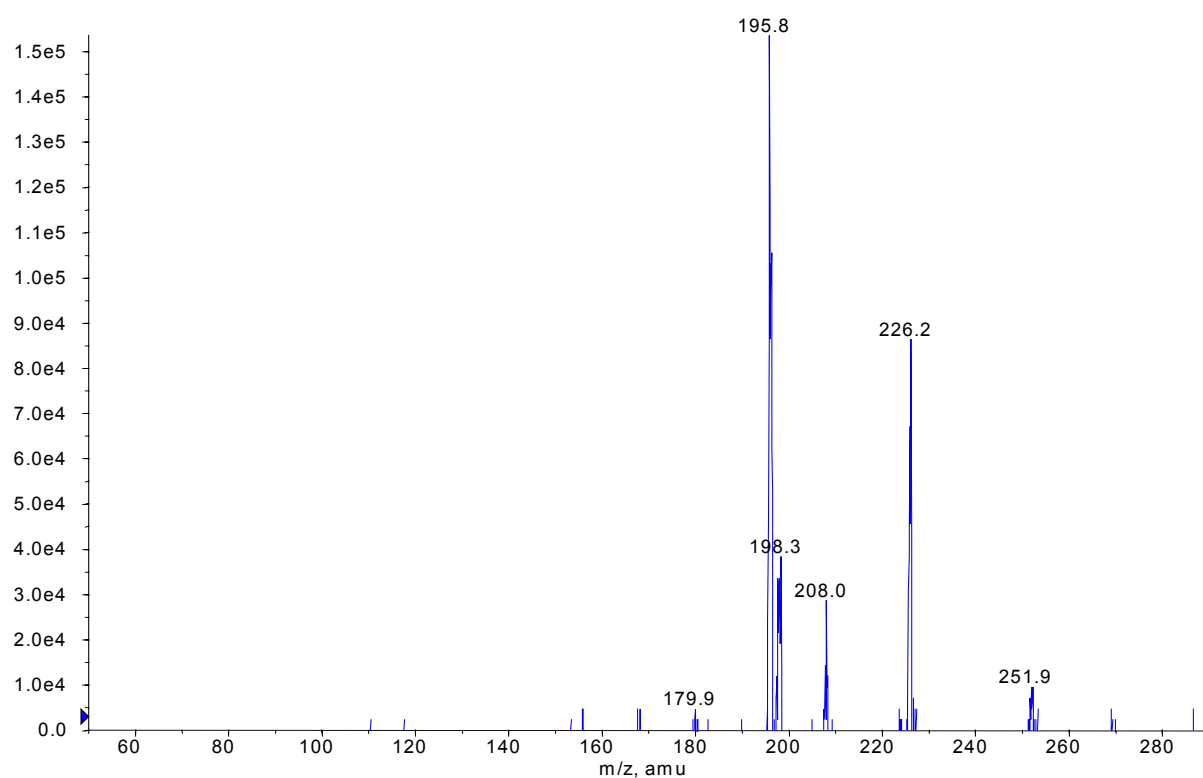


Abbildung 9.28: HPLC/MS/MS Fragmentierungsmuster der unbekanntes Substanz ($R_t = 6,5$ min) mit $m/z = 287$ im positiv Modus nach der photokatalytischen Bestrahlung des Carbamazepins mit P25.

Heterogene Photokatalyse in einer Pilotanlage

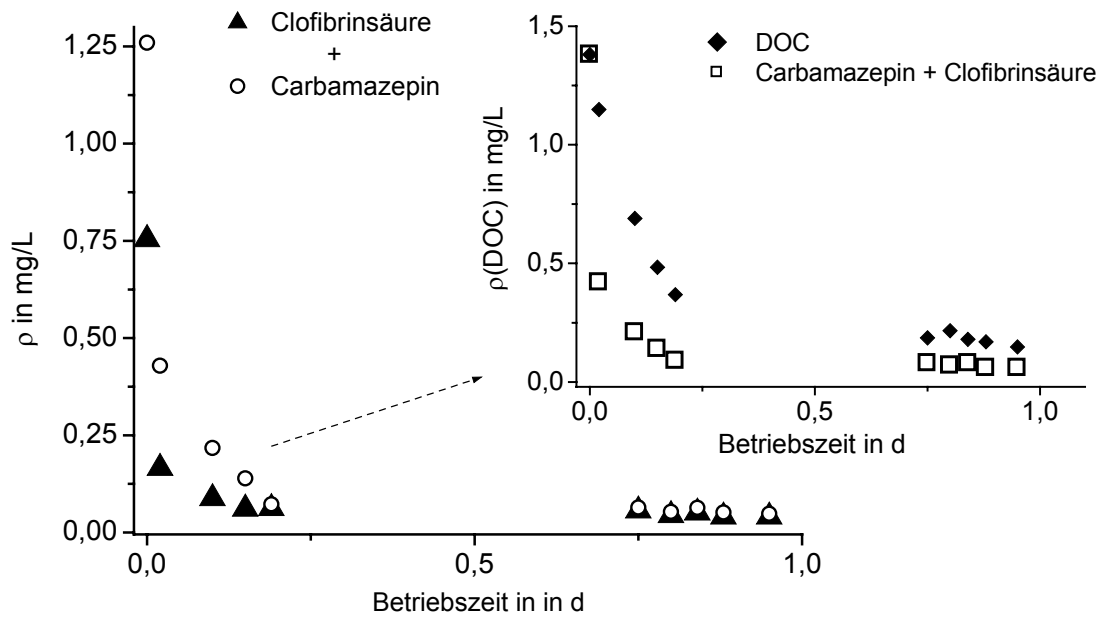


Abbildung 9.29 Konzentrationsabnahme der Clofibrinsäure ($\rho_0 = 0,9 \text{ mg/L}$), des Carbamazepins ($\rho_0 = 1,4 \text{ mg/L}$) und des DOC während der photokatalytischen Bestrahlung (Hombikat UV100 $\rho = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,8$; $T = 21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; Filtratvolumenstrom = $0,8 \text{ L/h}$).

Lebenslauf



Tusnelda Emilie Doll
geb. Konrad am 6. Oktober 1972 in Temeschburg/Rumänien
deutsch
verheiratet

1979 - 1983

Nikolaus Lenau Grundschule Temeschburg

1983 - 1992
27.05.1992

Goethe-Gymnasium Karlsruhe
Allgemeine Hochschulreife

1992 - 1998
27.08.1998

Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
Prüfung zur Diplom-Chemikerin

09/1998 – 12/1998

Geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Engler-Bunte-Institut,
Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)

seit 01/1999

Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie,
Universität Karlsruhe

01/1999 – 03/2004

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Engler-Bunte-Institut, Bereich
Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)

seit 04/2004

Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der DVGW-Forschungsstelle
des Engler-Bunte-Instituts

Publikationen:

1. DOLL TE, FRIMMEL FH, KUMKE MU UND OHLENBUSCH G.
Interaction Between Natural Organic Matter (NOM) and Polycyclic Aromatic Compounds (PAC) – Comparison of Fluorescence Quenching and Solid Phase Micro Extraction (SPME).
Fresenius J. Anal. Chem. 364, 313-319 (1999).
2. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Verhalten von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid in der Umwelt –
Fotochemischer Abbau mittels simulierter solarer UV-Strahlung. Vom Wasser 100, 99-110
(2003).
3. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Fate of Pharmaceuticals - Photodegradation by Simulated Solar UV-light. Chemosphere, 52,
1757-1769 (2003).
4. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Photocatalytic Degradation of Iodinated X-ray Contrast Media and their Adsorption onto TiO₂.
Vogelpohl A. (Hrsg.). Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment - Special
Topic: AOP's for Recycling and Reuse. Corresponding Abstracts and Manuscripts of the 3rd
International Conference. 18. - 22. Mai in Goslar 2003, Seiten: 771-776. Papierflieger Verlag
ISBN 3-89720-655-2, Clausthal Zellerfeld, (2003).
5. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrin Acid, Iomeprol and
Iopromide Assisted by Different TiO₂ Materials - Determination of Intermediates and Reaction
Pathways. Wat. Res. 38, 955-964 (2004).
6. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Development of Easy and Reproducible Immobilization Techniques Using TiO₂ for Photo-
catalytic Degradation of Aquatic Pollutants. Acta hydrochim. hydrobiol. 32, 201-213 (2004).
7. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Removal of Persistent Pollutants in the Environment - Photodegradation by Simulated Solar
UV-light - Determination of Reaction Pathways and Identification of Intermediates.
UV-Karlsruhe 2004, European Conference on UV Radiation - Effects and Technologies -
9th Symposium of IUVA and DVGW. 22. - 24. September 2004, Abschnitt 5.4 Seiten: 1-7.
8. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrin Acid and Iomeprol with P25 and
Hombikat UV100 in Presence of Natural Organic Matter (NOM) and of Other Organic Water
Constituents. Wat. Res. im Druck.
9. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Cross-flow Microfiltration with Periodical Back-washing for Photocatalytic Degradation of
Pharmaceutical and Diagnostic residues - Evaluation of the Long-term Stability of the
Photocatalytic Activity of TiO₂. Wat. Res. im Druck.
10. DOLL TE UND FRIMMEL FH.
Removal of Selected Persistent Organic Pollutants by Heterogeneous Photocatalysis in Water.
Catal. Today zur Veröffentlichung angenommen.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment –
ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment –
ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von
natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen
Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial
und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 Euro.

Band 40: Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren
für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern,
2004, 185 S., 18,00 Euro.

Band 41: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in
wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 136 S.,
20,00 Euro.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von
Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

