

Band 43

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

**Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser
mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton)**

Ayşe B. Değer

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2005

Ayşe B. Değer

Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton)

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 43

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am

Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe 2005

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: PCL-Granulat aus der Denitrifikationssäule nach unterschiedlicher Betriebsdauer, REM-Aufnahmen der PCL-Probe und Strukturformel des PCL.

Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton)

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. Ayşe B. Değer

aus Ankara / Türkei

Tag des Kolloquiums: 17.02.2005
Referent: Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. C. Posten

Danksagung

Leider lässt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken

J.W. von Goethe

Bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit, die in den Jahren 1999 bis 2004 am Lehrstuhl für Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe entstand, wurde ich von vielen Personen unterstützt, denen ich zu großem Dank verpflichtet bin.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Fritz H. Frimmel für die Aufgabenstellung und die Möglichkeit, an seinem großzügig ausgestatteten Institut arbeiten und promovieren zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. -Ing. Clemens Posten danke ich für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen Gespräche und Anregungen.

Bei Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun bedanke ich mich für ihre geduldige Hilfe bei den organisatorischen Arbeiten.

Bei Herrn Dr. Thomas Gremm und Herrn Dr. Gerd Ohlenbusch bedanke ich mich herzlich für ihre Betreuung und Unterstützung während des Internationalen Seminars und meiner Doktorarbeit. Beide haben mir in meinen ersten Monaten den Einstieg am Institut und auch in Deutschland sehr erleichtert.

Bei Frau Dr. Birgit Gordalla bedanke ich mich herzlich für die vielen Tipps und die Hilfe bei der Lösung aller möglichen Probleme. Sie hat mich oft mit ihrer sehr liebevollen Art unterstützt.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wolf-Rüdiger Müller und Frau Dr. Angela Boley vom Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart für die Kooperation bei den Forschungsprojekten. Die Zusammenarbeit mit ihnen war sehr produktiv und hat viel Spaß gemacht. Ein zusätzlicher Dank gebührt Herrn Wolf-Rüdiger Müller für seine Unterstützung und sein Zutrauen. Er stand mir bei Schwierigkeiten jede Zeit zur Seite.

Bei Herrn Prof. Dr. Rainer Köster vom Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe bedanke ich mich dafür, dass er mir die analytische Ultrazentrifuge und das Gerät zur Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Verfügung gestellt hat. Herrn Dr. Tobias Bundschuh und Herrn Tobias Wagner danke ich für die Durchführung der Messungen und die Unterstützung bei der Interpretation.

Herrn Dr. Roman Zorn vom Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe danke ich für die Quecksilberporosimetrie-Messungen.

Frau Prof. Dr. Dagmar Gerthsen vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der elektronenmikroskopischen Messungen. Für sein außerordentliches Engagement bei der Durchführung der TEM-Messungen und die wertvollen Diskussionen danke ich Herrn Mohammad Fotouhi. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Volker Zibat und Frau Traute Krebs für die REM-Messungen.

Bei Frau Dr. Gabriele Jürges vom Botanischen Institut der Universität Karlsruhe bedanke ich mich herzlich für die Probenvorbereitung.

Einen großen Anteil an den praktischen Arbeiten hatten durch ihren Einsatz zahlreiche Diplom-, Studien-, Seminararbeiter sowie Hiwis. Dafür danke ich Diana Kroppe, Nikoleta Lungar, Bikem Övez, Sibel Aydin, Hüdaverdi Arslan, Ewa Kaleta, Hans-Peter Mayer, Anna Schoch und Sabrina Frank.

Danken möchte ich weiterhin Dr. Maria Zevaco, Dr. Birgit Gordalla, Dr. Thomas Gremm, Dr. Gerd Ohlenbusch, Dr. Ulrich Lankes, Dr. Philip Hörsch und Dr. Wolf -R. Müller für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft und für die gute Arbeitsatmosphäre. Danken möchte ich besonders George Metreveli, Dr. Maria Zevaco, Sylvia Heck, Dr. Margit Müller, Dr. Ulrich Lankes und Dr. Marianna Neamtu für ihre Freundschaft. Weiterhin danke ich bei Frau Dunja Haak für die regelmäßige Hilfestellung bei Soft- und Hardwareproblemen.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Sunny, die mich in all den Jahren unterstützt und mich ermutigt haben, bedanken. Sie sind der Sinn meines Lebens.

Tesekkür

Beni en zor dönemlerimde yalnız bırakmayanlar, yakınımda ve çok uzaklarda bana destek olmak amacıyla, sabir tasına dönenler için de büyük bir tesekkür borçluyum. Benimle güzel günlerimde mutluluğumu ve zor dönemlerimde problemlerimi paylaştığınız, beni desteklediğiniz, bana inandığınız için hepinize ayrı ayrı tesekkür ediyorum.

Mersin Üniversite'sinin çok değerli öğretim üyelerinden Prof. Dr. Tamer Gök, Prof. Dr. Cengiz Arcasoy, Prof. Dr. Halil Kumbur ve Doc. Dr. Mustafa Özsoy'a da beni her an destekledikleri için çok tesekkür ediyorum.

Çok sevdiğim arkadaşlarım Mutlu Yalvac ve Ozlem Kaya beni mesajları ve telefonlarıyla hep ayakta tuttular. Çok tesekkürler.

Kardesim Gözde, sevgili Babam ve Annem çok uzaklarda olmalarına karşın, onları hep yanı başımda hissettim. Desteginiz ve güveniniz için çok tesekkürler.

Bu çalışmayı benim güzel Anneme adıyorum. Her şey için çok tesekkür ederim benim güzel Annem.

Für meine Mama

Benim güzel Anneme

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Stand des Wissens und Grundlagen	7
2.1	Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung	7
2.1.1	Aktivkohle	8
2.1.2	Adsorberpolymere	9
2.2	Adsorptionsgleichgewichte und Adsorptionsisothermen	11
2.3	Adsorptionskinetik	13
2.4	Transportmechanismen bei der Aktivkohleadsorption	13
2.5	Konkurrierende Adsorption	14
3	Entwicklung der Untersuchungsstrategie	16
3.1	Auswahl der Sorbentien	16
3.2	Auswahl der Schadstoffe	20
3.3	Untersuchungsmethoden	24
3.3.1	Anreicherungsverfahren	24
3.3.2	Chromatographie	26
3.3.3	Porosimetrie	28
3.3.4	Elektronenmikroskopie	30
3.3.5	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)	35
3.3.6	Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)	36
3.3.7	Analytische Ultrazentrifugation	38
3.3.8	Toxizitätstest	38
3.3.9	Respirometrie	39
4	Experimenteller Teil	40
4.1	Sorbentien	40
4.1.1	Aktivkohle	40
4.1.2	Lewatit EP 63	40
4.1.3	Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)	41
4.2	Xenobiotika	42
4.3	Analytische Methoden	44
4.3.1	Endosulfan und seine Metabolite	45
4.3.2	Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol	46
4.3.3	Triazine	46
4.3.4	Diuron und Ofloxacin	47
4.3.5	2-Nitrophenylessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II	47
4.4	Sorptionsversuche	48
4.4.1	Sorption an der Gefäßwand	48
4.4.2	Gleichgewichtseinstellungen	49
4.4.3	Messung von Sorptiv-Gradienten im PCL-Granulat	50
4.4.4	Sorption von DOM an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL	51
4.4.5	Sorptionsisothermen	52

4.5	Charakterisierungsmethoden	52
4.5.1	Porosimetrie	52
4.5.2	Elektronenmikroskopie	53
4.5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	53
4.5.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	53
4.5.2.3	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)	55
4.5.3	Analytische Ultrazentrifugation	55
4.5.4	Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)	56
4.6	Bestimmung der Freisetzungsprodukte aus PCL	56
4.6.1	Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)	57
4.6.2	Größenausschlusschromatographie	57
4.6.3	Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC/MS)	60
4.7	Toxizitätstests	60
4.7.1	Leuchtbakterienhemmtest	60
4.7.2	Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)	61
4.8	Bestimmung der Bioeliminierbarkeit	62
4.9	Bestimmung des β -Endosulfan-Abbaus im PCL-Granulat	62
5	Ergebnisse und Diskussion	64
5.1	Analytik der untersuchten Stoffe	64
5.1.1	Bestimmung von Endosulfan	65
5.1.1.1	Festphasenanreicherung	65
5.1.1.2	Gaschromatographische Trennung	66
5.1.1.3	Extraktionskoeffizienten	66
5.1.1.4	Extraktionszeit	70
5.1.1.5	Einfluss des DOM auf die Festphasenmikroextraktion (SPME)	71
5.1.1.6	Nachweisgrenzen	72
5.2	Bilanzierung	74
5.2.1	Untersuchung der Schadstoffsorption an den Gefäßwänden	74
5.2.2	Ermittlung der Sorptionskapazität von PCL	75
5.2.3	Verteilung des Sorptives im PCL-Granulat	85
5.2.4	Quantifizierung der DOC-Sorption an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL	88
5.2.5	Sorptionsisothermen von β -Endosulfan an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL	92
5.2.6	Zusammenfassung und Diskussion	94
5.3	Charakterisierung von PCL	97
5.3.1	Porenvolumen	97
5.3.2	Oberflächenmorphologie	102
5.3.3	Innere Morphologie	108
5.3.3.1	Unbeladenes PCL	109
5.3.3.2	PCL aus der Denitrifikationssäule nach biologischem Abbau	112
5.3.3.3	β -Endosulfan-beladenes PCL	115
5.3.3.4	PCL-abbauende Bakterien	118
5.3.4	Nachweis von β -Endosulfan im Inneren von PCL	120
5.3.5	β -Endosulfan-Kristallbildung in wässriger Lösung	122

5.3.6	Partikelgröße der β -Endosulfan-Kristalle	125
5.3.7	Zusammenfassung und Diskussion	126
5.4	Freisetzungsprodukte aus PCL	130
5.4.1	DOC-Quantifizierung und -Charakterisierung	130
5.4.2	Löseverhalten von Lactonen am Beispiel von γ -Butyrolacton und δ -Valerolacton	134
5.4.3	ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure — Identifizierung und Quantifizierung	136
5.4.4	Zusammenfassung und Diskussion	140
5.5	Hemmwirkung	141
5.5.1	Ergebnisse des Leuchtbakterienhemmtests	141
5.5.2	Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)	143
5.5.3	Zusammenfassung und Diskussion	145
5.6	Bioeliminierbarkeit der PCL-Freisetzungsprodukte	147
5.7	Bioabbaubarkeit von β -Endosulfan im PCL-Granulat	153
5.7.1	Beladung des PCL-Granulats mit β -Endosulfan	153
5.7.2	PCL-Abbau	153
5.7.3	β -Endosulfan-Bilanzierung	155
5.7.4	Zusammenfassung und Diskussion	155
6	Gesamtzusammenfassung und Ausblick	157
6.1	Gesamtzusammenfassung	157
6.2	Ausblick	162
7	Literaturverzeichnis	164
8	Anhang	185
Anhang 0	Abkürzungen und Formelzeichen	185
Anhang 1	Formeln	188
A1.1	Mathematische Formeln	188
A1.1.1	Standardabweichung	188
A1.1.2	Nachweisgrenze (NG)	188
A1.1.3	Zentrifugationsdauer	189
A1.2	Chemische Formeln	190
A1.2.1	Strukturformeln der untersuchten Analyten	190
A1.2.2	Der biochemische Abbau von Endosulfan	192
A1.2.3	4C- und 5C-Lactone und ihre Hydroxysäuren	193
Anhang 2	Experimenteller Teil	194
A2.1	GC/ECD-Parameter für die Bestimmung von Endosulfan und seine Metabolite mittels SPME	194
A2.2	GC/ECD-Parameter für die Bestimmung von Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol mittels SPME	195
A2.3	GC/MS-Parameter für die Bestimmung von Atrazin und Terbutylazin mittels SPME	196
A2.4	HPLC-Parameter für die Bestimmung von Diuron und Ofloxacin	197
A2.5	Analytische Ultrazentrifuge	198
A2.6	Laser-induzierte Breakdown-Detektion	199

A2.7	LC/MS-Parameter für die Bestimmung von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure	199
A2.8	ICP/OES-Messparameter für die Bestimmung der Metallgehalte	200
A2.9	Zusammensetzung des Harzes für die Einbettung	200
A2.10	Zusammensetzung der Nährsalze	200
Anhang 3	Ergebnisteil	201
A3.1	Schadstoffsorption an den Gefäßwänden	201
A3.2	Kalibrierkurven für die Gelpermeationschromatographie/UV-Vis- Detektion	203
A3.3	REM-Aufnahmen	204

1 Einleitung und Problemstellung

In Ländern mit intensiver Landwirtschaft die ständig wachsende Belastung des Grund- und Oberflächenwassers durch Pestizide und deren Abbauprodukte sowie durch Düngemittel verdient besonderes Augenmerk. Der weltweite Verbrauch an Pflanzenschutzmitteln und Düngemitteln steigt stetig. Zwischen 1963 und 1993 nahm das jährliche Welt-Marktvolumen an Pestiziden von 580 Mio. US \$ auf 25 300 Mio. US \$ zu (Aspelin 1997). Etwa dreiviertel des Pestizidverbrauchs konzentriert sich auf die Industrienationen, vor allem Nordamerika, Westeuropa und Japan. Hier sind die Applikationsraten auf einem konstant hohen Niveau. In diesen Ländern tragen auch nicht landwirtschaftlich eingesetzte Pestizide, z. B. auf Golfplätzen und entlang von Bahnlinien und Straßen, einen wesentlichen Anteil zu den Belastungen bei. Allein in den Staaten der Europäischen Union werden jährlich ca. 80 000 t Pestizide eingesetzt (Barceló und Hennion 1997). Der Pestizideinsatz in den Entwicklungsländern ist daran gemessen gering, jedoch ist hier ein stetiger Zuwachs festzustellen. So wurde in China beispielsweise die Produktionskapazität von 1995 bis 1996 um 40 % ausgeweitet (Li et al. 1998; Li und Zhang 1999; Yun et al. 2000; Zhang et al. 2001).

Die Verbreitung der versprühten Pestizide vom Applikationsort in die Umwelt erfolgt durch Diffusion, Sickerprozesse, Auswaschungen und Erosion des behandelten Bodens, aber auch durch Verteilung von leichtflüchtigen Pestiziden, Pestizidtröpfchen- und nebeln über die Atmosphäre (DFG 1990; Baker 1992; Beitz et al. 1994; Mull 1995). Diese Transportprozesse führen dazu, dass häufig mehr als 70 % der Pestizide nicht ihr eigentliches Ziel erreichen (Pimentel und Levitan 1986), sondern in der Umgebung Böden, Oberflächen- und Grundwasser kontaminieren und so letztendlich ins Trinkwasser gelangen können (Ro und Chung 1994; Häfner 1995; Heberer und Dünnebier 1999; Singh und Gupta 2002). Die daraus resultierende Gefährdung von aquatischen Organismen und der Gesundheit des Menschen hängt von den toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften der Pestizide und von deren Persistenz in der Umwelt ab (Carpy et al. 2000). Von der WHO und der US EPA wurden für alle im Trinkwasser vorkommenden Pestizide individuelle Grenzwerte festgelegt, die in einem Bereich von 2 µg/L bis 700 µg/L liegen (Cohen 1990; Barceló 1993). Die Europäische Union (EU) legte 1980 erstmalig in ihrer Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (EU-Trinkwasserrichtlinie 1980) wesentlich

striktere Höchstwerte fest. Für Einzelwirkstoffe wurde ein einheitlicher Grenzwert von 0,1 µg/L und für die Gesamtbelastung ein Summenwert von 0,5 µg/L festgelegt. Diese Grenzwerte beruhen nicht auf einer wissenschaftlich toxikologischen Basis, sondern entspringen der politischen Motivation der EU, das Trinkwasser in Europa möglichst pestizidfrei zu halten (Guyot 1994). Die biologische und chemische Überwachung des Trinkwassers in Deutschland richtet sich nach der Vorgabe der Trinkwasserverordnung von 1974, letztmalig novelliert 2001 (TrinkwV 2001). Die TrinkwV setzte die EU-Richtlinie (EU-Trinkwasserrichtlinie 1998) in nationales Recht um.

Nach dem “Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit Pflanzenschutzmittel” der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) sind über 30 % des Grundwassers in Deutschland mit Pestizidrückständen und ihren Abbauprodukten verunreinigt. In über 10 % der Grundwasser-Proben wird der Grenzwert für Trinkwasser von 0,1 µg/L überschritten (LAWA 1997).

Das Aufbringen von Pestiziden geht vielerorts einher mit dem Gebrauch von Stickstoffverbindungen als Mineraldünger zur Steigerung der Ernteerträge auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. In den letzten 40 Jahren ist weltweit der Düngemittelintrag auf kultivierten Böden von 20 Mio. t je Jahr auf 100 Mio. t je Jahr angestiegen. Die Entwicklungsländer konnten den Gesamtverbrauch von 16 % im Jahr 1980 auf 50 % im Jahr 1990 erhöhen, während die Zahl der dort lebenden Menschen um etwa 20 % zunahm (Isermann 1992). In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass heute für 50 % der Weltbevölkerung die Nahrungsmittelproduktion unter Einsatz von Mineraldünger erfolgt.

Überschüssiges Nitrat kann mit den versickernden Niederschlägen ins Grundwasser gelangen. Die Primärtoxizität von Nitrat selbst ist gering. Gesundheitlich bedenklicher ist aber Nitrit, das durch Reduktion aus Nitrat entsteht. Nitrat kann im Körper oder durch Bakterien bereits vor der Einnahme reduziert werden. Säuglinge können an “Blausucht” (Methämoglobinämie) erkranken, die in Verbindung mit einer Darmerkrankung lebensgefährlich werden kann (Comly 1945; Rohmann und Sontheimer 1985; Petri 1987). Der Gesetzgeber hat dieser Sachlage durch unterschiedliche Gewichtung des Gefahrenpotentials bei der Festlegung der Grenzwerte für Nitrat und Nitrit im Trinkwasser Rechnung getragen. Die EU gibt für Nitrat bzw. Nitrit in ihrer Richtlinie von 1998 50 mg/L bzw. 0,5 mg/L als Grenzwerte an (EU-Trinkwasserrichtlinie 1998; TrinkwV 2001).

Die LAWA erstellte im Jahr 1995 einen Bericht über die Verteilung der Nitratgehalte im Grundwasser. Etwa 25 % der beobachteten Grundwassermessstellen weisen deutlich bis stark erhöhte Nitratgehalte (über 50 mg/L) auf, die in der Regel auf Auswirkungen der landwirtschaftlichen Nutzung zurückzuführen sind. Insgesamt belegen die im Nitratbericht der LAWA dargestellten Untersuchungsergebnisse eine deutliche Grundwassergefährdung durch Nitrat. Ein Ausweichen der Wasserversorgung in tiefer gelegene Grundwasserstockwerke löst das Problem auf Dauer nicht, da in allen Regionen eine zunehmende Tiefenverlagerung von Nitrat festzustellen ist (LAWA 1995; Lehn und Flaig 2002). Die Nitratbelastungen des Grundwassers in Entwicklungsländern sind besonders dramatisch. Vor allem Kleinstädte und Dörfer in Entwicklungs- und Schwellenländern, die ohne Anschluss an ein zentrales Trinkwassernetz und in der Nähe von stark landwirtschaftlich genutzten Flächen oder von Deponien liegen, sind von einer hohen Nitratbelastung und Pestizidverunreinigung des Wassers betroffen (Pathak 1999; Himanshu 1999; Majumdar und Gupta 2000; Müller 2000; Shrestha und Ladha 2002; Zhu und Chen 2002; Mourabit et al. 2002 a). Die Befunde belegen eine besorgniserregend hohe Belastung des Grundwassers. Diese Beobachtung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil Trinkwasser in vielen Ländern aus Grundwasser gewonnen wird.

Nitrat und/oder Pestizide müssen bei der Wasseraufbereitung entfernt werden. Zur Nitratelimination werden neben chemisch-physikalischen Verfahren (wie. z. B. Membranverfahren (Paugam et al. 2003), Ionenaustauschverfahren (Höll 1988), katalytische Reduktion (Höroid et al. 1993)) und häufig biologische Verfahren eingesetzt.

Bei allen Denitrifikationsverfahren dient Nitrat als Elektronenakzeptor (Rönnefahrt und Wagner 1985; Overath 1986). Bei der heterotrophen Denitrifikation wird organisch gebundener Kohlenstoff als C-Quelle zur Energiegewinnung verwendet. Meistens wird Ethanol oder Essigsäure zugesetzt. Ein Sonderfall der heterotrophen Denitrifikation ist die Denitrifikation mit organischen Feststoffsubstraten. Dabei dienen die organischen Feststoffsubstrate gleichzeitig als Trägermaterial für den Biofilmaufwuchs und als Kohlenstofflieferant für die Denitrifikation im Biofilm. Als Feststoffsubstrate können natürliche organische Festsubstrate (Natural Organic Solid Substrate (NOSS)), wie Stroh, Zuckerrohr, Hölzer, Thymian, Baumwolle, Johanniskraut, Süßholz, Seerosen, Algen (EU-INCO-Projekt 1997) und bioabbaubare Polymere (biodegradable Polymer, BDP) eingesetzt

werden. Beispiele für bioabbaubare Polymere, deren Eignung als Feststoffsubstrat für die Denitrifikation untersucht wurde, sind Poly(β -hydroxybuttersäure), Bionolle, Bioplast sowie Poly(ϵ -caprolacton) (Müller et al. 1991, 1992 a und b; Boley et al. 2003). Der entscheidende Vorteil des Einsatzes organischer Feststoffsubstrate bei der heterotrophen Denitrifikation ist das Wegfallen der externen Zudosierung einer gelöstenorganischen Kohlenstoffquelle. In der Tat ist eine optimale Dosierung nur schwer zu bewerkstelligen (Müller 2000). Bei der Verwendung von organischen Feststoffsubstraten steht den Mikroorganismen eine Kohlenstoffquelle in Form des Trägermaterials jederzeit zur Verfügung.

Pestizide werden bei der Trinkwasseraufbereitung durch chemisch-physikalische Verfahren entfernt, meistens durch Adsorption an Aktivkohle. Erschwert wird der Einsatz von Aktivkohle bei der Wasseraufbereitung durch die sog. konkurrierende Adsorption ("Carbon Fouling") von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen (Dissolved Organic Material, DOM) (Sontheimer et al. 1990; Bernazeau et al. 1996; Müller et al. 1996; Frimmel et al. 2001). Sie führen zu einer Verschlechterung der Schadstoffadsorption an Aktivkohle. Neben diesem Effekt erweist sich die energie- und kostenaufwändige Regenerierung und Entsorgung der Aktivkohle sowie ihre vielfach geringe mechanische Stabilität als nachteilig (Hörner und Sontheimer 1986).

Das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Rohwasser geht oft mit erhöhten Nitratwerten einher. Vor allem kleinen Wasserversorgungswerken bereitet die Aufbereitung solcher Wässer Probleme.

Sollte es gelingen, ein Feststoffsubstrat für die Denitrifikation zu finden, das sich sowohl als Sorbens für die Entfernung von Pestiziden und anderen organischen Mikroverunreinigungen aus dem Rohwasser eignet, stünde ein einfaches Verfahren zur gleichzeitigen Eliminierung von Pestiziden und Nitrat zur Verfügung. Eine simultane Entfernung beider Schadstoffe (Pestizide und Nitrat) in einer Reaktoreinheit war bisher nicht bekannt. Die Entwicklung eines solchen Verfahrens könnte besonders Menschen in strukturschwachen Regionen zu Gute kommen. Auch Länder mit stark dezentralisierter Wasserversorgung könnten von einer solchen Entwicklung profitieren.

Beispiele für bioabbaubare Polymere, deren Eignung als Feststoffsubstrat für die Denitrifikation untersucht wurde, sind Poly(β -hydroxybuttersäure), Bionolle, Bioplast sowie

Poly(ϵ -caprolacton) (Müller et al. 1991, 1992 a und b; Boley et al. 2003). Für die folgenden Untersuchungen wurde PCL ausgewählt. Die Kriterien für die Auswahl waren zunächst seine Leistungsfähigkeit bei der Denitrifikation, die Verfügbarkeit und der Preis. In einer Reihe von Voruntersuchungen hatte sich PCL aber auch als viel versprechendes Sorbens für die Schadstoffelimination bei der Wasseraufbereitung erwiesen (Winter 1998; Schick 1998; Lema 1999; Müller 2000; Gremm et al. 2001; Boley et al. 1999, 2002).

In der hier vorliegenden Arbeit sollte die Anwendbarkeit von PCL bei der Wasseraufbereitung zur sorptiven Entfernung von umweltrelevanten organischen Schadstoffen – hauptsächlich Pestiziden – systematisch untersucht werden. Die Untersuchungen richteten sich im Einzelnen auf folgende Punkte:

- ❖ *Analytik der Schadstoffe:* Für die ausgewählten Schadstoffe sollten einfache, kostengünstige und schnelle Probenvorbereitungs- und Analysemethoden zur Bestimmung des gelösten und des sorbierten Schadstoffs optimiert oder entwickelt werden.
- ❖ *Sorptionskapazität:* Für die ausgewählten Substanzen sollte die Sorptionskapazität von PCL getestet werden. Zum Vergleich sollten die Sorptionsversuche auch mit anderen konventionellen Sorbentien für die Wasseraufbereitung (wie Aktivkohle und Lewatit EP 63) durchgeführt werden. Zusätzlich sollte der Einfluss natürlicher gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe (DOM, z. B. Huminstoffe) auf die Sorption untersucht werden.
- ❖ *Sorptionsmechanismus:* Eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Prozesse und für die technische Auslegung des Verfahrens ist die Kenntnis des Sorptionsmechanismus von Schadstoffen an PCL. Um einen Einblick zu gewinnen, sollten verschiedene methodische Ansätze wie Porosimetrie, Elektronenmikroskopie, Ultrazentrifugation und Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) angewandt werden.
- ❖ *Freisetzungserzeugnisse aus PCL:* Beim Einsatz von PCL in der Wasseraufbereitung (als Alternative zu anderen Sorbentien) sind eventuell aus dem Polymer freigesetzte Substanzen zu detektieren und ihr Gefährdungspotential für das Trinkwasser zu ermitteln. Daher sollten Freisetzungserzeugnisse aus PCL identifiziert und toxikologisch untersucht werden. Außerdem sollte die Bioeliminierbarkeit der Freisetzungserzeugnisse getestet werden.
- ❖ *Schadstoffbioabbau im PCL-Granulat:* Zur Klärung der Frage, ob die an PCL sorbierten Schadstoffe durch Mikroorganismen abgebaut werden können, sollte schadstoffbeladenes

PCL untersucht werden. Unter anderem war zu prüfen, ob die Pestizide während der Denitrifikation einem cometabolischen biologischen Abbau unterliegen.

2 Stand des Wissens und Grundlagen

2.1 Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung

Die Adsorption gehört zu den ältesten technischen Prozessen in der Wasseraufbereitung und dient dazu, den Gehalt an gelösten unerwünschten Wasserinhaltsstoffen zu verringern. Adsorptionsverfahren werden heute in zunehmendem Maße sowohl bei der Aufbereitung von Oberflächen- und Grundwässern zu Trink- und Brauchwasser als auch zur weitergehenden Abwasserreinigung eingesetzt (Wedler 1970; Sontheimer et al. 1985).

Unter Adsorption aus wässrigen Lösungen in der Wasseraufbereitung versteht man die Anreicherung von im Wasser gelösten organischen Stoffen an festen Oberflächen. Der umgekehrte Vorgang, d.h. das Ablösen adsorbierter Stoffe von einer festen Oberfläche und Überführung in die freie fluide Phase, wird als Desorption bezeichnet. Die zu adsorbierende Substanz wird als Adsorptiv und der adsorbierende Stoff als Adsorptionsmittel oder Adsorbens bezeichnet. Das Molekül, das an das Adsorbens gebunden ist, nennt man Adsorpt (Rouquerol 1982; Bathen und Breitbach 2001).

Nach der Art der bei der Adsorption wirksamen Kräfte unterscheidet man zwischen der in der Praxis häufig vorkommenden *physikalischen Adsorption*, bei der die Bindung der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche über Van-der-Waals-Kräfte erfolgt, und der *Chemisorption*, bei der die Sorption an aktiven Zentren analog einer chemischen Bindung durch Elektronentransfer bzw. durch gemeinsame Elektronen erfolgt. Die Chemisorption führt zu festeren Bindungen und läuft in der Regel bevorzugt bei höheren Temperaturen ab. Die Moleküle sind im chemisorbierten Zustand weitgehend fixiert und nicht in gleicher Weise beweglich, wie dies bei einer rein physikalischen Sorption der Fall ist (Sontheimer et al. 1985).

In der Wasseraufbereitung werden unterschiedliche Adsorbentien (z. B. Naturzeolithe, Oxide, Aktivkohle, Adsorberpolymere und zeolithische Molekularsiebe) für unterschiedliche Zwecke verwendet. Zur Adsorption organischer Verbindungen aus wässrigen Lösungen sind Aktivkohlen besonders vielseitig einsetzbar. Eine Alternative zur Aktivkohle bei der Entfernung organischer Schadstoffe sind sog. Adsorberpolymere. In dieser Arbeit soll das Polymer (Poly(ϵ -caprolacton), PCL) auf seine Eignung als Sorptionsmittel geprüft werden.

Dieses Polymer (PCL) zeichnet sich im Vergleich zur klassischen Aktivkohle durch seine biologische Abbaubarkeit und seine besonderen Sorptionseigenschaften aus.

2.1.1 Aktivkohle

Das Adsorptionsvermögen kohlenstoffreicher Materialien (z. B. Holzkohle, Knochenkohle, Torf, Braunkohle, Kokosnussschalen, aber auch andere Fruchtschalen) ist schon seit Tausenden von Jahren bekannt, aber erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch spezielle Aktivierungsschritte gezielt verbessert worden (Kümmel und Worch 1990).

Wie Elementaranalysen zeigen, bestehen Aktivkohlen zu über 95 % aus Kohlenstoff, darüber hinaus enthalten sie geringe Anteile an Mineralien, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Aktivkohle weist eine poröse Struktur (durchschnittliches Porenvolumen $> 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) und eine große innere Oberfläche ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$) mit Porendurchmessern zwischen 0,3 und einigen tausend Nanometern auf. An der inneren Oberfläche können sich Moleküle anlagern (Jankowska et al. 1991; Bathen und Breitbach 2001).

Aktivkohle wird je nach Anwendungsfall pulverförmig als so genannte Pulverkohle (DIN EN-12903 1999), körnig als Granulat oder als zylindrisch gepresste Formkohle (DIN EN-12915 1999) eingesetzt. Bei pulverförmigen Aktivkohlen wird das Adsorptionsgleichgewicht schneller erreicht, Granulate und Formkohlen sind dagegen technisch besser handhabbar (Ulbig 1999).

Pulver- und Formkohlen werden nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt:

(i) *Chemische Aktivierung*: Sie wird hauptsächlich für die Herstellung von Pulverkohlen angewandt, da durch diese Herstellungsweise sehr grobporige Aktivkohlen erhalten werden, die für die Wasseraufbereitung gut geeignet sind. Ein unverkohltes, pflanzliches Material wird getrocknet und anschließend mit einer wasserentziehenden Chemikalie (z. B. Phosphorsäure oder Kaliumhydroxid) gemischt. Im Anschluss wird es in einem Ofen unter Luftausschluss auf 300 - 600 °C erhitzt. Durch die dehydratisierende Atmosphäre werden Wasserstoff- und Sauerstoffatome aus dem Holz entfernt, wobei gleichzeitig eine Aktivierung und Karbonisierung abläuft. Nach dem Abkühlen mit verdünnter Phosphorsäure, Auswaschen und Abtrennen wird die Kohle schließlich getrocknet und gemahlen.

(ii) *Gas-Aktivierung*: Mit diesem Verfahren werden hauptsächlich Aktivkohle-Granulate und Formlinge hergestellt. Zuerst wird aus einem kohlenstoffhaltigem Rohstoff ein Formkörper hergestellt, der anschließend durch eine partielle Vergasung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid bei 800 - 1000 °C aktiviert wird. Hierbei vergrößert sich die innere Oberfläche des Materials erheblich. Das aktivierte Material wird in einem Drehrohrofen bei Temperaturen zwischen 800 - 900 °C unter Inertgasatmosphäre pyrolysiert. Anschließend wird die Aktivkohle gebrochen (bei Granulaten), gesiebt und abgepackt (Cornel 1994; Bathen und Breitbach 2001).

Eine Regeneration der Aktivkohle ist in regelmäßigen Abständen erforderlich. Je nach Verwendung kann die Regeneration der Aktivkohle nach verschiedenen Verfahrensprinzipien erfolgen. Meistens jedoch wird Aktivkohle thermisch regeneriert (bei Temperaturen bis 500 °C) oder reaktiviert (bei Temperaturen bis 800 °C) (Jankowska et al.1991).

Die Vielfalt des Angebotes an verschiedenen Aktivkohlen und der niedrige Preis zwischen 0,25 und 2 €/kg haben der Aktivkohle ein sehr breites Anwendungsfeld erschlossen (Shanley 1997). Bei einer weltweiten durchschnittlichen Jahresproduktion von ca. 40000 to/a in der Welt werden etwa 20 % für die Trinkwasseraufbereitung und -Reinigung eingesetzt, wobei die Aktivkohle mehrere Aufgaben (z. B. Adsorption von gelösten organischen Komponenten, Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen, Entchlorung und Entozonung, Enteisung und Entmanganung, mechanische Filtration zur Entfernung von Schwebstoffen, Funktion als Trägermaterial für biologisch aktive Sorptionsfilter usw. (Benedusi et al. 1993; Doring et al. 1999; Wang et al. 2002; Heijman et al. 2002) gleichzeitig erfüllt.

2.1.2 Adsorberpolymere

Adsorberpolymere sind synthetisch hergestellte, poröse organische Polymere mit einer großen inneren Oberfläche. Basis sind in der Regel Styrol und Divinylbenzol, Acrylsäureester und Divinylbenzol sowie Phenyl-Formaldehyd-Harze. Sie haben keine funktionellen Gruppen, weshalb der Adsorptionsvorgang als reine Physisorption beschrieben werden kann. In ihrem Adsorptionsvermögen sind sie vergleichbar mit Aktivkohle (Bathen und Breitbach 2001).

Man unterscheidet folgende Adsorberpolymere:

(i) *Gelförmige oder mikroporöse Adsorberpolymere*: Sie haben einen geringen Porendurchmesser < 3 nm und eine große innere Oberfläche bis zu $1400 \text{ m}^2/\text{g}$. Die gelförmigen und mikroporösen Adsorberpolymere werden durch Copolymerisation eines Monomers (Styrol oder Acrylsäureester) unter Einsatz eines Vernetzungsmittels (überwiegend Divinylbenzol) hergestellt. Die Reaktion findet in einem Lösemittel statt, welches die Monomere löst, jedoch nur eine unerhebliche Quellung der während der Polymerisation entstehenden Polymerkugeln verursacht (Ferraro 1987; De Dardel und Arden 2001).

(ii) *Makroporöse oder makroretikuläre Adsorberpolymere*: Sie weisen eine breite Verteilung des Porendurchmessers von 1 - 400 nm auf und eine im Vergleich kleinere innere Oberfläche bis zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie werden durch Zugabe von Inertstoffen erzeugt, die sowohl mit den Monomeren mischbar sind als auch das Kettenwachstum nicht wesentlich beeinflussen und weiterhin aus dem Polymerisat unter Bildung von Poren extrahiert oder verdampft werden können. Das Porenvolumen ist bei diesen Adsorbentien höher als bei mikroporösen Polymeren (Bayer AG 1997; De Dardel und Arden 2001).

(iii) *Nachvernetzte Adsorberpolymere*: Sie haben Poren zwischen 0,5 nm und 10 nm. Bei der Herstellung werden die makroretikulären Copolymere durch eine zusätzliche Vernetzungsreaktion bzw. Pyrolyse nachvernetzt (Sommer et al. 1997; Azanova und Hradil 1999).

Durch Variation von Art und Konzentration der Monomere und Inertstoffe, des Vernetzeranteils, der Reaktionsbedingungen und der Nachvernetzung lassen sich die Porenstruktur, die innere Oberfläche und die Polarität der Adsorberpolymere gezielt einstellen.

Ein Vorteil der Adsorberpolymere ist die im Vergleich zur Aktivkohle einfachere Regenerierung (z. B. durch Extraktion oder pH-Wert-Verschiebung) (Bathen und Breitbach 2001). Adsorberpolymere werden hauptsächlich zur Reinigung der flüssigen Phasen verwendet. Trotz ihres höheren Preises (3- bis 5 mal teurer als Aktivkohle) haben sie aufgrund ihrer definierten Zusammensetzung die Aktivkohle in der Reinigung und Isolierung von pharmazeutischen Wirkstoffen verdrängt (Gembicki et al. 1991). Außerdem sind sie gut geeignet, um aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenole, Metalle oder Pestizide aus Prozess- und Abwässern zu entfernen (Augustin 1994; Tai et al. 1999; Kowalzik und Pilchowski 1999; Patterson et al. 2002).

2.2 Adsorptionsgleichgewichte und Adsorptionsisothermen

Zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Wasserinhalstoffen, zur Auswahl geeigneter Adsorbentien und zur Auslegung von Wasseraufbereitungsanlagen sind nicht nur die physikalischen Kenngrößen des Adsorbens von Bedeutung, sondern auch die Informationen über die Gleichgewichte in den betrachteten Adsorptiv-Adsorbens-Systemen.

Als Adsorptionsgleichgewicht wird der Gleichgewichtszustand bezeichnet, der sich zwischen der Adsorptivkonzentration in der flüssigen Phase und der Beladung des Adsorbens (d.h. der adsorbierten Adsorptivmasse bezogen auf die Masse des Adsorbens) nach hinreichend langer Kontaktzeit einstellt. Die Adsorptionsgleichgewichte, die sich bei konstanter Temperatur für verschiedene Konzentrationen einstellen, werden durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Diese gibt die Beladung des Adsorbens als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung an (Sontheimer et al. 1985). Allgemein gilt:

$$q = f(\rho, T, p) \qquad \text{Gl. 2.1}$$

q : Beladung des Adsorbens in kg/kg

ρ : Restadsorptivkonzentration in der Lösung in kg/L

T : Temperatur

p : Druck

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt üblicherweise in geschlossenen Batch-Reaktoren. Ein bekanntes Flüssigkeitsvolumen (L) mit der Adsorptivausgangskonzentration (ρ^0) wird mit einer bestimmten Masse Adsorbens (m) versetzt. Die Lösung mit dem Adsorbens wird dann bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes gerührt oder geschüttelt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird die Restkonzentration des zu entfernenden Stoffes (ρ) in der Lösung bestimmt. Die Ermittlung der zu ρ gehörenden Beladung erfolgt über eine Stoffbilanz. Für den Adsorptionsvorgang gilt, dass die aus der Lösung entfernte Menge gleich der am Adsorbens adsorbierten Menge ist:

$$L \cdot (\rho^0 - \rho) = m \cdot (q - q^0) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Da in der Regel zur Ermittlung von Isothermendaten nicht beladenes Adsorbens ($q^0 = 0$) verwendet wird, lässt sich die Massenbilanz wie folgt vereinfachen:

$$q = \frac{L}{m} \cdot (\rho_0 - \rho) \quad \text{Gl. 2.3}$$

Zur Darstellung des Verlaufes der Isotherme sind mehrere Messwerte erforderlich, die auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden können:

- (i) Änderung des Verhältnisses von Flüssigkeitsvolumen und Adsorbensmasse ($(L/m) \neq \text{konstant}$) bei konstanter Anfangskonzentration ($\rho^0 = \text{konstant}$),
- (ii) Änderung der Anfangskonzentration ($\rho^0 \neq \text{konstant}$) bei konstantem Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen und Adsorbensmasse ($(L/m) = \text{konstant}$).

Beide experimentellen Methoden führen bei Einzelstoffen zur gleichen Adsorptionsisotherme.

Die gängigsten mathematischen Modelle zur Beschreibung der Isothermen gehen auf Freundlich und Langmuir zurück (Freundlich 1906; Langmuir 1918).

Die Langmuir-Isotherme wurde ursprünglich zur Beschreibung der Adsorption von Gasen an Feststoffen entwickelt und auf wässrige Systeme übertragen. Sie basiert auf einer monomolekularen Bedeckung und energetisch einheitlichen Sorptionsplätzen. Die Isothermengleichung kann sowohl mit den Methoden der statistischen Thermodynamik als auch aus einfachen kinetischen Betrachtungen hergeleitet werden (Adamson 1967).

Bei den Freundlich-Isothermen handelt es sich um eine empirische Potenzfunktion. Sie gilt für heterogene Oberflächen, bei denen die Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Bedeckung abnimmt. Die Gültigkeit beschränkt sich auf begrenzte Konzentrationsbereiche (Sontheimer et al. 1985).

$$q^\infty = K_F \cdot \rho^n \quad \text{Gl. 2.4}$$

q^∞ : Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht in kg/kg

K_F : Freundlich Konstante in $\text{kg/kg} \cdot (\text{kg/L})^{-n}$

n: Freundlich-Exponent

Die Freundlich-Konstante K_F und der Freundlich-Exponent n können anhand der linearisierten Form der Gleichung 2.4 durch eine doppelt-logarithmische Auftragung ermittelt werden.

$$\log q^\infty = \log K_F + n \cdot \log \rho^\infty \quad \text{Gl. 2.5}$$

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

2.3 Adsorptionskinetik

Die Betrachtung des Adsorptionsgleichgewichts allein ist für die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens nicht ausreichend. Der Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbat (Komplex aus Adsorpt und Adsorbens) und Lösung ist erst nach einer gewissen Zeit erreicht. Für die praktische Anwendung von Aktivkohle ist daher nicht nur die maximal mögliche Beladung (Adsorptionskapazität), sondern auch die Adsorptionskinetik von Interesse. Unter der Adsorptionskinetik versteht man dabei einerseits die Geschwindigkeit des Stofftransportes in der wässrigen Lösung bis zur Grenzfläche zwischen Aktivkohle und Lösung und andererseits die des Stofftransportes innerhalb der Aktivkohle, die sich als Oberflächen- und Porendiffusion beschreiben lässt (Kümmel und Worch 1990).

2.4 Transportmechanismen bei der Aktivkohleadsorption

Der Adsorptionsvorgang setze sich aus einer Reihe von Transportvorgängen zusammen (Sontheimer et al. 1985; Kümmel und Worch 1990; Bathen und Breitbach 2001):

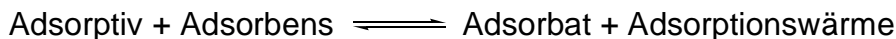
(i) *Stofftransport an die äußere Grenzschicht*: Das Adsorptiv-Molekül gelangt zunächst durch konvektive und diffusive Transportmechanismen an die Grenzschicht um das Adsorbens Korn.

Diese Schicht dient als Modell für die mathematische Beschreibung. Dieser Teilschritt wird nicht der Kinetik der Adsorption zugerechnet.

(ii) *Stofftransport durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)*: Das in die Grenzschicht eines Adsorbenskorns eingedrungene Adsorptiv-Molekül muss durch die Grenzschicht hindurch zum Korn transportiert werden. Dies erfolgt durch Diffusion.

(iii) *Stofftransport in das Adsorbensinnere*: Im Adsorbens laufen zwei Diffusionsmechanismen teilweise gleichzeitig, teilweise nacheinander ab. Man unterscheidet die: Diffusion in der Porenflüssigkeit (*Porendiffusion*) und die Diffusion im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (*Oberflächendiffusion*).

(iv) *Energetische Wechselwirkungen der Adsorptiv-Moleküle mit den aktiven Zentren der Adsorbensoberfläche*: Die eigentliche Adsorption ist eine exotherme Anlagerung des Adsorptiv-Moleküls an das Adsorbens. Fasst man diesen Vorgang als Gleichgewichtsreaktion auf, so gilt folgende Reaktionsgleichung:



Da diese Reaktion im Allgemeinen nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dargestellt, wird ihre Kinetik häufig vernachlässigt. In der Literatur wird angenommen, dass sie im Vergleich zu den anderen Teilschritten sehr schnell abläuft.

2.5 Konkurrierende Adsorption

Für die Wasseraufbereitung hat gelöstes organisches Material (DOM) eine besondere Bedeutung.

DOM ist ubiquitär in allen aquatischen Systemen vorhanden. Dabei übertrifft dessen gesamte Masse die Masse der lebenden Organismen (Thomas 1997). Beim DOM handelt es sich definitionsgemäß um den Anteil des organischen Materials, der einen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm passieren kann (Thurman 1985). Er setzt sich im Wesentlichen aus Huminstoffen, freien Aminosäuren, Peptiden, Proteinen, Zuckern, organischen Säuren und Nukleinsäuren zusammen. Die prozentuale Zusammensetzung ist

stark von der Art des aquatischen Systems abhängig. Den größten Anteil des DOM bilden die Huminstoffe mit 50 % bis 80 % dar (Mantoura und Riley 1975). Sie sind Ab- und Umbauprodukte von tierischem, pflanzlichem und mikrobiologischem Material, die sowohl durch biotische als auch abiotische Prozesse über Präkursoren wie Polysaccharide, Lignine und Lipide entstehen (Stevenson 1982; Rashid 1985; Hedges 1988; Hatcher und Spiker 1988). Die Huminstoffe haben eine heterogene Zusammensetzung, die wesentlich von ihrer Herkunft abhängt (Frimmel und Christman 1988). Eine einheitliche Struktur bzw. Molekülgröße ist daher nicht vorhanden (Perdue 1988). Die Huminstoffe können in die operationell definierten Fulvinsäure und Huminsäuren unterteilt werden. Nach Senesi (1993) liegen die Molmassen von aquatischen Fulvinsäuren zwischen 500 g/mol und 2000 g/mol, während die der aquatischen Huminsäuren in einem Bereich von 2000 bis 5000 g/mol und auch darüber liegen.

Das DOM kann mit Hilfe von Summen- und Gruppenparametern erfasst und charakterisiert werden. Hierzu wird häufig die Konzentration des DOC (Dissolved Organic Carbon) herangezogen. Seine analytische Bestimmung beruht vorteilhaft auf der vollständigen Oxidation der Substanzen zu CO₂. Wenn alle suspendierten Stoffe zuvor abfiltriert und alle anorganischen Kohlenstoffverbindungen vor der Oxidation (durch Ansäuern und Ausstripfen) entfernt wurden, ist das gebildete CO₂ ein direktes Maß für die Menge an organisch gebundenem Kohlenstoff. Eine detaillierte Charakterisierung der DOM kann beispielsweise durch die Größenausschlusschromatographie erfolgen. Eine ausführliche Beschreibung der Größenausschlusschromatographie findet sich in Kap. 3.

Die besondere Problematik bei einer adsorptiven Wasseraufbereitung ist die Verminderung der Adsorptionskapazität des Adsorbens als Folge konkurrierender Adsorption von gelöstem organischem Material. So treten bei der Adsorption an Aktivkohle Huminstoffe in Konkurrenz zu den eigentlichen Schadstoffen. Die Huminstoffe dringen wegen ihrer langsamen Anlagerung an die Kohle schon nach kurzer Betriebszeit in tiefe Schichten der Kohle vor und belegen aufgrund ihrer guten Adsorbierbarkeit einen erheblichen Anteil der nutzbaren Sorptionskapazität der Aktivkohle, während die Adsorptionsfront der Schadstoffe nur langsam durch die Aktivkohle wandert. Dies bedingt einen früheren Durchbruch z. B. von organischen Schadstoffen, so dass eine häufigere Regeneration der Kohle erforderlich wird (Zimmer 1988; Sontheimer et al. 1990; Hopman et al. 1995; Bernazeau et al. 1996; Müller et al. 1996; Frimmel et al. 2001; Matsui et al. 2002 a und b).

3 Entwicklung der Untersuchungsstrategie

Im folgenden Abschnitt werden die Gründe für die Auswahl der Versuchssubstanzen und der eingesetzten analytischen Messverfahren erörtert.

3.1 Auswahl der Sorbentien

Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Anwendung von PCL als Sorbens zur Entfernung organischer Schadstoffe in der Wasseraufbereitung. In der Literatur finden sich nur wenig Daten zur Sorptionskapazität von PCL für die Schadstoffentfernung. Um die erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können, wurden im Rahmen der Arbeit Aktivkohle und Lewatit EP 63 als Vergleich-Sorbentien ausgewählt und unter Nutzung gleichartiger Versuchsbedingungen charakterisiert.

Aktivkohle

Seit etwa 50 Jahren wird körnige Aktivkohle bei der Wasseraufbereitung eingesetzt (Fettig 1985). Heute findet man eine Fülle von experimentellen Ergebnissen zur Entfernung von Pestiziden (Hobby et al. 1996; Thacker et al. 1997; Martin-Gullon und Font 2001), Pharmaka (Agarwal und Pal 2001; Cyr et al. 2002; Dasgupta et al. 2002; Brückner-Nieder et al. 2003) und Farbstoffen (Kannan und Meenakshisundaram 2002; Martin et al. 2003; Attia et al. 2003; Kadirvelu et al. 2003) mit Aktivkohle in der Wasseraufbereitung. Aufgrund der gegebenen wissenschaftlichen Erkenntnisse und der breiten Anwendung der Aktivkohle in der Wasseraufbereitung wurde Aktivkohle als Vergleichssorbens ausgewählt.

Lewatit EP 63

Das Adsorberpolymer Lewatit EP 63 wurde von der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen unter dem Namen Wofatit Y 77 bzw. EP 63 entwickelt. Mittlerweile wird es von Bayer (Leverkusen) unter dem Namen Lewatit EP 63 vertrieben. Bei dem Material LiChrolut EN der Merck AG (Darmstadt), das seit 1993 erhältlich ist, handelt es sich um das identische, allerdings gemahlene Material. Dieses Adsorbens wird zur Extraktion von polaren Substanzen bei der

analytischen Festphasenextraktion eingesetzt (Dedek et al. 1992 und 1996; Puig und Barceló 1996; Masque et al., 1997).

Bei Lewatit EP 63 handelt es sich um ein mikroporöses, nachvernetztes, nicht-ionisches Copolymerisat auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol, das keine funktionellen Oberflächengruppen besitzt. Es hat eine sehr große spezifische innere Oberfläche (bis zu 1400 m²/g) und sehr geringe Porendurchmesser (0,5 nm bis 10 nm). Diese Eigenschaften werden durch eine bestimmte Nachvernetzungsreaktion (Kap. 2.1.2) beim Syntheseprozess erreicht. Im Vergleich zu den bekannten mesoporösen Polymeradsorbentien ist die spezifische Oberfläche zwei- bis dreimal größer und erreicht die Werte von Aktivkohlen hoher Qualität. Lewatit EP 63 ist chemisch und mechanisch sehr stabil und zeichnet sich durch eine bessere Regenerierbarkeit und eine längere Lebensdauer als Aktivkohle aus (Winkler et al. 1996, Bayer AG 1997).

Über die Entfernung von Schadstoffen bei der Wasseraufbereitung mit Lewatit EP 63 liegen bereits mehrere Untersuchungen vor. Loos et al. (1999) untersuchten die Adsorptionsfähigkeit des Lewatit EP 63 im Spurenkonzentrationsbereich für Atrazin und 2,4-Dichlorphenol und verglichen die Resultate mit denen von Aktivkohle. Die Adsorptionsisothermen zeigten, dass Lewatit EP 63 im niederen, trinkwasserrelevanten Konzentrationsbereich eine höhere Adsorptionskapazität für die untersuchten Substanzen aufweist als bei hohen Konzentrationen. Weiterhin wurde von Kowalzik und Pilchowski (1999) eine gute Adsorption von leichtflüchtigen, chlorierten Kohlenwasserstoffen an Lewatit EP 63 festgestellt. Ein wichtiger Vorteil des Lewatit EP 63 gegenüber Aktivkohle ist die schlechte Adsorptionsneigung natürlicher organischer gelöster Substanzen wie Huminstoffe an dieses Sorbens. Diese Aussage wurde von einigen Autoren bestätigt (Loos et al. 1999; Frimmel et al. 1999; Frimmel et al. 2001). Lewatit EP 63 wurde für die Wasseraufbereitung als Alternative zu der bisher eingesetzten Aktivkohle dargestellt. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der Arbeit Lewatit EP 63 als Vergleichs-Adsorbentpolymer getestet.

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)

Poly(ϵ -caprolacton) wurde vor 70 Jahren erstmals in der Literatur erwähnt (Van Natta et al. 1934). Seine biologische Abbaubarkeit wurde erst 40 Jahre später entdeckt (Starnecker 1999). PCL ist somit einer der am längsten bekannten, bioabbaubaren Kunststoffe auf petrochemischer Basis.

PCL wird großtechnisch durch Ringöffnungspolymerisation aus ϵ -Caprolacton hergestellt (Abb. 3.1) (Goldberg 1995; Ravve 2000). Das Monomer ist ein Produkt der Erdölchemie, das durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Peroxyessigsäure gewonnen wird. PCL wird zur Zeit von der Fa. DOW (TONE 767) und Fa. Solvay hergestellt. Es kann auf konventionellen Thermoplastverarbeitungsanlagen zu Folien, Spritzguss- und Blasformteilen verarbeitet werden (DOW 2001 a).

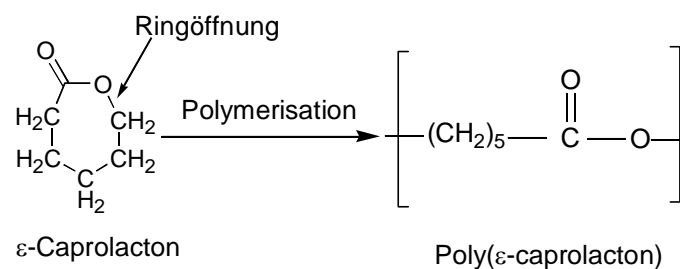


Abb. 3.1: Technische Herstellung von PCL

PCL ist ein teilkristallines Polymer. Das heißt, dass ein Teil der Polymerketten beim Abkühlen aus der Schmelze kristalline Strukturen bildet, die in amorphe Polymerbereiche mit regelloser Anordnung der Polymerketten eingebettet sind (Gruber 1980; Lechner et al. 1993). Die Kristalle bilden wiederum übergeordnete, radialsymmetrische Strukturen, die als Sphärolite bezeichnet werden (Einsele 1990) (Abb. 3.2). Die Kristallinität beträgt für PCL bei einem Molekulargewicht von 40 000 g/mol etwa 60 – 65 %.

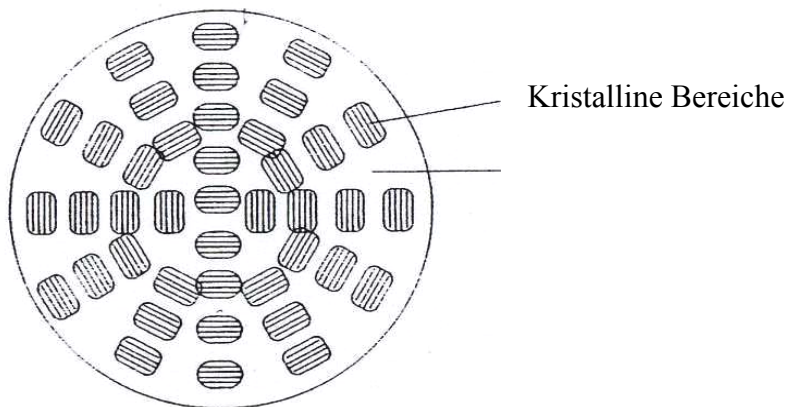


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Kristallstruktur in teilkristallinen Polymeren

Wegen seiner guten Kompatibilität mit anderen Polymeren und seiner Ungiftigkeit (DOW 2001 a) hat PCL vielfältige Anwendungsbereiche (Boley et al. 2001). Unter anderem wird es für kompostierbare Beutel, z. B. zur Sammlung von Biomüll, kompostierbare Trinkbecher und Einweg-Geschirr für Fast-Food-Ketten und Großveranstaltungen, bioabbaubare Pflanzentöpfe und Pflanzenaufzuchtfolien verwendet (Starnecker 1999).

Daneben wird PCL auch für sogenannte „controlled-release“ Anwendungen in der pharmazeutischen Technologie eingesetzt (Pitt et al. 1986; Legrand et al. 1999; Coombes et al. 2004). Bei dieser Anwendung dient das bioabbaubare Polymer als Trägersubstanz zur kontrollierten Freigabe von Arzneimitteln. Der Bioabbau des Polymeren führt zu einer von der Abbaugeschwindigkeit abhängigen dosierten Freisetzung der Wirkstoffe. PCL ist dabei aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes und des langsamen Bioabbaus besonders für die Verkapselung temperatursensitiver Produkte und die langfristige Freisetzung von Krebsmedikamenten wie z. B. Capronor geeignet (Pitt 1990 a). Pitt et al. (1988) untersuchten die Permeabilität des PCL für verschiedene Arzneimittel. Sie stellten fest, dass PCL für Arzneimittel mit kleinerem Molekulargewicht (<400 g/mol) eine höhere Permeabilität zeigt (Pitt et al 1986; Bao et al. 1988).

Die Kristallinität spielt bei der Permeabilität und dem Bioabbau von PCL eine große Rolle. Es ist allgemein anerkannt, dass die Permeabilität des PCL für Wasser und andere Sorptive in der kristallinen Phase des Polymers mit zunehmender Kristallinität abnimmt (Pitt 1990 b).

Die Anwendung von PCL bei der Wasseraufbereitung zur Denitrifikation ist seit einigen Jahren bekannt (Müller et al. 2001). Honda und Osawa (2002) konnten eine effiziente Denitrifikation im Abwasser mit Hilfe von PCL-Folie erreichen. Gleichzeitig fand der Abbau

der PCL-Folie statt. **Stackelberg (1999)** untersuchte die Denitrifikationseffizienz mit unterschiedlichen PCL-Formen (z. B. Granulat- pulver- oder faserförmig) in Festbettreaktoren. Die besten Ergebnisse wurden mit PCL-Granulat erzielt. **Korichiro und Kohei (1998)** entwickelten für die Denitrifikation Filter aus PCL. In kürzlich erschienenen Arbeiten wurde gezeigt, dass PCL unter anoxischen Bedingungen für die Denitrifikation und gleichzeitig für die Schadstoffentfernung verwendet werden kann (**Müller et al. 2001; Boley et al. 2002 und 2003**).

3.2 Auswahl der Schadstoffe

Aus der großen Anzahl von Schadstoffen in aquatischen Systemen wurden für die vorliegende Arbeit einige Pestizide und ihre Metabolite ausgewählt. Um den Einfluss der Polarität auf die Sorption zu untersuchen, wurden zusätzlich ein polares Arzneimittel und drei Farbstoffe untersucht (Tab. 4.4). Ein Kriterium für die Auswahl der Analyten war ihre Umweltrelevanz hinsichtlich der gegebenen Toxizität und des sehr häufigen Vorkommens in der Umwelt. Weiterhin sollte die Auswahl Substanzen umfassen, die ein möglichst breites Spektrum der $\log K_{OW}$ -Werte repräsentieren.

Pestizide

Pestizid ist die allgemeine Bezeichnung für ein Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Pestizide werden zur Bekämpfung pflanzlicher oder tierischer Schädlinge verwendet. Sie gliedern sich ihrer Verwendung nach in folgende Stoffgruppen: Fungizide (gegen Pilzbefall), Insektizide (gegen Insekten), Herbizide (gegen Unkräuter), Akarizide (gegen Spinnmilben), Nematizide (gegen Nematoden), Molluskizide (gegen Schnecken) und Rodentizide (gegen Nagetiere). Zusätzlich können die Pestizide aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur in drei große Gruppen eingeteilt werden: metallische Verbindungen, Organophosphate und chlorierte Kohlenwasserstoffe (**Heintz und Reinhardt 1990; Bliefert 1994**).

Die Zielpestizide (Tab. 4.4) wurden aus unterschiedlichen Gruppen ausgewählt. Als Vertreter der chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden die Pestizide α -Endosulfan, β -Endosulfan und Lindan ausgewählt. Der Schwerpunkt wurde aufgrund ihrer Persistenz und ihres toxischen

Potentials auf Endosulfan und seine Metaboliten (Endosulfansulfat, Endosulfanether, Endosulfanlacton) gelegt (Nowak und Sunderam 1991; Sunderam et al. 1992; Sunderam et al. 1994). Endosulfan ist ein schon seit 1956 benutztes Insektizid und Akarizid. Es wird in der Land- und Forstwirtschaft gegen beißende und saugende Insekten eingesetzt. Endosulfan liegt als Gemisch zweier Stereoisomeren vor, der sogenannten Endosulfan-I und Endosulfan-II oder der α - und β -Endosulfan-Form. Im Handel erhältliches Endosulfan besteht zu ca. 70 % aus α -Endosulfan und zu 30 % aus β -Endosulfan (Pesticide Manual 1994). Der biochemische Abbau von Endosulfan verläuft über mehrere Stufen und ist in Anhang A1.2.2 dargestellt (Miles und Moy 1979; Schneider und Ballschmiter 1995). Das Abbauprodukt Endosulfansulfat ist aufgrund seiner hohen Toxizität besonders umweltrelevant. Außerdem weist es eine höhere Persistenz als die Ausgangssubstanz auf (Stewart und Cairns 1974; Kaur et al. 1997).

Nach Angaben der Weltgesundheitsorganisation (WHO) ist Endosulfan mäßig toxisch (LD₅₀-Werte bei der Ratte sind 40 mg/kg bis 110 mg/kg bzw. 240 mg/kg für α -Endosulfan bzw. β -Endosulfan) (Pesticide Manual 1994). Es wurde auch eine hormonelle Wirksamkeit von Endosulfan nachgewiesen (EPA-600/4-900/027 1991). Das heißt, dass Endosulfan in den Hormonhaushalt von Lebewesen eingreifen und dadurch gesundheitliche Störungen hervorrufen kann.

Endosulfan ist in vielen Ländern verboten (Federal Republic of Germany Exchange of Information 2001). Es wird aber nach wie vor für einige Entwicklungsländer hergestellt. Trotz der Anwendungseinschränkungen werden Endosulfan und seine Metabolite weiter in der aquatischen und der terrestrischen Umwelt nachgewiesen (Wan et al. 1995; Vidal et al. 1998). Aufgrund ihrer Persistenz gelangen Endosulfan und Endosulfansulfat sogar in entlegene Bergseen und die Arktis (Vilanova et al. 2001; Grimalt et al. 2001; Carrera et al. 2002; Deger et al. 2003). Die Anwesenheit von Endosulfan sogar in entlegenen Gegenden zeigt, dass es über weite Strecken transportiert werden kann und beständig gegen atmosphärische Photooxidation und biologischen Abbau ist. Daher zählt Endosulfan zu den „persistent organic pollutants“ (POP) (Umweltbundesamt 2001) und wird in der Liste prioritärer Schadstoffe der EU genannt (European Parliament and Council Decision establishing the List of Priority Substances 2000).

Das zweite untersuchte Pestizid kommt aus der Gruppe der chlorierte Kohlenwasserstoffe, Lindan (γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans (HCH)) ist ein weit verbreitetes Kontaktinsektizid, das in der Vergangenheit in großen Mengen als Pflanzen-, Holz- und Textilschutzmittel gegen Insekten, Milben, Flöhe und Läuse eingesetzt wurde. In den meisten Holzschutzmitteln war es bis zur Mitte der 80er Jahre zu einem Anteil von 0,5 - 2 % enthalten (Roskamp et al. 1999). Die Herstellung von technischem Lindan ist seit 1988 in der Bundesrepublik Deutschland verboten (Krause et al. 1989). Aufgrund seiner hohen Fettlöslichkeit und Stabilität reichert sich Lindan in der Fettkomponente der Nahrungskette an (Saleh et al. 1982; Geyer et al. 1997; Cerkvenik et al. 2000). Der größte Anteil (85 %) der Lindanbelastung des Menschen wurde durch pflanzliche und tierische Nahrungsmittel verursacht. Davon trugen Milch und Milchprodukte zu etwa 10 –15 % bei. Die Belastung der Muttermilch mit Lindan-Isomeren ist immer noch als zu hoch einzustufen (Elafi et al. 2001).

Außer über die Bindung an mobiles organisches Material im Boden kann Lindan auch mit dem Regen oder durch künstliche Bewässerung ins Grundwasser transportiert werden (Geissler und Schoeler 1993; Cerejeira et al. 2003; Batista et al. 2002; Bratanova und Vassilev 2001). Bei Untersuchungen von Regenwasser auf Pestizide durch das Umweltbundesamt in Österreich in den Jahren 1991 bis 1993 war Lindan die am häufigsten gefundene Substanz (Chovanec 1995). Ein Hauptabbauprodukt von Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

Aus der Gruppe der Triazine wurden Atrazin und Terbutylazin ausgewählt. Triazine gehören zur Gruppe der Herbizide. Atrazin ist das in Europa am weitesten verbreitete Triazin mit einem jährlichen Verbrauch von mehr als 2000 t (Fielding et al. 1992; De Prado et al. 1997; Meyer und Thurman 1996). Es wird seit Ende der 50er Jahre eingesetzt, doch hatte seine Bedeutung und seine Einsatzmenge mit der Steigerung des Maisanbaus in Deutschland stark zugenommen. Atrazin wurde im Jahr 1991 in der Bundesrepublik Deutschland verboten (LFU 2000). Trotz des Anwendungsverbots für Atrazin findet man immer noch das Abbauprodukt des Atrazins, Desethylatrazin, mit der größten Nachweisbarkeitsquote und den höchsten grenzwertüberschreitenden Konzentrationen in Grund- und Oberflächengewässern (Barceló und Hennion 1997; LFU 2000; Batista et al. 2002; Bratanova und Vassilev

2001). Triazine stehen im Verdacht, krebserregend und erbgutschädigend auf den Menschen zu wirken (Pinter et al. 1990).

Aus der Gruppe der Harnstoffderivate wurde Diuron ausgewählt. Es wird als Herbizid eingesetzt (Pesticide Manual 1994) und zeigt aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften, der Mobilität und ihres Anwendungsspektrums ein Potential für die Kontamination von Grund- und Oberflächenwässern. Jährlich wurden über 150 t Diuron z. B. bei der Deutschen Bahn verwendet, um die Gleisanlagen von Unkraut und Moos zu befreien, bis es für diesen Verwendungszweck von der Biologischen Bundesanstalt verboten wurde (Schweinsberg et al. 1999; LFU 2000). Selbst vier Jahre nach dem Anwendungsverbot lässt sich Diuron noch immer in mehreren Fällen im Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser nachweisen (Huber et al. 2000; Nitschke und Schüssler 1998; Werner 1994).

Arzneimittel

Arzneimittel werden in großen Mengen in der Human- und Veterinärmedizin eingesetzt. Eine umfassende Risikoabschätzung über mögliche Auswirkungen von Arzneimittelrückständen in der Umwelt sind derzeit nur beschränkt möglich, da in der Literatur kaum verlässliche Daten über die ökotoxischen Wirkungen von Arzneimitteln und deren Metabolite vorhanden sind. Nach dem derzeitigen Stand gelangen Rückstände von Humanarzneimitteln vorwiegend über kommunale Kläranlagen in das Wasser (Heberer und Stan 1998; Heberer et al. 1998; Kümmerer 2001 a und b; Zwiener et al. 2001) und sind weit verbreitete Kontaminanten in Oberflächengewässern (Marchese et al. 2003; Weigel et al. 2004). Neuere Untersuchungen aus Deutschland belegen das Vorkommen von über 40 Arzneistoffen in Abwässern von Kläranlagen und in Oberflächengewässern (Wilken et al. 2000; Ternes 2001; Wizgall 2002).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Ofloxacin aufgrund seines hohen Verbrauchs in Europa als Modellarzneimittel untersucht (Brückner-Nieder et al. 2003; Svetlansky et al. 2001). Zusätzliche Kriterium bei der Auswahl von Ofloxacin war seine hohe Wasserlöslichkeit. Ofloxacin ist ein Chinolinderivat und gehört zu der Gruppe der Antibiotika. Es wird nach oraler Einnahme vollständig vom Magen-Darm-Trakt aufgenommen und praktisch nicht

metabolisiert. Nach der Elimination in der Niere erscheint das Ofloxacin zu 90 % in aktiver Form im Urin (Mouton und Leroy 1991).

Farbstoffe

Farbstoffe sind organische Verbindungen, die in gelöster Form zum Färben von Lebensmitteln, Textilien, Detergentien, Düngemitteln, Saatgutbeizen, Pestiziden und für ähnliche technische Anwendungen eingesetzt werden (BASF 1993). Einige von ihnen sind aufgrund ihrer öko- und humantoxikologischen Eigenschaften ein Gefahrenpotential für die Gewässer (Boeninger 1980; Greene und Baughman 1996). Im Rahmen dieser Arbeit werden drei umweltrelevante Farbstoffe, 2-Nitrophenyllessigsäure, 4-Nitrobenzylalkhol und Orange II, ausgewählt.

3.3 Untersuchungsmethoden

3.3.1 Anreicherungsverfahren

Da die Konzentrationen der zu bestimmenden Substanzen in Umweltproben sehr gering sind ($\mu\text{g/L}$ -Bereich) und jede Substanz nur bis zu einer gewissen Grenze nachweisbar ist, müssen sie vor der Analyse in einem Anreicherungsverfahren aufkonzentriert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgewählte Pestizide (außer Diuron) aus der wäßrigen Phase extrahiert.

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten für die Extraktion, z. B. Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE, Liquid-Liquid Extraction), Festphasenextraktion (SPE, Solid-Phase Extraction) oder Festphasenmikroextraktion (Solid-Phase Micro-Extraction, SPME) für die ausgewählten Substanzen beschrieben (Barceló und Hennion 1995; Fernandez et al. 1996; Junker-Buchheit und Witzenbacher 1996; Albanis et al. 1998; Deger et al. 2000; Stien et al. 2001; Mourabit et al. 2002 b). Jede Methode hat Vor- und Nachteile. Der größte Nachteil der LLE ist der Verbrauch großer Volumina hochreiner und teilweise toxischer organischer Lösungsmittel. Aufgrund dieser Nachteile ist die LLE in den meisten typischen Anwendungsbereichen bereits durch die SPE ersetzt worden (Thurman und Mills 1998). Für die Probenaufbereitung mittels SPE wird in der Regel weniger organisches Lösungsmittel verbraucht als bei der LLE. Die SPME ist eine weitere alternative Technik für die

Probenaufbereitung, die 1989 von Pawliszyn entwickelt wurde (Arthur und Pawliszyn 1990). Der Vorteil dieser Aufbereitung gegenüber der vorhergehenden SPE mit gepackten Säulen ist die integrierte Verwendung von einem Gerät für alle benötigten Schritte der Probenaufarbeitung, d.h. Extraktion, Konzentration, Transfer zum Chromatographen und Injektion in den Chromatographen. Durch die Kombination der bekannten Extraktionsmittel aus der klassischen SPE mit einer besonderen geometrischen Anordnung in Form einer Faser lassen sich zeit- und materialaufwendige Arbeitsschritte einsparen (Pawliszyn 1999). Jedoch ist die Lebensdauer der Faser beschränkt auf etwa 70- bis 100-Messungen. Die Kosten der Methode sind vergleichbar mit der SPE (Vas und Vekey 2004; Huang et al. 2002). Aufgrund der Vorteile der SPME (lösungsmittelfrei, leichte Handhabung, geringer Gerätebedarf und schnelle Methode) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Pestizidanalytik mittels SPME durchgeführt.

SPME basiert auf einer partiellen Extraktion des Analyten mittels eines Polymerfilms, der auf einer „Fused-Silica-Faser“ immobilisiert ist. Der schematische Aufbau einer SPME-Apparatur ist in Abb. 3.3 dargestellt. In einer Kanüle befindet sich ein Stahldraht, an dessen Ende die mit einem Polymerfilm beschichtete „Fused-Silica-Faser“ geklebt ist. Zur Extraktion wird die Faser aus der Kanüle geschoben und in die flüssige Phase bzw. den Dampfraum der Probe exponiert. Während des Extraktionsprozesses kommt es zur Ad- oder Absorption des Analyten auf der Faser. Anschließend wird die Faser in die Kanüle zurückgezogen und mit der Kanüle das Septum im Injektor des Gaschromatographen durchstoßen. Nach dem Herausschieben der Faser aus der Kanüle wird die Probe durch Thermodesorption des Analyten im Injektor freigesetzt. Im Anschluss daran erfolgt die übliche gaschromatographische Trennung und Detektion (Arthur und Pawliszyn 1990).

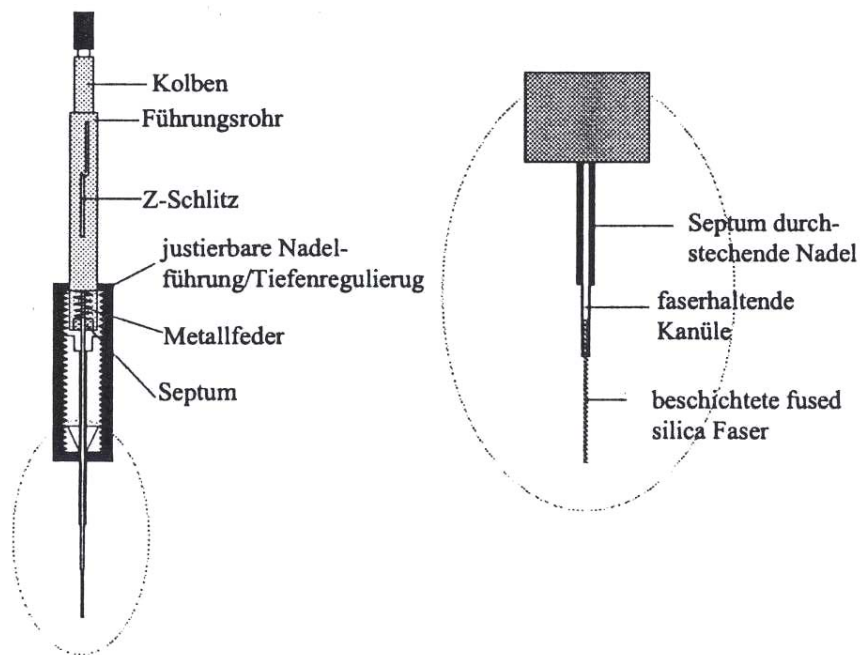


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der SPME-Apparatur

Bei der Beschichtung der Faser kann es sich sowohl um flüssige als auch um feste Verbindungen handeln, so dass der vorherrschende Sorptionsmechanismus eine Ad- oder Absorption sein kann. Für polare Analyten (z. B. Triazine) wird überwiegend eine Polyacrylatbeschichtung verwendet. Hierbei handelt es sich um ein teilweise vernetztes Polymer mit hoher Polarität. Der feste, kristalline Zustand wechselt bei einer Desorptionstemperatur oberhalb von 200 °C in den flüssigen Zustand. Der vorherrschende Sorptionsprozess ist in diesem Fall Absorption (Gorecki 1999). Eine Beschichtung aus Polydimethylsiloxan (PDMS) wird für unpolare Analyten wie Endosulfan verwendet. Beim unpolaren PDMS handelt es sich um eine hochviskose, gummiartige Flüssigkeit mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad. Auch bei diesem Fasercoating spielt die Absorption die vorherrschende Rolle.

3.3.2 Chromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie werden eine Reihe mikroanalytischer Trennverfahren zusammengefasst, die zur Abtrennung einzelner Verbindungen aus einem vorgegebenen Substanzgemisch dienen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quantitative und/oder qualitative Analysen der Substanzen mit verschiedenen chromatographischen Verfahren durchgeführt. Es wurden die Gaschromatographie (GC), die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatographie, HPLC), und die Größenausschlusschromatographie mit unterschiedlichen Detektionssystemen eingesetzt.

Analyten mit hoher Elektronenaffinität (α -Endosulfan, β -Endosulfan, Endosulfanether, Endosulfansulfat, Endosulfanlacton, Lindan und 1,2,4-Trichlorobenzol) wurden SPME mit einem Gaschromatographie-Elektroneneinfangdetektor (GC-Electron Capture Detector, ECD) detektiert (Young et al. 1996; Deger et al. 2003). Wegen der höheren Empfindlichkeit des Massenspektrometers (MS) gegenüber dem ECD bei der Bestimmung von Pestiziden der Triazin-Gruppe wurden Atrazin und Terbutylazin mittels GC/MS untersucht. (Hu et al. 2001). Polare Pestizide und Arzneimittel wie Diuron und Ofloxacin wurden in höheren Konzentrationsbereichen ohne Extraktion direkt mit HPLC und einem Dioden-Array-Detektor (DAD) oder Fluoreszenz-Detektor (FD) untersucht (Jimenez et al. 1997; Mills 1998; Golet et al. 2001).

Im Rahmen der Arbeit wurde die Größenausschlusschromatographie für unterschiedliche Zwecke eingesetzt. Bei der Größenausschlusschromatographie handelt es sich um eine Trennung aufgrund unterschiedlicher Molekülgrößen (Fuchs 1985 a und b, 1986). Die Trennung erfolgt an einer Gelmatrix mit Poren von definierter Größe. Kleine Moleküle können in die Poren diffundieren und benötigen längere Zeit zum Passieren der Säule, große Moleküle werden von den Poren ausgeschlossen oder können nur teilweise in die Poren eindringen und verlassen die Säule entsprechend früher. Die zu trennenden Moleküle eluieren somit in Abhängigkeit von der Molekülgröße. Neben diesen dominanten Vorgängen spielen noch weitere Mechanismen bei der Gelpermeationschromatographie eine Rolle, so z. B. Wechselwirkungen mit der Gelmatrix.

Im Rahmen der Arbeit lassen sich die Anwendungszwecke der Größenausschlusschromatographie wie folgt formulieren:

(i) *Charakterisierung der Freisetzungserzeugnisse aus PCL, sowie Untersuchung des Löseverhaltens von Lactonen:* Für diesen Zweck wurde das LC/UV-Vis/DOC-System (Liquid Chromatography-UV-Vis-Detection/Dissolved Organic Carbon) verwendet, eine spezielle Ausführung der Gelchromatographie, die am Engler-Bunte-Institut und der DVGW-

Forschungsstelle entwickelt wurde. Dieses System kombiniert die Größenausschlusschromatographie mit einer UV-Vis- und DOC-Detektion (Huber und Frimmel 1991, 1994, 1996).

(ii) *Abtrennung der sorbierten Schadstoffe vom PCL-Granulat:* Die an PCL sorbierten Schadstoffe wurden mit Hilfe eines eigenes entwickelten Größenausschlusschromatographie/UV-Vis-Systems von PCL abgetrennt und anschließend mit GC/ECD nachgewiesen und quantifiziert. Abb. 4.2 zeigt den Aufbau des Größenausschlusschromatographie/UV-Vis-Systems. Für das Größenausschlusschromatographie/UV-Vis-System wurde eine Lösemittel-beständige Trennsäule (PSS-Gral-Säule) verwendet, die für die Verwendung von Aceton als Eluent geeignet ist. Für diesen Versuchsansatz wurde zuerst schadstoffbeladenes PCL in Aceton gelöst. Bei der Auftrennung mittels Größenausschlusschromatographie treten zuerst die höhermolekularen (PCL) und zuletzt die niedermolekularen Komponenten (Schadstoffe) aus der Säule aus. Das Elutionsvolumen von PCL wurde mit Hilfe eines UV-Vis-Detektors bestimmt. Nach der Abtrennung des PCL wurden die Rest-Fraktionen gesammelt und anschließend mittels GC/ECD untersucht.

3.3.3 Porosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie wurden (i) Informationen über die Porengröße und Porenverteilung von PCL und (ii) Hinweise zur Struktur von ursprünglichem und eingearbeitetem (aus der Denitrifikationssäule) PCL erhalten.

Die Quecksilberporosimetrie ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Porenweitenverteilung von Festkörpern im Bereich von Makro- und Mesoporen (Rouquerol et al. 1994). Sie wird in Internationalen Normen beschrieben (DIN 66-133 1993; ASTM-D4284 1994). Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Gas-Adsorption ist die relativ unkomplizierte und schnelle Durchführung der Messung über ein weites Porengrößenspektrum. Heute wird die Quecksilberporosimetrie zur Charakterisierung vieler poröser Medien benutzt, wie z. B. Katalysatoren, Keramik, Beton- sowie Boden- und Gesteinproben.

Das Messprinzip nutzt die Eigenschaft von Quecksilber sich bei den meisten Festkörpern als nicht benetzende Flüssigkeit zu verhalten. Washburn (1921) zeigte, dass Quecksilber als eine nicht benetzende Flüssigkeit nur durch eine von außen ausgeübte Kraft in die Poren eindringt. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung (0,485 N/m) und des hohen Kontaktwinkels des Quecksilbers ist der Druck, der zum Pressen des Quecksilbers in eine Pore benötigt wird, direkt proportional zum Durchmesser der Pore. Dies wurde von Washburn in der nach ihm benannten Gleichung postuliert (Gl. 3.1):

$$D = \frac{-4\gamma \cdot \cos \Theta}{p} \quad \text{Gl. 3.1}$$

D : Porendurchmesser in nm

γ : Oberflächenspannung (0,485 N/m)

Θ : Kontaktwinkel des Quecksilbers zur Oberfläche

p : ausgeübter Druck in MPa

Eine Messung mit der Quecksilberporosimetrie läuft wie folgt ab: Die Messprobe wird in das Messgefäß eingewogen, darin evakuiert und anschließend im Vakuum mit Quecksilber überschichtet. Dann beginnt die Messung, bei der durch eine schrittweise oder kontinuierliche Druckerhöhung Quecksilber in die poröse Messprobe gepresst wird. Sie findet in der Regel in zwei Stufen statt (Webb und Orr 1997):

- *Niederdruckmessung* (auch als Makroporenmessung bezeichnet): Innerhalb der Niederdruckeinheit wird die eingewogene Probe im Penetrometer durch Unterdruck entlüftet und anschließend von Quecksilber umschlossen. Der angewandte Mindestdruck beträgt 0,0034 MPa, was einer Füllung der Poren mit 136 μm Porendurchmesser entspricht. Der Gasdruck kann anschließend auf dreifachen Atmosphärendruck erhöht werden. Die Erhöhung des Druckes erfolgt stufenweise mit Zeitintervallen, um bei einem bestimmten Druck ein Eindringen in die entsprechenden Poren bis zum Gleichgewichtszustand zu ermöglichen.

- *Hochdruckmessung*: Die Hochdruckeinheit ermöglicht mit 414 MPa ein Eindringen des Quecksilbers in Poren mit einem Durchmesser von bis zu 3 nm. Die intrudierte Quecksilbermenge ist von der Porosität und den Porendurchmessern der Probe abhängig. Ein Absinken des Quecksilberspiegels in der Kapillare wird kapazitiv aufgenommen und somit auch die genaue Menge des intrudierten Quecksilbers. Bei anschließender Druckumkehr kann hierdurch auch die extrudierte Quecksilbermenge gemessen werden.

Es ergibt sich ein Messbereich von etwa 2 nm bis 250 µm. Die primären Messgrößen sind der Druck und das intrudierte Quecksilbervolumen. Aus den Messergebnissen können Größen wie Porenvolumenverteilung, Gesamtporenvolumen, charakteristische Porenradien und spezifische Oberfläche berechnet werden.

3.3.4 Elektronenmikroskopie

Für die Strukturuntersuchungen von PCL und PCL-abbauenden Bakterien wurden elektronenmikroskopische Messungen durchgeführt. Es kamen zwei Arten der Elektronenmikroskopie zum Einsatz: (i) die Rasterelektronenmikroskopie (REM) für die Untersuchung von PCL-Oberflächen und (ii) die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die Untersuchung der PCL-Innen-Ansichten und der PCL-abbauenden Bakterien. Da die REM- und TEM-Untersuchungen ein wichtiger Teil der Arbeit sind, werden im Folgenden einige allgemeine Aspekte sowie Aufbau und Probenpräparationsmethoden dieser Techniken erläutert.

REM

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wird hauptsächlich zur Betrachtung von Oberflächenformen räumlich strukturierter Objekte eingesetzt. Das erreichbare Auflösungsvermögen ist im Vergleich zum Lichtmikroskop um etwa den Faktor 100, die erreichbare Tiefenschärfe sogar etwa um den Faktor 300 höher. Aus diesen Vorteilen ergeben sich zahlreiche Anwendungen, z. B. im Bereich der gesamten Biologie und Medizin (morphologische Untersuchungen), Oberflächenbeurteilung, Materialuntersuchung (Metalllegierungen, Keramiken, moderne Verbundwerkstoffe), Schadensanalyse (Untersuchung von Bruchflächen), Kriminalistik (Vergleichsuntersuchungen an sehr kleinen

Objekten), Halbleitertechnologie (Qualitätskontrolle der Bauelemente), und viele weitere Anwendungen (Reimer und Pfefferkorn 1977; Lawes 1987; Alexander 1997; Reimer 1998).

Die Funktion des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls (Abb. 3.4). Dieser Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, die im allgemeinen aus einer auf hohe Temperaturen geheizten (thermischen) Kathode – meist einem haarnadelförmig gebogenem Wolfram-Draht – und einer Bündelungselektrode (Wehntelektrode) besteht. Die Elektronen werden durch ein zwischen Quelle und Anode liegendes elektrisches Feld (Spannung 200 bis 30000 V) auf eine den Abbildungs- und Analyseerfordernissen entsprechende Energie (Primärenergie) beschleunigt. Um einen möglichst feinen Strahl zu erzeugen, wird der kleinste Strahlquerschnitt im Bereich der Elektronenquelle (Durchmesser einige 10 μm) durch Elektronenlinsen verkleinert auf die Probenoberfläche abgebildet. Da Elektronenlinsen eine sehr schlechte optische Qualität aufweisen, also mit starken Linsenfehlern behaftet sind, können nur sehr schlanke Strahlen zur Abbildung herangezogen werden. Erreicht wird dies durch Einbringung von Aperturblenden in den Strahlengang. Der auf die Probe auftreffende Elektronenstrahl löst aus dieser eine Reihe von Signalen aus, die durch geeignete Detektoren registriert werden und verstärkt die Helligkeit einer Bildröhre steuern. Durch einen Rastergenerator sowie elektromagnetische Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl in einem rechteckigen Feld zeilenförmig über die Probe geführt und synchron dazu der Schreibstrahl in einer Bildröhre. Damit erzielt man eine eindeutige, punktweise Zuordnung des durch den Elektronenstrahl abgerasterten Probenbereichs zum Bildfeld auf der Bildröhre. Probenbereiche, die starke Signale abgeben, erscheinen im Bild hell, während solche mit geringen Signalen in der Abbildung dunkel sind.

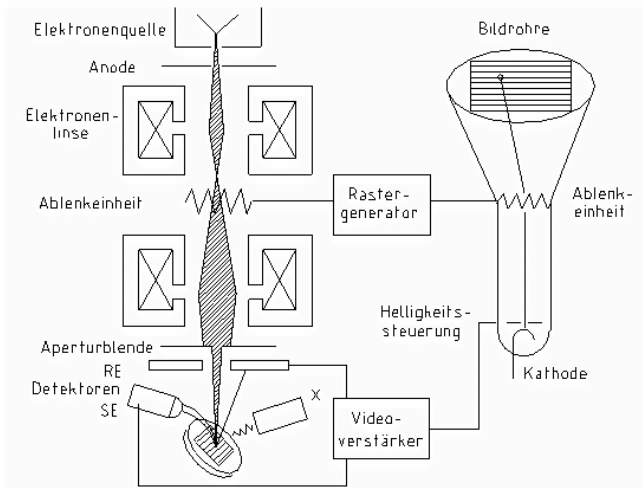


Abb. 3.4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Eine Probe, die im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden soll, muss gut leitend und trocken sein, da sie mit geladenen Teilchen beschossen wird. Dazu wird durch Bedampfungs- oder Besputterungsprozesse im allgemeinen entweder Gold in dünner Schicht aufgebracht, wenn eine optimale Abbildungsqualität erreicht werden soll, oder Kohlenstoff, wenn analytische Aufgaben zu erfüllen sind. Manche Proben (z. B. Metalle) sind leitfähig, deswegen brauchen sie keine Vorbereitung. Andere Proben hingegen sind nicht von selbst leitend (z. B. Polymere) und müssen daher mit einer leitenden Schicht überzogen werden. Sie muss jedoch so dünn sein, dass die Strukturen der Probe nicht unkenntlich werden. Im Rahmen der Arbeit wurden die PCL-Proben mit Silber „besputtert“ (Flegler et al. 1995).

TEM

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) war der erste Elektronenmikroskoptyp. Er erzeugt ein Durchlicht-Elektronenbild einer dünnen Probe mit einer Vergrößerung von 100 bis ungefähr 500 000 und einem Auflösungsvermögen von etwa 0,2 nm (Heidenreich 1964; Lange und Blödorn 1981; Alexander 1997; Reimer 1997).

Transmissionselektronenmikroskope sind vom Prinzip her den Lichtmikroskopen sehr ähnlich. Abb. 3.5 zeigt den vereinfachten Aufbau und Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops. Die an der Kathode austretenden Elektronen durchlaufen zunächst eine Beschleunigungsspannung von 200 kV. Mit Hilfe eines Kondensorlinsensystems wird der Elektronenstrahl dann optimal auf die zu untersuchende Probe ausgerichtet und fokussiert. Die transmittierten Elektronen, die unter gleichen Winkeln

aus der Probe austreten, werden in einem Punkt der hinteren Brennebene des Objektivs gebündelt. Durch eine Objektivblende in der hinteren Brennebene besteht die Möglichkeit, nur bestimmte Reflexe zur Abbildung auszuwählen. Mit der Selektorblende lassen sich bestimmte Objektbereiche herausblenden, die für die Analyse von Interesse sind. Über Zwischenlinse und Projektivlinse treffen die Elektronen dann auf einen fluoreszierenden Schirm, auf dem das vergrößerte Bild entsteht und aufgenommen werden kann (Neubauer 2000; Hahn 2000; Schowalter 2000).

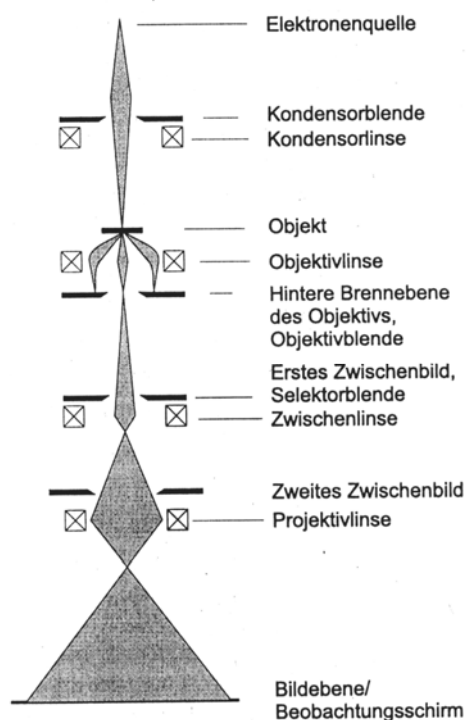


Abb. 3.5: Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Probenvorbereitung für Transmissionselektronenmikroskop

Da die Elektronen aufgrund ihrer elektrischen Ladung sehr stark mit dem Probematerial wechselwirken, dürfen die TEM-Proben, die mit Elektronen durchstrahlt werden, nicht zu dick sein. Eine optimale oder eine maximale Probendicke kann nicht generell definiert werden, weil zu viele Parameter zu berücksichtigen sind. Die wichtigsten sind: Das Material der Probe, die Beschleunigungsspannung und der wirkende Kontrastmechanismus. Es werden unterschiedliche Präparationsverfahren für TEM-Proben verwendet. Die Auswahl der Verfahren hängt von dem Untersuchungsziel und der Art der Probe ab.

Zur Untersuchung des PCL-Granulat-Innenraums und der PCL-abbauenden Bakterien wurden zur Probenvorbereitung ein Ultramikrotomie-Verfahren verwendet (Flegler et al. 1995; Glauert und Lewis 1998; Jürges 2002). Die Ultramikrotomie ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Probenpräparation. Ziel der Ultramikrotomie ist es, eine repräsentative Schicht der Probe zu erhalten, die ausreichend dünn zur Untersuchung in einem TEM ist. Insgesamt bestand die Probenvorbereitung aus folgenden Schritten (i) Isolieren der Probe, (ii) Abtöten und Fixieren, (iii) Entwässern, (iv) Tränken mit Kunstharz und Einbetten und (v) Herstellen des Schnitts mit Hilfe der Ultramikrotomie (Flegler et al. 1995).

PCL-abbauende Bakterien

Die PCL-abbauenden Bakterien wurden zuerst aus der wäßrigen Phase isoliert und danach fixiert. Die Anforderung an das Fixieren besteht darin, die Zellkomponenten an ihrem Platz und in einem naturgetreuen Zustand zu stabilisieren und die Probe vor Zerreißen, Änderungen in ihren Abmessungen und Materialverlust während der nachfolgenden Schritte zu schützen. Der nächste Schritt ist die Entwässerung. Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Entwässerung (z. B.: Gefriersubstitution, flüssige Probenentwässerung). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wasser im System stufenweise durch ein Lösemittel (Ethanol) ersetzt, das sich mit dem Einbettungsmaterial und mit Wasser mischt (flüssige Probenentwässerung). Anschließend wurde die Probe in Harz eingebettet, um ihr während der Ultramikrotomie Halt zu geben und die räumliche Anordnung des Probenschnittes auf dem TEM-Netz zu bewahren (Flegler et al. 1995). Alle Einbettungsmaterialien (z. B. Epoxyharze, Acrylharze oder modifizierte Acrylharze) für die TEM sind Polymere. In dieser Arbeit wurde als Einbettungsmaterial LR-White (London Resin-White, Medium) ausgewählt. LR-White ist ein polares modifiziertes Acrylharz (Glauert und Lewis 1998; Electron Microscopy Science 2003). Sein Vorteil ist, dass es bei niedrigen Temperaturen (mit ultraviolettem Licht) polymerisiert. Nachdem die Probe in einen Harzblock eingegossen wurde, erfolgte die Herstellung der Ultradünnschnitte mit dem Ultramikrotom. Dieses Gerät bewegt den Probenblock mit einem kleinen, vorher einstellbaren Vorschub in Richtung auf und über die Schneide eines scharfen Messers. Bei neueren Mikrotomen findet man zwei Arten von Probenvorschub (thermisch oder mechanisch). Das wichtigste Ausrüstungsstück, das für die Herstellung von Ultradünnschnitten entscheidend ist, ist das Messer mit einer scharfen Schneide. Zur Zeit gibt es drei Materialien (Glas, Saphir und Diamant), aus denen Messer für

die Ultramikrotomie hergestellt werden. Für die meisten Anwendungen sollte der fertige Schnitt weniger als 200 nm dick sein, bei möglichst gleichmäßiger Schichtdicke. Da bei der Herstellung starke Kräfte an den Schnittflächen wirken, ist besonders darauf zu achten, physikalische Artefakte während des Schneideprozesses zu vermeiden. Die Proben wurden nach der Einbettung mit Hilfe eines Diamantmessers geschnitten und auf den TEM-Probenträger (TEM-Gitter) gebracht. Der Standard für das TEM ist als Probenträger das sogenannte Netz, mit einem Durchmesser von 3 mm. Diese Netze bestehen aus allgemein aus dünnem Kupfer (ungefähr 50 µm dick) und sind in einer Vielzahl Ausführungen erhältlich. Netze aus Gold, Nickel, Nylon und anderen Materialien stehen für spezielle Arbeiten zur Verfügung (Flegler et al. 1995).

PCL-Proben

Für die PCL-Proben waren Fixierungs- und die Entwässerungsschritte nicht erforderlich. Deswegen wurden die Proben direkt eingebettet. Bei der Auswahl des Einbettungsmittels waren die Polarität und die Polymerisationsbedingungen des Einbettungsmittels zu berücksichtigen. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes (70 °C) des PCL sollte die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Da im Rahmen der Arbeit auch mit unpolaren Schadstoffen (Endosulfan) beladene PCL-Proben untersucht werden sollten, wurde ein polares Einbettungsmittel – LR-White – ausgewählt. Damit sollte vermeiden werden, dass sich der Schadstoff im Einbettungsmittel löst. Nach der Einbettung wurden die Proben mit Hilfe eines Diamantmessers geschnitten und im TEM untersucht.

3.3.5 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)

Zur chemischen Charakterisierung der Ablagerungen auf/in schadstoffbeladenem PCL wurden Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) durchgeführt. Die EELS ist sowohl eine analytische Methode wie auch ein Abbildungsmodus auf einem TEM (LEO Electron Microscopy 2000).

Im Rahmen der TEM-Messungen wurde die EELS eingesetzt, um aus der Zahl der Elektronen mit bestimmten Energieverlusten auf die chemische Zusammensetzung des Objektes zu schließen. Die Primärelektronen treffen zunächst alle mit der gleichen Energie auf das Präparat. Jedoch verringert sich das Energieniveau der Primärelektronen bei der Interaktion

mit der Probe um einen spezifischen Energiebetrag durch die sogenannte unelastische Streuung (Shindo und Oikowa 2002). Dieser Energieverlust und die damit verbleibende Restenergie hängen von der chemischen Zusammensetzung des Präparats ab. Entstehende elementcharakteristische Energieverluste erscheinen als Absorptionskanten im Energieverlustspektrum (Reimer et al. 1992).

Ein EELS-Spektrum zeigt die Anzahl der mit einem bestimmten Energieverlust ΔE gestreuten Elektronen über der ΔE -Achse. Das typische Spektrum weist auf einem kontinuierlichen Abfall (dem Untergrund) Linien auf, die bestimmte unelastische Streuprozesse bei Überschreiten eine Schwelle in ΔE anzeigen (Alexander 1997).

Die Probendicke spielt bei den EELS-Messungen eine große Rolle. Ein Erhöhen der Probendicke verändert das EELS-Spektrum in zwei wichtigen Punkten: (i) die erhaltenen Peaks werden unschärfer, und (ii) es können zusätzliche Peaks durch Mehrfachstreuung auftreten. Da die Interpretation des Spektrums auf einfacher Streuung basiert, müssen die Effekte der Probendicke berücksichtigt werden (Alexander 1997; Shindo und Oikowa 2002).

3.3.6 Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)

Die Laser-induzierte Breakdown-Detection (Laser Induced Breakdown Detection, LIBD) ist eine Methode zur Messung von Partikelgrößen in einem wässrigen Medium. Unterschiedlich konzentrierte β -Endosulfan-Lösungen wurden mittels LIBD untersucht. Da die Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan gering ist, sollte geprüft werden, ob es in dem für diese Arbeit vorgesehenen Konzentrationsbereichen schon zur Bildung von Kolloiden oder Ausfällung von Kristallen kommt.

Das Prinzip der LIBD basiert auf der Erzeugung und Zählung von Breakdown-Ereignissen an kolloidalen Partikeln in Flüssigkeiten. Aufgrund des Unterschieds der Breakdown-Schwellen (Laserpulsleistungsdichte, die zur Erzeugung eines Plasmas erforderlich ist) von fester, flüssiger und gasförmiger Materie, welche für Feststoffe am niedrigsten ist (Bettis 1992), können Plasmen selektiv an Partikeln in Flüssigkeiten erzeugt werden. Die Laserpulsenergie wird so eingestellt, dass in der reinen Flüssigkeit keine Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden und bei Anwesenheit von Kolloidpartikeln die Breakdown-Schwelle im Fokusbereich überschritten wird. Die Anzahl der Breakdown-Ereignisse je Laserpulsanzahl resultiert in

einer Breakdown-Häufigkeit, abhängig von der Partikelkonzentration und -größe. Zur Ermittlung von Partikelgrößen werden Plasmen mittels eines Bildverarbeitungssystems aufgezeichnet und die Verteilung der Plasmaereignisse längs der Laserstrahlachse aufgenommen (Hauser und Bundschuh 2000). Die Ausdehnung dieser Verteilung der Plasmenereignisse ist direkt abhängig von der Partikelgröße und unabhängig von der Partikelkonzentration. Bei Kenntnis der Partikelgröße und der Breakdown-Häufigkeit lassen sich Kolloidkonzentrationen berechnen. Der Hauptvorteil der LIBD gegenüber Lichtstreuverfahren ist eine um mehrere Größenordnungen höhere Nachweisempfindlichkeit, speziell im Partikelgrößenbereich $< 1 \cdot 10^{-7}$ m (Bundschuh et al. 2001).

Der schematische Aufbau der LIBD-Instrumentierung ist in Abb. 3.6 dargestellt (Wagner et al. 2002). Zur Plasmaerzeugung wird ein gepulster Laser eingesetzt. Mittels eines elektronisch gesteuerten Abschwächers wird die Laserpulsenergie eingeregelt und kann auf einem konstanten Wert gehalten werden. Dazu koppelt ein Strahlteiler einen Teil des Laserlichts aus und leitet diesen auf einen kalibrierten Energiedetektor, welcher mit einem Computer zur Datenaufzeichnung und mit der Energieregeleinheit verbunden ist. Der Hauptteil des Laserstrahls wird über eine Plankonvexlinse in die Messzelle einfokussiert. Die beim Breakdown-Prozess entstehenden Plasmalichtemissionen werden von einem Mikroskop vergrößert, mittels einer Kamera aufgezeichnet und zur Datenspeicherung bzw. -auswertung an den PC übergeben. Die Laserpulsenergie, die Plasmenbilder und die x, z-Koordinaten der Plasmenbildschwerpunkte jedes Plasmaereignisses werden mittels einer Bildverarbeitungssoftware bestimmt und einer weiteren Datenverarbeitung zugeführt. Zur Kalibrierung der LIBD werden unterschiedliche, verdünnte Polystyrol-Standardkolloiddispersionen mit Partikeldurchmessern von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ m bis ca. $1 \cdot 10^{-6}$ m verwendet. Die Polystyrol-Partikel werden in ultrareinem Wasser in der gewünschten Konzentration dispergiert und in Quarzglas-Küvetten gemessen. Alle Experimente werden unter normalem atmosphärischen Druck und bei Raumtemperatur durchgeführt.

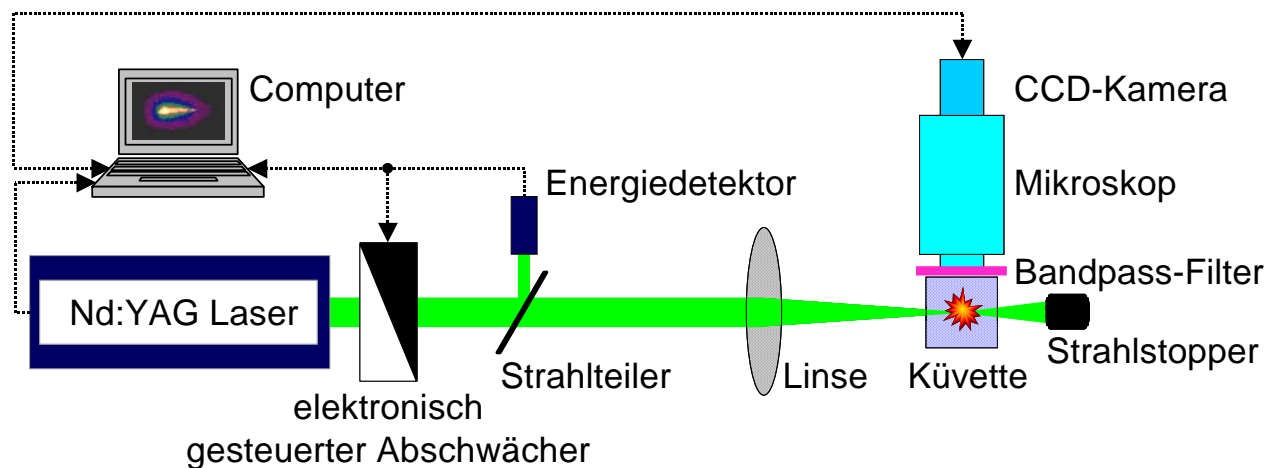


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion

3.3.7 Analytische Ultrazentrifugation

Der Einsatz einer analytischen Ultrazentrifuge zum Nachweis der Bildung von β -Endosulfan-Kristallen in den Lösungen erfolgte im Zusammenhang mit TEM. Bei der Ultrazentrifuge handelt es sich prinzipiell um ein Sedimentationsverfahren, bei dem die Abtrennung von Teilchen bzw. dispergierter Fluide unterschiedlicher Dichte mit Hilfe der Zentrifugalkraft beschleunigt wird. Aus der Absetzgeschwindigkeit (Sedimentationsgeschwindigkeit) kann man auf die Größe der Teilchen schließen (Svedberg und Pedersen 1940). Im Rahmen der Arbeit wurden zuerst β -Endosulfan-Lösungen mit einer analytischen Ultrazentrifuge zentrifugiert. Dann wurde der Überstand dekantiert, und die Rückstände in ultrareinem Wasser aufgenommen. Anschließend wurde mit TEM auf mögliche Kristallbildung untersucht.

3.3.8 Toxizitätstest

Im Rahmen der Arbeit wurde das Gefährdungspotential von PCL für das Trinkwasser untersucht. Ziel der Versuche war eine Beurteilung der Toxizität sowohl von PCL als auch seiner Freisetzungserzeugnisse. Die Bestimmung erfolgte mit dem Leuchtbakterienhemmtest, mit dem eine „Kurzzeit-Toxizität“ ermittelt werden kann. Ergänzend zu den Toxizitätsuntersuchungen wurden Sauerstoffverbrauchsmessungen im Respirometer (Kap. 3.3.10) durchgeführt.

Der Leuchtbakterienhemmtest ist ein bereits etabliertes Biotestverfahren zur Detektion von Schadstoffwirkungen in Wasserproben (Jennings et al. 2001). Er beruht auf der Hemmung der bakteriellen Biolumineszenz durch toxische Substanzen. Die Toxizität von Einzelsubstanzen oder Stoffgemischen wird photometrisch durch Verringerung der Leuchtintensität im Vergleich zu unbelasteten Organismen ermittelt. Die Durchführung des Tests erfolgte hierbei nach den jeweiligen DIN 38412 L34/341 Normen (Organismus *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, Dr. Lange).

3.3.9 Respirometrie

Mit Hilfe von Sauerstoffverbrauchsmessungen wurden im Rahmen der Arbeit unterschiedliche Fragestellungen untersucht. Die Bestimmung der Toxizität von ϵ -Caprolacton sowie der Bioeliminierbarkeit von PCL-Abbauprodukten (6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton) erfolgte mit dem O₂-Respirometerversuch. Zusätzlich wurden zur Untersuchung des Einflusses von Schadstoffen auf den Bioabbau von PCL Versuche mit schadstoffbeladenem und schadstofffreiem PCL-Granulat im O₂-Respirometer in geschlossenen Bioreaktoren durchgeführt. Nach dem Bioabbau wurden in Verbindung mit anderen Messmethoden (z. B. Größenausschlusschromatographie, LC/MS und/oder DOC-Bestimmung) zusätzliche Informationen zur Charakterisierung des Substrates erhalten.

Das Prinzip des Respirometers beruht auf der Ermittlung des beim aeroben Umsatz von Substraten durch Bakterien verbrauchten Sauerstoffs. Das konventionelle Sapromat-System ist ein geschlossenes System, dem CO₂ entzogen und verbrauchter Sauerstoff über Elektrolyse einer Kupfersulfat-Lösung ersetzt wird. Der Stromverbrauch wird auf mol Sauerstoff umgerechnet. Es handelt sich somit um eine indirekte Messung. Durch die graphische Darstellung des Sauerstoffverbrauchs über die Versuchsdauer wird eine Sauerstoffverbrauchskurve erhalten, die Informationen über die Abbaubarkeit liefert. Zusätzlich kann durch Beobachtung des Verlaufes der Sauerstoffverbrauchskurve von Bakterien auf eine eventuelle Toxizität des Substrats geschlossen werden (Bever et al. 1995; Mudrack und Kunst 1994).

4 Experimenteller Teil

4.1 Sorbentien

4.1.1 Aktivkohle

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde gekörnte Aktivkohle (Fa. Merck, Katalognummer: 1.02514) und Pulveraktivkohle (Fa. LHG, Katalognummer: 9303) verwendet. Die beiden Aktivkohlen (Qualitätsstufe „reinst“) wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt. Für diese Aktivkohlen geben die Hersteller die in Tab. 4.1 aufgeführten Daten an (Merck 2001; LHG 2002).

Tab. 4.1: Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohle nach Angaben des Herstellers

<i>Eigenschaft</i>	<i>Gekörnte Aktivkohle</i>	<i>Pulveraktivkohle</i>
Dichte bei 20 °C in g/cm ³	ca. 2	k.A.
Korngröße in mm	ca. 1,5	0,1 bis 0,15
Spezifische Oberfläche in m ² /g	800	1200
Toxizität	Keine gefährlichen Eigenschaften	Keine gefährlichen Eigenschaften

4.1.2 Lewatit EP 63

Zum Vergleich mit der Sorptionsfähigkeit von PCL wurde das von der Fa. Bayer vertriebene synthetische Adsorberpolymer Lewatit EP 63 für β -Endosulfan getestet. Bei Lewatit EP 63 handelt es sich um ein hochporöses, nicht-ionisches Copolymerisat auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol, das keine funktionellen Oberflächengruppen besitzt. In Tab. 4.2 sind die wichtigsten Eigenschaften dieses Adsorberpolymers zusammengestellt (Sigma-Aldrich 2004).

Tab. 4.2: Eigenschaften von Lewatit EP 63 nach Herstellerangaben

Eigenschaft	Angabe
Matrix	Hochvernetztes Polystyrol
Funktionelle Gruppen	keine
Dichte bei 20 °C in g/cm ³	1,3
Verhalten	hydrophil
Korngröße in mm	0,3 - 1,0
Spezifische Oberfläche in m ² /g	1000 bis 1400

4.1.3 Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)

PCL ist ein linearer aliphatischer Polyester, der von der Fa. DOW und der Fa. Solvay im großtechnischen Maßstab in einem konventionellen Herstellungsprozess für Thermoplaste hergestellt wird. In Abb. 4.1 ist die Strukturformel des Polymers gezeigt.

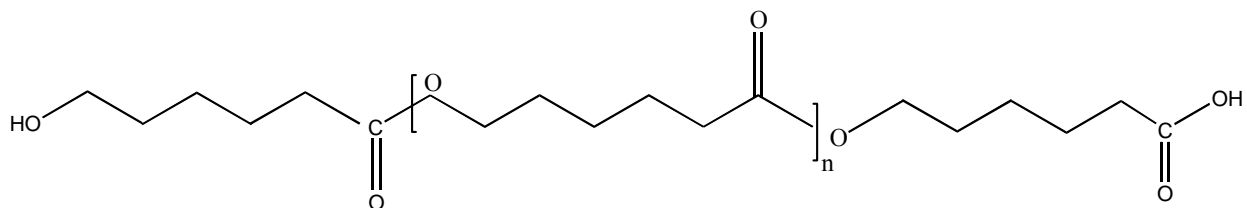


Abb. 4.1: Strukturformel des Polymers Poly(ϵ -caprolacton)

In Rahmen dieser Arbeit wurde PCL (TONE P-767, Fa. DOW) als grobes, weißes und annähernd kugelförmiges Granulat mit einem Partikeldurchmesser von ca. 4 mm eingesetzt. Tab. 4.3 gibt eine Übersicht über wichtige physikalische Eigenschaften von PCL (DOW 2001 a). Das wasserunlösliche synthetische Polymer weist einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt von etwa 60 °C auf. Dieser resultiert aus seiner linearen, chemischen Struktur in Verbindung mit einem für Kunststoffe vergleichsweise geringen Molekulargewicht. Eine Polymerkette besteht durchschnittlich aus etwa 350 Monomereinheiten (Starnecker 1999).

Tab. 4.3: Eigenschaften des eingesetzten PCL nach Herstellerangaben

<i>Eigenschaft</i>	<i>Angabe</i>
Farbe	weiß
Kornform	Kugel
Dichte bei 23 °C in g/cm ³	1,145
Glasübergangstemperatur in °C	-60
Schmelzpunkt in °C	59 – 64
Korngröße in mm	ca. 4
Wasseraufnahme in %	0,34
Relative Molekülmasse in Zahlenmittel (approx.)	32 000
Löslichkeit in Wasser	nicht löslich
Kristallinität in %	50 - 60
Spezifische Oberfläche	k.A.
Toxizität	unbedenklich

k.A.: keine Angabe

4.2 Xenobiotika

Die Pestizide und ihre Metabolite wurden von der Fa. Dr. Ehrenstorfer, das Arzneimittel von der Fa. Sigma und die Farbstoffe von der Fa. Fluka bezogen. In Tab. 4.4 sind die ausgewählten Substanzen im Einzelnen aufgeführt. Die Strukturformeln aller Substanzen sind in Anhang A1.2.1 dargestellt.

Tab. 4.4: CAS-Nummern, Reinheit und lg K_{ow}-Werte der verwendeten Substanzen

Nr	Substanz	CAS-Nr.	Reinheit in %	lg K _{ow}	Wasserlöslichkeit in mg/L
<i>Pestizide und Metabolite von Pestiziden</i>					
1	α-Endosulfan	959-98-8	99,3	3,55 ^a - 4,74 ^b	0,32 ^b
2	β-Endosulfan	33213-65-9	98,2	3,62 ^a -4,79 ^b	0,33 ^b
3	Endosulfanether	3369-52-6	99,5	3,90 ^c	k. A.
4	Endosulfansulfat	1031-07-7	99,4	3,66 ^a	0,11 ^a
5	Endosulfanlacton	3868-61-9	99,5	2,83 ^c	k. A.
6	Atrazin	1912-24-9	98,4	2,23 ^d - 3,45 ^e	30 ^b
7	Terbutylazin	5915-41-3	97,0	2,79 ^e - 4,0 ^e	25 ^b
8	Lindan	58-89-9	99,4	3,24 ^f - 5,32 ^e	6,6 ^f – 7,3 ^b
9	1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1	99,5	4,02 ^g	49 ^g
10	Diuron	330-54-1	98,8	2,45 ^e - 3,41 ^e	42 ^b
<i>Arzneimittel</i>					
11	Ofloxacin	83380-47-6	98	0,35 ^h	k.A.
<i>Farbstoffe</i>					
12	2-Nitrophenyllessigsäure	3740-52-1	97	0,06 ^c	k.A.
13	4-Nitrobenzylalkohol	619-73-8	97	1,26 ^f	2000 ^g
14	Orange II	633-96-5	k.A	2,35 ^f	50 000 ^g

k.A.: keine Angabe

(a) Chee et al. 1999; (b) Pesticide Manual 1994; (c) in dieser Arbeit bestimmt (nach der Methode EPA 1996) (d) Gustafson 1989; (e) Finizio et al. 1997; (f) Paschke et al. 1998; (g) Syracuse Research Corporation Web-Page 2004 (h) Tolls 2001

Die verwendeten Lösemittel waren analysenrein. Die Substanzen und Lösemittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Schadstoff-Stammlösungen wurden gemäß ihrer Polarität in unterschiedlichen Lösemitteln vorbereitet und im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Die Lösungen wurden dann weiter verdünnt.

4.3 Analytische Methoden

Zur Analytik der ausgewählten Substanzen wurden unterschiedliche analytische Methoden eingesetzt, die in Tab. 4.5 aufgeführt sind.

Tab. 4.5: Eingesetzte Methoden zur Bestimmung der Substanzen in wässriger Phase

<i>Xenobiotika</i>		<i>Proben- vorbereitung</i>	<i>Chromatographisches Verfahren</i>	<i>Detektion</i>
Pestizide	Endosulfan und seine Metaboliten	SPME	GC	ECD
	Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol	SPME	GC	ECD
	Triazine	SPME	GC	MS
	Diuron	-	HPLC	DAD
Farbstoffe	2-Nitrophenylelessigsäure	-	-	UV-Vis-Spektrophotometer
	4-Nitrobenzylalkohol			
	Orange-II			
Arzneimittel	Ofloxacin	-	HPLC	Fluoreszenz

Die ausgewählten Pestizide (außer Diuron) wurden mittels Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Microextraction, SPME) extrahiert und anschließend mit GC/MS oder GC/ECD detektiert. Für die Festphasen-Mikroextraktion wurden als Probegefäße Glasfläschchen (Fa. Supelco) unterschiedlichen Volumens mit Schraubverschlüssen und teflonbeschichteten Septen verwendet. Um eine Kontamination der Probegefäße durch Pestizide zu vermeiden, wurden alle Glasgefäße mit Salpetersäure und demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Glasgefäße bei 110 °C im Trockenschrank 5 h lang getrocknet. Die Fläschchen wurden vor dem Einfüllen der Probe mit Aceton gespült und getrocknet. Die Reinheit der Probegefäße wurde durch Blindextraktion (Extraktion ohne Pestizid-Zugabe) kontrolliert. Vor jeder Messreihe wurde die SPME-Faser bei einer Injektortemperatur von 250 °C ausgeheizt, um eventuelle aus der Umgebungsluft sorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur unter Rühren (750 min⁻¹) auf einem Magnetrührer (Fa. Variomag Elektronik Multipoint MP) durchgeführt. Es wurde ein

teflonummantelter Rührfisch verwendet. Die SPME-Methode wurde für Endosulfan und seine Metaboliten als Modellsubstanzen detailliert geprüft und optimiert.

Diuron und Ofloxacin wurden ohne Extraktion direkt mittels HPLC/DAD, 2-Nitrophenylessigsäure und 4-Nitrobenzylalkohol mit Hilfe eines UV-Vis-Spektrophotometers bestimmt.

4.3.1 Endosulfan und seine Metaboliten

Die Festphasen-Mikroextraktion von Endosulfan und seinen Metaboliten wurde mit einer Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS, Supelco) mit 100 µm Filmdicke durchgeführt. Vor der ersten Anwendung wurde die Faser 0,5 h bei einer Injektortemperatur von 250 °C konditioniert. 1,5 mL Probe wurden in 2-mL-Glasfläschchen vorgelegt. Alle Analysen wurden nach einer Extraktionszeit von 60 min und einer Desorptionszeit von 10 min durchgeführt.

Die Identifizierung und Quantifizierung wurde mit einem GC/ECD (Hewlett Packard) unter Verwendung einer unpolaren Kapillarsäule (DB-5.625MS, 30 m x 0.32 mm x 0,5 µm, J&W) durchgeführt. Die genauen Angaben zu den apparativen Einstellungen des GC/ECD sind in Anhang A2.1 zusammengestellt.

Der Konzentrationsbereich, in dem eine lineare Abhängigkeit zwischen Substanzkonzentration und der Peakfläche vorliegt, wurde durch Kalibrierung ermittelt. Hierzu wurden Stammlösungen in unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt.

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Extraktionseffizienz wurde durch Untersuchungen von Lösungen unterschiedlicher NaCl-Konzentration bestimmt (0,1 g/mL, 0,2 g/mL und 0,3 g/mL).

Die Versuche zur Adsorption von Endosulfan und seinen Metaboliten an der Gefäßwand wurden mit 5 mL in 7-mL-Glasfläschchen (Fa. Supelco, Katalog-Nummer: 27148, benetzte Oberfläche ca. 3 cm²) mit Karlsruher Leitungswasser durchgeführt. Die Proben, deren Ausgangskonzentration zwischen 0,19 mg/L und 0,26 mg/L variierte, wurden (i) ohne Salz-Zugabe, (ii) mit 0,1 g/mL NaCl-Zugabe und (iii) mit 0,2 g/mL NaCl-Zugabe angesetzt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur unter Rühren (750 min⁻¹) 30 min extrahiert. Nach der Extraktion wurde die wässrige Phase entfernt und die Oberfläche der Probegefäße mit 500 µL Aceton gespült. Anschließend wurde die Acetonphase mittels GC/ECD analysiert.

Zur Untersuchung des Einflusses von DOM auf die Extraktionsfähigkeit wurden Messungen in huminstoffhaltiger Matrix (Huminsäure Natriumsalz (HA), techn., Fa. Aldrich) durchgeführt. Es wurde eine Stammlösung der Aldrich-HA angesetzt. Dazu wurden 4 g der Substanz in einen 1000-mL-Messkolben gegeben und dieser mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde 30 min im Ultraschallbad behandelt, 24 h geschüttelt und anschließend 60 min bei 5000 min^{-1} zentrifugiert. Nach Filtration über einen vorgespülten Membranfilter (Celluloseacetat; $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ Porengröße) wurde die DOC-Konzentration mit einem DOC-Messgerät (Shimadzu TOC-5000) bestimmt. Die Konzentration der Aldrich-HA-Stammlösung betrug 765 mg/L DOC . Diese Lösung wurde entsprechend verdünnt.

Die Nachweisgrenzen wurden nach DIN 32645 (1993) ermittelt. Dazu wurde eine Kalibrierung mit 10 vorbereiteten Standardlösungen von Endosulfan bzw. seiner Metaboliten durchgeführt. Die Berechnung der Nachweisgrenze erfolgte nach den Formeln in Anhang A1.1.2.

4.3.2 Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol

Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol wurden mit einer Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS, Supelco) mit $100 \text{ }\mu\text{m}$ Filmdicke aus der wässrigen Phase extrahiert. Die Konditionierung der Faser erfolgte wie für Endosulfan beschrieben (Kap. 4.3.1). Für die SPME wurden 7-mL-Glasfläschchen verwendet. Das Probenvolumen betrug 4 mL . Die Extraktions- bzw. Desorptionszeit betrug jeweils 45 min bzw. 12 min .

Die Stammlösungen von Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol wurden in Aceton angesetzt. Die Proben zur Kalibrierung wurden für den Konzentrationsbereich $5 \text{ bis } 80 \text{ }\mu\text{g/L}$ vor Versuchsbeginn aus den Stammlösungen hergestellt.

Das gaschromatographische System zur Identifizierung und Quantifizierung wurde bereits in Kap. 4.3.1 beschrieben. Genauere Angaben zu den apparativen Einstellungen sind in Anhang A2.2 zu finden.

4.3.3 Triazine

Für die Festphasen-Mikroextraktion von Atrazin und Terbutylazin wurde eine Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol-Faser (PDMS/DVB-Faser) mit einer Filmdicke von

65 µm verwendet. Die Konditionierung der Faser wurde 2 h bei einer Injektortemperatur von 250 °C durchgeführt. Für die Extraktion wurden 7-mL-Glasfläschchen verwendet, die mit jeweils 5 mL Probelösung gefüllt wurden. Es wurde eine Extraktions- bzw. Desorptionszeit von 60 min bzw. 10 min gewählt. Die Desorptionstemperatur betrug 270 °C. Der Konzentrationsbereich für die Kalibrierung lag zwischen 0,5 µg/L und 5 µg/L.

Die Identifizierung und Quantifizierung wurde mit einem GC/MS (Fa. Finnigan) durchgeführt. Genauere Angaben zu den apparativen Einstellungen sind in Anhang A2.3 zusammengestellt. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte im SIM-Modus bei den Massenzahlen m/z 200 und m/z 215 für Atrazin und bei den Massenzahlen m/z 173 und m/z 214 für Terbutylazin.

4.3.4 Diuron und Ofloxacin

Diuron und Ofloxacin wurden ohne vorherige Extraktion direkt mittels HPLC bestimmt. Die Analysenapparatur (Fa. Hewlett-Packard) bestand aus einem Flüssigkeitschromatographen HP 1090, einem Dioden-Array-Detektor (DAD), einem Fluoreszenzdetektor HP 1046 sowie einem Computer HP 900 zur Auswertung der Messdaten. Als Trennsäule kamen ODS-Hypersil-Säulen zum Einsatz. Die HPLC-Bedingungen für Diuron, Isoproturon und Ofloxacin sind in Anhang A2.4 angegeben.

Die Kalibrierung erfolgte über die Messung der Retentionszeit und des Proportionalitätsfaktors für Lösungen bekannter Konzentration. Diuron- und Ofloxacin-Stammlösungen wurden mit demineralisiertem Wasser angesetzt. Der Konzentrationsbereich für die Kalibrierung variierte für Diuron von 1 mg/L bis 10 mg/L und für Ofloxacin von 20 µg/L bis 200 µg/L. Jede Analyse wurde zweimal durchgeführt.

4.3.5 2-Nitrophenylessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II

Die Bestimmung von 2-Nitrophenylessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II erfolgte mittels Absorptionmessungen im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich (UV-Vis-Absorption) in einer 1-cm-Messzelle aus Quarzglas (Fa. Hellma). Die Messungen wurden für Orange II bei $\lambda = 480$ nm, für 4-Nitrobenzylalkohol bei $\lambda = 277$ nm und für

2-Nitrophenylessigsäure bei $\lambda = 260$ nm durchgeführt. In der Referenzzelle wurde demineralisiertes Wasser eingesetzt. Die Stammlösungen wurden mit demineralisiertem Wasser hergestellt und der Konzentrationsbereich für die Kalibrierung betrug für alle drei Substanzen 0,1 mg/L bis 10 mg/L.

4.4 Sorptionsversuche

Für ausgewählte Sorptive unterschiedlicher Polarität wurden Sorptionsversuche durchgeführt. Das Sorptionsgleichgewicht an PCL wurde für β -Endosulfan, Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, Atrazin, Desethylatrazin, Terbutylazin, Diuron, Ofloxacin, 2-Nitrophenylessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II ermittelt.

Vergleichende Untersuchungen zur Sorptionskapazität an PCL, Lewatit EP 63 und Aktivkohle, in An- und Abwesenheit von DOC, wurden mit dem Modellschadstoff β -Endosulfan durchgeführt.

Die Untersuchungen des Sorptionsverhaltens wurden als Batchversuche in Steilbrustflaschen aus Glas auf einem Schüttler (IKA Labor Technik, K2250) bei 200 min^{-1} und bei Raumtemperatur durchgeführt. Da sich die Wandsorption in den Sorptionsversuchen nicht vermeiden ließ, wurde zu Beginn die Sorption an der Glasoberfläche für das entsprechende Sorptiv quantifiziert.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden alle Glasgefäße mit verdünnter Salpetersäure und demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Glasgefäße bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank 5 h getrocknet. Zur Kontrolle der Reinheit der Probegefäße wurde eine Extraktion von demineralisiertem Wasser ohne Sorptiv-Zugabe durchgeführt („Blindwert“-Extraktion).

4.4.1 Sorption an der Gefäßwand

Als Probegefäße für die Schüttelversuche wurden Steilbrustflaschen mit unterschiedlichen Volumina verwendet. Um das Ausmaß der Sorption an der Glaswand zu ermitteln, wurden unterschiedlich konzentrierte wäßrige Substanzlösungen (β -Endosulfan, Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, Atrazin, Desethylatrazin, Terbutylazin, Diuron, Ofloxacin, 2-Nitrophenylessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II) mehrere Tage bei

Raumtemperatur geschüttelt. Nach festgelegten Zeiten wurden Proben entnommen und die Restkonzentration der ausgewählten Substanzen bestimmt. Nach der Einstellung der Glaswand-Sättigung wurde für jede an der Glaswand sorbierte Substanz eine „Vorschüttelzeit“ ermittelt. Für die Untersuchungen wurden je 2 Proben vorbereitet und jede Probe wurde einmal analysiert. Als Ergebnis wurde der Mittelwert der beiden Messungen angegeben.

4.4.2 Gleichgewichtseinstellungen

Zur Ermittlung der Sorptionskapazität von PCL für Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, Atrazin, Terbuthylazin, Diuron, Ofloxacin, 2-Nitrophenylelessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II wurden jeweils 200 mL wässrige Lösung mit einer Konzentration von 1 mg/L vorbereitet. Es wurden Einfachmessung an Doppelversuchen durchgeführt. Alle Lösungen wurden mit demineralisiertem Wasser angesetzt. Nach der Vorschüttelzeit wurde eine Probe genommen, um die Ausgangskonzentration der Substanz zu bestimmen, wie in Kap. 4.3 beschrieben. Anschließend wurden 0,5 g PCL in die Lösung gegeben. Für die Farbstoffe 2-Nitrophenylelessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II wurden auch Vergleichsansätze (ohne PCL-Zugabe) untersucht. Bis zur Gleichgewichtseinstellung wurde regelmäßig eine Probe entnommen, um die Restkonzentration der Substanz in der Lösung zu bestimmen. Nach der Einstellung des Gleichgewichtszustandes wurde die Beladung (q) des Sorbens nach Gl. 2.3 berechnet.

Der Versuch für β -Endosulfan wurde wegen der geringeren Wasserlöslichkeit mit niedrigerer Ausgangskonzentration (300 $\mu\text{g/L}$) und größerem Probenvolumen (1 L) durchgeführt. Die zugegebene Masse an PCL betrug 0,5 g. Im Fall von β -Endosulfan wurde zusätzlich die maximale Beladungskapazität von PCL für dieses Sorptiv ermittelt. Es wurde zuerst eine Lösung von 130 $\mu\text{g/L}$ β -Endosulfan in demin. Wasser vorbereitet. Die Probe wurde bei Raumtemperatur auf dem Schüttler bei 200 min^{-1} geschüttelt. Nach der Vorschüttelzeit zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes an der Glaswand wurde 1 g PCL in die Lösung gegeben. Nach 24 h wurde eine Probe entnommen und die Restkonzentration von β -Endosulfan in der wässrigen Lösung (wie in Kap. 4.3.1 beschrieben) bestimmt. War die Restkonzentration von β -Endosulfan in der wässrigen Lösung kleiner als 50 $\mu\text{g/L}$, so wurde die Pestizid-Zugabe wiederholt. Um eine maximale Beladung von PCL mit β -Endosulfan zu

erzielen, wurde die β -Endosulfan-Zugabe nach bestimmten Zeitintervallen wiederholt. Der Versuch dauerte insgesamt 23 Tage.

4.4.3 Messung von Sorptiv-Gradienten im PCL-Granulat

Die räumliche Verteilung der Sorptive im PCL-Granulat wurde mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion und GC/ECD untersucht. Das PCL-Granulat musste dazu in periphere und zentrale Bereiche unterteilt werden.

In 7 Ansätzen wurden jeweils 2,5 g/L PCL in demineralisiertem Wasser vorgelegt. Durch Zusatz eines Pestizidgemisches aus α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfanether wurde für jede der drei Komponenten eine Konzentration zwischen 290 $\mu\text{g/L}$ und 330 $\mu\text{g/L}$ eingestellt. Nach unterschiedlichen Schüttelzeiten wurde PCL aus der Lösung entfernt und im Trockenschrank bei 25 °C für 30 min getrocknet. Zur Ermittlung der Sorptivverteilung im PCL-Granulat wurden insgesamt sechs Schnitte (Außenbereich) mit einer Rasierklinge ausgeführt. Es wurde so geschnitten, dass ein zentraler würfelförmiger Bereich (Innenbereich) übrig blieb. Dieses zentrale Teilstück hatte ca. $\frac{1}{4}$ der Ausgangsmasse. Die Ermittlung des Sorptivgehalts in den PCL-Stücken wurde getrennt nach Innenbereich- und Außenbereich-Stücken mittels Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektor und GC/ECD durchgeführt. Die Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion wurde zur Abtrennung und die GC/ECD zur Schadstoff-Quantifizierung eingesetzt.

Das mit β -Endosulfan beladene PCL wurde in Aceton gelöst. Es wurden 200 μL Lösung in die Gelchromatographiesäule eingespritzt. Die Versuchsanlage bestand aus (a) einer Gelchromatographiesäule (Fa. PSS, Gral 30) mit einem Innendurchmesser von 0,8 cm und einer Länge von ca. 30 cm, (b) einer HPLC-Pumpe (Fa. Merck), (c) einem UV-Detektor (Fa. Merck) und (d) einem Probeninjektor (Fa. Supelco) (Abb. 4.2). Zuerst wurde das Elutionsvolumen von PCL mit Hilfe eines UV-Vis-Detektors bestimmt. Nachfolgende Fraktionen wurden gesammelt, unter N_2 getrocknet und in 500 μL Aceton aufgenommen. Endosulfan und seine Metaboliten wurden anschließend mittels GC/ECD detektiert (Kap. 4.3.1). Die Kalibrierung des Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektor-Systems wurde mit unterschiedlich konzentrierten α -Endosulfan-, β -Endosulfan- und Endosulfanether-Standardlösungen (zwischen 0,5 mg/L und 3 mg/L) durchgeführt.

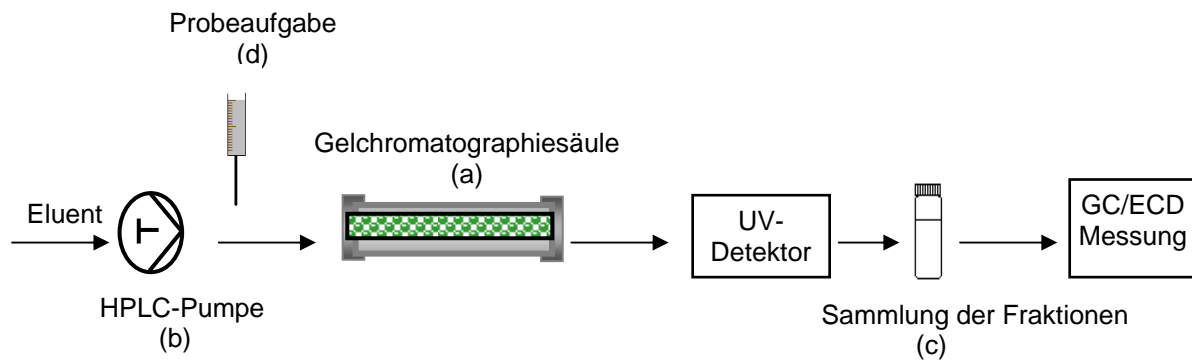


Abb. 4.2: Anordnung zur gelpermeationschromatographischen Trennung einer PCL/Schadstoff-Lösung

Als Ergebnis wurde die quantitative Verteilung der Sorptive in Außen- und Innen-Bereichen des PCL nach verschiedenen Versuchszeiten ermittelt. Die längste Versuchsdauer betrug 32 Tage. Es wurde zwei Parallelansätze durchgeführt.

4.4.4 Sorption von DOM an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL

Zur Untersuchung der Sorption von Huminstoffen an Aktivkohle (gekörnte), Lewatit EP 63 und PCL wurden 200 mL Huminsäure-Natriumsalz-Lösung (Fa. Aldrich) mit 0,5 g PCL bzw. 0,05 g gekörnte Aktivkohle oder Lewatit EP 63 versetzt. Die DOC-Konzentration der Proben betrug zwischen 10,4 mg/L und 13,4 mg/L. Zusätzlich wurden Blindproben von demineralisiertem Wasser mit Polymer bzw. gekörnte Aktivkohle ohne Huminstoff-Zugabe untersucht. Die Proben wurden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach festgelegten Zeiten wurde die DOC-Restkonzentration mittels des Analysegeräts Shimadzu TOC-5000 (Kap. 4.6.1) bestimmt.

4.4.5 Sorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Sorptionsisothermen von β -Endosulfan an Aktivkohle (Pulveraktivkohle sowie gekörnte Aktivkohle), Lewatit EP 63 und PCL in An- und Abwesenheit von DOC wurde mit einem konstanten L/m (Lösemittel/Masse Sorbent)-Verhältnis und unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen gearbeitet.

Dabei wurden unterschiedliche Sorptivkonzentrationen (170 $\mu\text{g/L}$ bis 330 $\mu\text{g/L}$) in einem festgelegten Volumen (1 L) eingestellt. Die Proben wurden auf einem Schüttler bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach einer Vorschüttelzeit von 24 h wurde eine Probe entnommen, um die Ausgangskonzentration zu bestimmen. Danach wurde eine konstante Sorbensmasse (0,5 g PCL, 5 mg gekörnte Aktivkohle bzw. Lewatit 63, 1 mg Pulveraktivkohle) zu der Lösung gegeben. Für die Versuche, die in Anwesenheit von DOC durchgeführt wurden, betrug die DOC-Konzentration der Lösung 5 mg/L. Nach der Einstellung des Gleichgewichtszustandes wurde eine Probe entnommen. Die analytische Bestimmung von β -Endosulfan wurde mittels SPME/GC/ECD (Kap. 4.3.1) durchgeführt. Die Gleichgewichtskonzentration und die Beladung (q) des Sorbens wurden anhand der Gl. 2.3 bestimmt. Die mathematische Anpassung erfolgte mit der empirischen Potenzfunktion nach Freundlich.

4.5 Charakterisierungsmethoden

4.5.1 Porosimetrie

Für die Ermittlung des Porenradius und der Porenradienverteilung des untersuchten PCL-Materials wurden Quecksilber-Porosimetrie-Messungen mit einem Gerät der Fa. Micromeritics Instruments Corporation (Autopore III Analyzer) am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe durchgeführt. Für die Quecksilber-Porosimetrie-Messungen wurde jeweils 0,5 g PCL in einen Probenbehälter eingebracht. Dieser Probenbehälter wurde mit Quecksilber gefüllt und evakuiert. Als Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und PCL-Oberfläche wurde ein Durchschnittswert von 130° angenommen. Während der Messung wurde der Druck stufenweise erhöht. Am Ende der Messung war die Probe in der Messapparatur einem Druck von bis zu 414 MPa (60 000 psi)

ausgesetzt. Die Auswertung erfolgte automatisch vom Messgerät. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Basisinformationen der Quecksilber- porosimetrie sind Druck- und zugehörige Intrusionsvolumentabellen. Durch Anwendung der Washburn-Gleichung (Gl. 3.1) können diese Rohdaten in einen Porendurchmesser konvertiert werden. Im Rahmen der Arbeit wurden die Messergebnisse als kumulatives Volumen dargestellt.

4.5.2 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie) wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt.

4.5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Proben wurden zuerst mit Leitsilber auf den Probenhalter gebracht und 1 h unter Hochvakuum getrocknet. Danach wurden die Proben 3 min mit Silber besputtert. Die REM-Messungen wurden mit einem Digital Scanning Microscope, DGS 960 (Fa. Zeiss), mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV bei unterschiedlichen Vergrößerungen durchgeführt.

4.5.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Fa. Zeiss (EM-912 Ω) mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV bei unterschiedlicher Vergrößerung durchgeführt.

Für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben einer speziellen Präparation unterzogen. Die Probenvorbereitung wurde im Botanischen Institut I der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Probenvorbereitung

(i) *PCL-Proben*: Sowohl mit β -Endosulfan beladenes PCL-Granulat als auch nicht mit Schadstoffen beladenes PCL-Granulat wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen charakterisiert.

Das zu untersuchende PCL-Granulat wurde vor der TEM-Messung in LR-White (London Resin-White, Medium, Fa. Agar Scientific) eingebettet, um geeignete, ultradünne PCL-Schnitte (90 nm bis 150 nm) mit einem Diamantmesser herzustellen. Da LR-White sehr schlecht in das PCL-Granulat eindringt, wurden die Proben zunächst in kleine Stücke (ca. 2 mm³ bis 5 mm³) geschnitten. Im Einbettungsmittel wurden die Proben dann vier Tage inkubiert. Anschließend erfolgte die Aushärtung des Einbettungsmittels durch Polymerisation unter Ausschluss von Luftsauerstoff unter einer UV-Lampe bei 10 °C. Die Polymerisationsdauer betrug zwei Tage. Danach wurden die ausgehärteten PCL-Stücke mit einem Diamantmesser (Fa. Diatome, Schweiz) am Mikrotome (Ultracut R, Leica, Bensheim, Deutschland) geschnitten. Die Schnitte wurden mit Hilfe einer Marderborste auf das TEM-Gitter (100 mesh, Cu-Netzchen, Formvar/Kohle-Film beschichtet, Fa. Plano) gebracht.

(ii) *Bakterien-Proben:* Mit Biofilm beladenes PCL (1 g) aus dem Denitrifikationsreaktor (Boley et al. 2003) wurde in 250 mL demineralisiertes Wasser gegeben. Die Proben wurden mit Nährsalzen und 2,5 mL Bakterienmischkultur, die an PCL adaptiert waren, versetzt und verschlossen (Mergaert et al. 2001). Die Zusammensetzung der Nährsalze ist in Anhang A2.10 angegeben. Der Versuch wurde in 500-mL-Respirometer-Flaschen bei konstanter Temperatur (20 °C) durchgeführt. Die Inkubationsdauer betrug 28 Tage. Die Bakterienkultur wurde bei Raumtemperatur mit 5000 min⁻¹ (Fa. Hermle Tischzentrifuge, Z583K, Rotor 220.80.V02) 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und das Pellet (Rückstand) mit den darin enthaltenen Bakterien weiterverwendet. Zur besseren Fixierung der Bakterienmischkultur wurde das Pellet zunächst in 0,7-%-ige Agar-Lösung (Agar-Agar Fa. Merck) gegeben. Nach dem Erkalten wurden kleine Stücke (ca. 6 mm³ bis 12 mm³) geschnitten und diese fixiert. Die primäre Fixierung der Bakterien erfolgte bei Raumtemperatur mit 2,5 % Glutaraldehyd (Fa. Merck) in 0,1 mol/L Cacodylatpuffer (Fa. Roth) bei einem pH-Wert von 7,4. Die Inkubationsdauer betrug 2 h. Danach wurde die Probe mit 0,1 mol/L Cacodylatpuffer 3-mal gewaschen. Beim letzten Waschgang wurden die Proben in einem Eisbad auf ca. 4 °C abgekühlt. Alle weiteren Schritte erfolgten auch bei 4 °C. Die Sekundärfixierung wurde mit einem Ansatz nach Palade (1952) (mit OsO₄, Fa. Merck) durchgeführt und dauerte 1,5 h. Danach wurde die Probe gründlich mit demineralisiertem Wasser ausgewaschen. Es erfolgt eine Entwässerung mit unvergälltem Ethanol. Die Ethanolkonzentration wurde dabei schrittweise erhöht (zweimal 70 %, 90 %, 95 % und

zweimal 100 %). Als Vorbereitung für die Einbettung in ein Harz nach *Spurr (1969)* erfolgte zunächst eine Inkubation in 1,2-Epoxypropan (Fa. Roth) bei Raumtemperatur. Dann wurden die Proben über vier Tage in reines Harz überführt. Die Zusammensetzung des Harzes ist in Anhang A2.9 angegeben. Nach einer weiteren Infiltration von 24 h in reinem Harz wurden die Proben in kleine Silikonkautschuk-Formen gegeben und in einem Trockenschrank bei 70 °C über 3 Tage polymerisiert. Danach wurden die Harzstücke mit einem Diamantmesser am Mikrotome geschnitten und auf das TEM-Gitter gegeben.

4.5.2.3 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)

Diese Methode erlaubt die chemisch-molekulare Analyse von kleinsten Präparaten. Dazu wurden PCL-Proben vorbereitet, die zum einen mit β -Endosulfan beladen, zum anderen schadstofffrei waren. Zum Vergleich wurde zusätzlich β -Endosulfan untersucht. Die Proben wurden wie in Kap. 4.5.2.2 beschrieben vorbereitet und mit dem Diamantmesser am Mikrotom geschnitten. Für den β -Endosulfan-Standard wurde zuerst eine gesättigte β -Endosulfan-Suspension in demineralisiertem Wasser vorbereitet. Die Suspension wurde anschließend mit einem Ultraschallsprüher (Fa. Siemens) auf das Gitter (100 mesh, Cu-Netzchen, Formvar/Kohle-Film beschichtet, Fa. Plano) aufgebracht.

Die Spektren wurden am Spektroskop EM-912 Ω der Fa. Zeiss aufgenommen. Die Proben wurden mit einem fokussierten Elektronen-Strahl von ca. 10 nm bis 20 nm Durchmesser beschossen. Die unelastische Streuung des Primärelektronenstrahls an den Elektronen der Probeatome verursacht einen Energieverlust der Primärelektronen. Daher stellt das EELS-Spektrum eine Energieverteilung der die Probe passierenden Elektronen dar.

4.5.3 Analytische Ultrazentrifugation

Mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifugation wurde die Bildung von β -Endosulfan-Kristallen in einer gesättigten und einer nicht gesättigten β -Endosulfan-Lösung untersucht. Dazu wurde in zwei Versuchsansätzen in demineralisiertem Wasser mit Stammlösung in Aceton eine rechnerische β -Endosulfan-Konzentration von 250 $\mu\text{g/L}$ bzw. 1000 $\mu\text{g/L}$ eingestellt. 25 mL dieser Ansätze wurden in Zentrifugengefäße überführt. Die Ultrazentrifugation wurde bei 4 °C mit einer Geschwindigkeit von 45 000 min^{-1} in dem

Modell SORVALL® ULTRA PRO® 80 Superspeed Centrifuge (Kendro Laboratory Products, Newton, Connecticut) am Institut für Technische Chemie (Forschungszentrum Karlsruhe, FZK) durchgeführt. Genaue Angaben zu den apparativen Einstellungen finden sich in Anhang A2.5. Nach 24-stündiger Ultrazentrifugation wurde der wässrige Überstand vorsichtig mit einer Eppendorf-Pipette abgesaugt. Der Rückstand wurde in 0,5 mL ultrareinem Wasser aufgenommen und resuspendiert.

Die so gewonnenen Fraktionen wurden mittels TEM untersucht (Kap. 4.5.2.2). Dazu wurde die Suspension mit den β -Endosulfan-Kristallen mit Hilfe eines Ultraschallsprühers (Fa. Siemens) auf das TEM-Gitter aufgebracht.

4.5.4 Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)

Zur Untersuchung der Partikelgrößen von β -Endosulfan in einer gesättigten und einer nicht gesättigten β -Endosulfan-Lösung wurden in ultrareinem Wasser zwei β -Endosulfan-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration von 250 $\mu\text{g/L}$ bzw. 1000 $\mu\text{g/L}$ angesetzt. Die Lösungen wurden durch Zugabe von in Aceton vorbereiteter β -Endosulfan Stamm-Lösung hergestellt. Die Messungen wurden am Institut für Technische Chemie (Forschungszentrum Karlsruhe, FZK) durchgeführt. Genauere Angaben zu den apparativen Einstellungen sind in Anhang A2.6 angegeben.

Zur Kalibrierung der LIBD wurden unterschiedliche, verdünnte Polystyrol-Standardkolloiddispersionen (Fa. PSS) mit Partikeldurchmessern von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ m bis ca. $1 \cdot 10^{-6}$ m verwendet. Die Polystyrol-Partikel wurden in ultrapurem Wasser in der gewünschten Konzentration dispergiert und in Quarzglas-Küvetten gemessen. Alle Experimente wurden unter normalem atmosphärischen Druck und bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.6 Bestimmung der Freisetzungserzeugnisse aus PCL

Die Freisetzung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) aus PCL wurde zunächst mit dem TOC-Analysegerät TOC-5000 der Fa. Shimadzu quantifiziert. Danach wurden die Freisetzungserzeugnisse mittels Größenausschlusschromatographie und Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC/MS) identifiziert. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, und die Proben wurden nicht sterilisiert.

4.6.1 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Die Quantifizierung der DOC-Freisetzung aus PCL erfolgte mittels eines TOC-Messgerätes der Fa. Shimadzu (Typ 5000). Dazu wurden Batch-Versuche durchgeführt. Es wurden insgesamt 16 Proben von jeweils 200 mL mit einem PCL/Lösungs-Verhältnis von 80 g/L eingesetzt. Es wurde jede Woche eine Probe entnommen, um die DOC-Konzentration in der Lösung zu bestimmen. Der Versuch dauerte 126 d. Der Versuch wurde mit zwei Parallel-Ansätzen durchgeführt. Die Proben wurden nicht sterilisiert.

Das TOC-Messgerät wurde mit frisch hergestellten Kaliumhydrogenphthalatlösungen kalibriert. Die Proben wurden vor der Messung mit Salzsäure ($c=2$ mol/L) angesäuert. Der anorganische Kohlenstoff wurde als Kohlenstoffdioxid mit Stickstoff ausgetrieben. Die Messung erfolgte durch thermisch-katalytische Oxidation und IR-spektroskopische Detektion des gebildeten Kohlenstoffdioxids. Der auf diese Weise gemessene, organische Kohlenstoff (NPOC = non-purgeable organic carbon – durch Ansäuerung und Begasung nicht freisetzbar) entspricht bei 0,45- μm -filtrierten Proben, die einen geringen Gehalt an flüchtigen Substanzen aufweisen, dem DOC.

4.6.2 Größenausschlusschromatographie

Die Charakterisierung der organischen-Freisetzungserzeugnisse aus PCL wurde mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie durchgeführt. Es wurden hauptsächlich drei Probenarten (ohne Sterilisation) gemessen:

(i) *PCL-Suspension*: Es wurden drei Proben von jeweils 20 g PCL in 1 L demineralisiertem Wasser hergestellt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Schüttelzeit der Proben betrug 1, 2 bzw. 3 Tage. Danach wurde das PCL entfernt. An der wässrigen Lösung wurden Größenausschlusschromatographie-Messungen durchgeführt.

(ii) *Vergleichssubstanzen*: Als Vergleichssubstanzen (Standard) wurden ϵ -Caprolacton (6C-Lacton), das Monomer von PCL, und 6-Hydroxycapronsäure untersucht. ϵ -Caprolacton wurde von der Fa. Fluka bezogen. In Tab. 4.6 sind einige Eigenschaften von ϵ -Caprolacton aufgeführt. Es wurde eine ϵ -Caprolacton-Stammlösung angesetzt. Dazu wurde 0,035 g Substanz in einen 100-mL-Messkolben gegeben und mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Die Stammlösung wurde danach mit demineralisiertem Wasser auf 1/20 verdünnt. 6-

Hydroxycapronsäure wurde aus ϵ -Caprolacton durch basische Hydrolyse hergestellt (Abb. 4.3). Dazu wurde 0,11 g ϵ -Caprolacton in einem 100-mL-Erlenmeyerkolben mit 20 mL 0,1-molarer NaOH versetzt und unter Rückfluss 1 h bei 60 bis 70 °C gekocht. Danach wurde das Gemisch mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt und mit 0,1-molarer Salzsäure ein pH-Wert von etwa 7 eingestellt. Die Konzentration der 6-Hydroxycapronsäure betrug 1,1 g/L. Die Lösung wurde danach mit demineralisiertem Wasser auf 1/25 verdünnt.

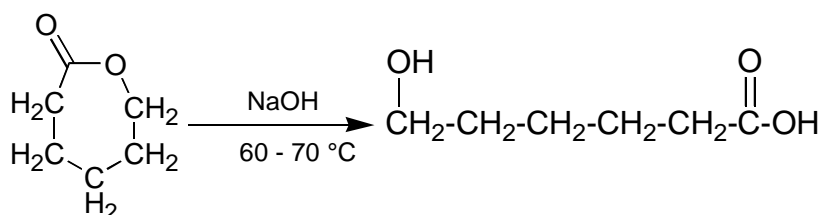


Abb. 4.3: Reaktionsgleichung der alkalischen Hydrolyse von ϵ -Caprolacton

(iii) *Andere Lactone:* Um das chromatographische Verhalten der ϵ -Caprolacton-Lösung mit anderen Lacton-Lösungen zu vergleichen, wurden 4C- und 5C-Lactone und ihre Hydroxysäuren mit der gleichen Messmethode untersucht. Zu diesem Zweck wurden γ -Butyrolacton (4C-Lacton), 4-Hydroxybuttersäure, δ -Valerolacton (5C-Lacton) und Hydroxyvaleriansäure ausgewählt. γ -Butyrolacton, 4-Hydroxybuttersäure und δ -Valerolacton wurden bei der Fa. Fluka bezogen. Hydroxyvaleriansäure wurde, wie oben (ii) für 6-Hydroxycapronsäure beschrieben, hergestellt. Nach der Herstellung betrug die Konzentration der Hydroxyvaleriansäure 0,45 g/L. Die Lösung wurde auf 1/25 verdünnt. Die Strukturformeln der ausgewählten Lactone und ihrer Hydroxysäuren sind in Anhang A2.1.3 dargestellt.

Tab. 4.6: Reinheit, Dichte, CAS-Nummern und Konzentrationen der untersuchten Lactone und Hydroxysäuren

	ϵ -Caprolacton	γ -Butyrolacton	4-Hydroxybuttersäure	δ -Valerolacton
Reinheit	≥ 99 %	≥ 99 %	≥ 98 %	90 %
Dichte bei 20°C in g/mL	1,076	1,129	k. A.	1,079
CAS-Nr.	502-44-3	96-48-0	502-85-2	542-28-9
Konzentration der Stammlösung in g/L	0,35	0,46	0,58	0,15
Verdünnung für die DOC-Messung	1/20	1/25	1/25	1/10

k.A.: keine Angabe

Eine Größenausschlusschromatographie der oben beschriebenen Proben wurde mittels eines HPLC-Systems mit einer TSK HW 40S Gelsäule ($l=25$ cm; $\varnothing=2$ cm; Eluent: $\rho(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=1,5$ g/L und $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4)=2,5$ g/L, $\text{pH}=6,6$; Fluss 1 mL/min; Injektionsvolumen: $V_{\text{inj}}=2$ mL) sowie UV- und DOC-Detektion durchgeführt. Den Proben wurde vor der Messung eine konzentrierte Phosphat-Pufferlösung zugegeben, so dass die resultierende Phosphatkonzentration der Konzentration des Eluenten entsprach. Die Säulenfüllung bestand aus einem hydrophilen Copolymerisat von Ethylenglykol und Methacrylsäureester.

Als DOC-Detektor diente ein axialsymmetrischer Dünnschichtreaktor mit einem rotierenden inneren Zylinder und einer Niederdruck-Quecksilberlampe in der Mitte. In der Probe enthaltenes Carbonat wurde durch kontinuierliche Ansäuerung im oberen Teil des Reaktors als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Im unteren Teil des Reaktors wurden die gelösten organischen Verbindungen durch die UV-Strahlung zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Das bei beiden Vorgängen entweichende Kohlenstoffdioxid wurde getrennt mittels IR-Spektroskopie quantifiziert.

4.6.3 Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC/MS)

Die Identifizierung der Freisetzungserzeugnisse aus PCL erfolgte mit Hilfe der LC/MS. Es wurden LC/MS-Daten der in Kap. 4.6.1 beschriebenen PCL-Suspensa aufgenommen und ausgewertet. Als Vergleichssubstanzen bei der Auswertung dienten ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure. Die Standardlösungen wurden in demineralisiertem Wasser angesetzt. Die Konzentration von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure für die Kalibrierung betrug zwischen 0,25 mg/L und 7 mg/L.

Für die Messungen wurde ein HPLC System-HP 1100 Series (Fa. Agilent Waldbronn) verwendet. Es besteht aus einem Vakuumentgaser, einer binären Pumpe, einem automatischen Probengeber und einem Säulenofen, der über eine Elektrospray-Ionenquelle (TurboIonsprayTM PE Sciex) an ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer API 3000 (Applied Biosystems Sciex, Canada) gekoppelt wurde. Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer XTerraTM MS C18-Säule bei einem Fluss von 0,3 mL/min und einer Temperatur von 35 °C \pm 2 °C. Der Eluent war zusammengesetzt aus 0,1 % Essigsäure in einem Gemisch von 60 % Wasser und 40 % Acetonitril. Das Injektionsvolumen betrug 20 μ L. Die Betriebsparameter des Massenspektrometers sind in Anhang A2.7 angegeben.

4.7 Toxizitätstests

4.7.1 Leuchtbakterienhemmtest

Die Toxizität von PCL als auch von seinen Freisetzungserzeugnissen wurde mit Hilfe des Leuchtbakterienhemmtests untersucht. Zu diesem Zweck wurden PCL-Suspensa und eine ϵ -Caprolacton-Lösung vorbereitet.

(i) *PCL-Suspensa*: In zwei Ansätzen mit PCL/Flüssigkeits-Verhältnissen von 40 g/L bzw. 80 g/L wurde PCL in demineralisiertem Wasser aufgeschwemmt. Die Proben wurden jeweils 7 Tage und 14 Tage lang geschüttelt. Danach wurde der wässrige Überstand für die Toxizitätsuntersuchungen verwendet. Zusätzlich wurden die ϵ -Caprolacton- und 6-Hydroxycapronsäure-Konzentrationen in den Proben mittels LC/MS (Kap. 4.6.3) bestimmt.

(ii) *ε-Caprolacton*: Es wurden 100 mg *ε*-Caprolacton in einem Liter demineralisiertem Wasser gelöst.

Der Leuchtbakterienhemmtest wurde nach DIN 38412 L34/341 durchgeführt. Als Testorganismen dienten marine Bakterien der Art *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, Dr. Lange). Die Hemmung der Biolumineszenz der Bakterien war der Messparameter und wurde mit einem Luminometer erfasst. (Fa. Berthold, Lumat LB 9501).

Vor der Messung musste der pH-Wert der Proben ermittelt und gegebenenfalls korrigiert werden (Der Toleranzbereich des pH-Werts lag bei $7,0 \pm 0,2$). Außerdem wurde NaCl zugegeben, da ein Salzgehalt von 2 % notwendig ist. Es wurde jede Probe in einer Verdünnungsreihe in zwei parallelen Ansätzen gemessen. Zur Beurteilung der Toxizität wurde die prozentuale Hemmwirkung der einzelnen Verdünnungsstufen nach einer Inkubationszeit von 30 min (% H₃₀-Werte) ausgewertet und der Wert EC₅₀ berechnet.

4.7.2 Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Aus dem Verlauf der Sauerstoffverbrauchskurve von Bakterien kann auf eine eventuelle Hemmwirkung des Substrats geschlossen werden. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe eines Respirometers Sauerstoffverbrauchsmessungen an einem Ansatz mit *ε*-Caprolacton durchgeführt. Es wurde ein Gerät (Fa. Voith) mit 12 Stellplätzen verwendet. Jeder Stellplatz ist mit einer automatischen Auswerteeinheit verbunden. Die Meßimpulse wurden über ein produktspezifisches Software-Paket ausgewertet.

Es wurden jeweils 250 mL *ε*-Caprolacton-Lösung der Konzentrationen 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L in demineralisiertem Wasser angesetzt. Die Proben wurden mit Nährsalzen versetzt und gasdicht verschlossen. Die Zusammensetzung der Nährsalze ist im Anhang A2.10 angegeben. Als Inokulum für die Respirometer-Tests wurden 0,25 mL Bakterienmischkultur, die an PCL adaptiert war, verwendet (Mergaert et al. 2001). Als Kontrollproben dienten Versuchsansätze ohne *ε*-Caprolacton. Zu jeder Konzentration wurden zwei parallele Versuche durchgeführt. Der O₂-Verbrauch wurde über einen Zeitraum von 28 Tagen aufgezeichnet. Die Versuche wurden bei 20 °C durchgeführt.

4.8 Bestimmung der Bioeliminierbarkeit

Zur Untersuchung der Bioeliminierbarkeit der Freisetzungserzeugnisse aus PCL unter aeroben Bedingungen wurden ϵ -Caprolacton-Lösungen vorbereitet. Zum Vergleich wurden die Versuche auch mit einem biologisch leicht abbaubaren Substrat (Natriumacetat der Fa. Merck) durchgeführt. Die Konzentration der Natriumacetat-Lösung betrug 100 mg/L. Die Lösung wurde in demineralisiertem Wasser angesetzt. Die ϵ -Caprolacton-Lösung und die Natriumacetat-Lösungen wurden mit Nährsalzmedium und Inokulum versetzt und 28 Tage im Respirometer in geschlossenen Reaktoren inkubiert. Die Versuchsdurchführung ist in Kap. 4.7.2 beschrieben.

Nach Ende des Versuches wurde der DOC-Gehalt der Proben mit dem Gerät Shimadzu TOC-5000 (Kap. 4.6.1) bestimmt, und es wurden LC/DOC-Messungen (Kap. 4.6.2) durchgeführt. Weiterhin wurden die ϵ -Caprolacton-Proben auch mit LC/MS (Kap. 4.6.3) untersucht.

4.9 Bestimmung des β -Endosulfan-Abbaus im PCL-Granulat

Zur Klärung der Frage, ob an PCL sorbierte Sorptive durch Mikroorganismen weiter abgebaut werden können, wurde ein Abbaueversuch durchgeführt.

(i) *β -Endosulfan-Beladung von PCL:* Die Proben-Vorbereitung wurde bereits im Kap. 4.5.2.2 beschrieben. Zur Beladung wurde 1 g PCL mehrmals mit β -Endosulfan beladen. Am Ende des Versuches wurde das PCL aus der wässrigen Lösung entfernt.

(ii) *Inkubation der PCL-Granulate:* Der Versuch wurde mit PCL, das mit β -Endosulfan beladen war, in Respirometerflaschen durchgeführt. Es wurde je 1 g des mit β -Endosulfan beladenen PCL in 250 mL demineralisiertem Wasser gegeben. Die Lösung wurde mit Nährsalzen und Inokulum versetzt. Als Vergleichsprobe wurde ein Ansatz mit 1 g β -Endosulfan-freiem PCL in 250 mL demin. Wasser vorbereitet. Zusätzlich wurde eine Probe nur mit Inokulum als Kontrollprobe untersucht. Es wurden Doppel-Bestimmungen durchgeführt. Die Versuchsdurchführung ist in Kap. 4.7.2 beschrieben. Die Proben wurden 26 Tage inkubiert.

(iii) Quantifizierung von β -Endosulfan und seiner Abbauprodukte im Medium und in PCL:
Am Ende der Inkubationszeit (26 Tage) wurde das Medium (wässrige Phase) mittels SPME-GC/ECD (Kap. 4.3.1) untersucht. β -Endosulfan und seine Metaboliten im PCL (Granulat) wurden mittels eines kombinierten Verfahrens aus Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion und GC/ECD (Kap. 4.4.3) untersucht. Aus den Ergebnissen wurde eine Massenbilanz von β -Endosulfan vor und nach dem Bioabbau erstellt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Analytik der untersuchten Stoffe

In der vorliegenden Arbeit wurde in Konzentrations-Bereichen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich gearbeitet, was sehr empfindliche Analysemethoden notwendig machte. Aus diesem Grunde lag ein Schwerpunkt der Arbeit auf der Entwicklung oder Überprüfung der jeweiligen Analysemethoden sowie in der Bestimmung der Qualität der Messwerte.

In der vorliegenden Arbeit wurden Schadstoffe mit unterschiedlicher $\lg K_{ow}$, untersucht, die unterschiedliche Analysemethoden erfordern.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Endosulfan und seinen Metaboliten (Endosulfansulfat, Endosulfanether und Endosulfanlacton), die aufgrund ihrer Persistenz und ihres toxischen Potentials ausgewählt wurden. In der Literatur liegen keine Veröffentlichungen über die analytische Bestimmung der Metaboliten des Endosulfans vor. Deshalb wurden für Endosulfan und seine Metaboliten neue Analysemethoden entwickelt (Kap. 5.1.1).

Für die anderen untersuchten Analyten wurden Analysemethoden aus der Literatur nach eigener Überprüfung und Optimierung eingesetzt. In der Tab. 5. 1 sind die jeweiligen Literaturstellen für die untersuchten Analyten und die in dieser Arbeit ermittelten Nachweisgrenzen nach der Methodenoptimierung aufgeführt.

Tab. 5.1: Referenzen zur Analytik und in dieser Arbeit ermittelte Nachweisgrenzen für die untersuchten Substanzen

Analyt	Referenz	Nachweisgrenze
Lindan	Young et al. 1996 Magdic und Pawliszyn 1996	5 µg/L
1,2,4-Trichlorbenzol	Young et al. 1996 Magdic und Pawliszyn 1996	20 µg/L
Triazine	Boyd-Boland und Pawliszyn 1995 Boyd-Boland et al. 1996 Hu et al. 2001	zwischen 0,5 µg/L und 2 µg/L
Diuron	Jimenez et al. 1997 Mills 1998	0,5 mg/L
Ofloxacin	Golet et al. 2001	20 µg/L
Farbstoffe	Okafor et al. 1999	0,1 mg/L

5.1.1 Bestimmung von Endosulfan

5.1.1.1 Festphasenanreicherung

α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfansulfat haben sehr geringe Wasserlöslichkeiten und relativ große Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) (Tab. 4.4). Valor et al. (2001) haben die Extraktionskoeffizienten von α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfansulfat bei Verwendung unterschiedlicher SPME-Fasern ermittelt. Die höchsten Extraktionskoeffizienten wurden mittels PDMS-Faser erhalten. Um alle untersuchten Analyten mit einer Faser gleichzeitig zu extrahieren, wurde die Extraktion mit einer PDMS-Faser durchgeführt. PDMS-Faser ist ein unpolares Fasermaterial, welche auch polare Analyten extrahieren kann.

Der erste Schritt bei der SPME-Methodenentwicklung war die Optimierung von Desorptionszeit und -temperatur für die vollständige Desorption von der Faser im Injektor. Dazu wurden Desorptionszeiten zwischen 3 min und 10 min und Desorptionstemperaturen zwischen 170 °C und 230 °C geprüft. Bei der niedrigsten Desorptionstemperatur (170 °C) wurde eine unvollständige Desorption für β -Endosulfan (15,3 % Carryover Einfluss) und Endosulfansulfat (9,2 % Carryover Einfluss) festgestellt wie auch Chee et al. (1999)

berichten. Eine vollständige Desorption der untersuchten Analyten konnte bei einer Injektortemperatur von 220 °C und einer Desorptionszeit von 10 min erzielt werden.

5.1.1.2 Gaschromatographische Trennung

Abb. 5.1 zeigt die Trennung von α -Endosulfan, β -Endosulfan, Endosulfanether, Endosulfanlacton und Endosulfansulfat mittels GC/ECD. Die Konzentrationen der Analyten in der Standard-Lösung in Aceton betragen zwischen 1 mg/L und 3 mg/L. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist, wurde unter den optimierten Bedingungen eine vollständige Trennung der untersuchten Analyten erreicht.

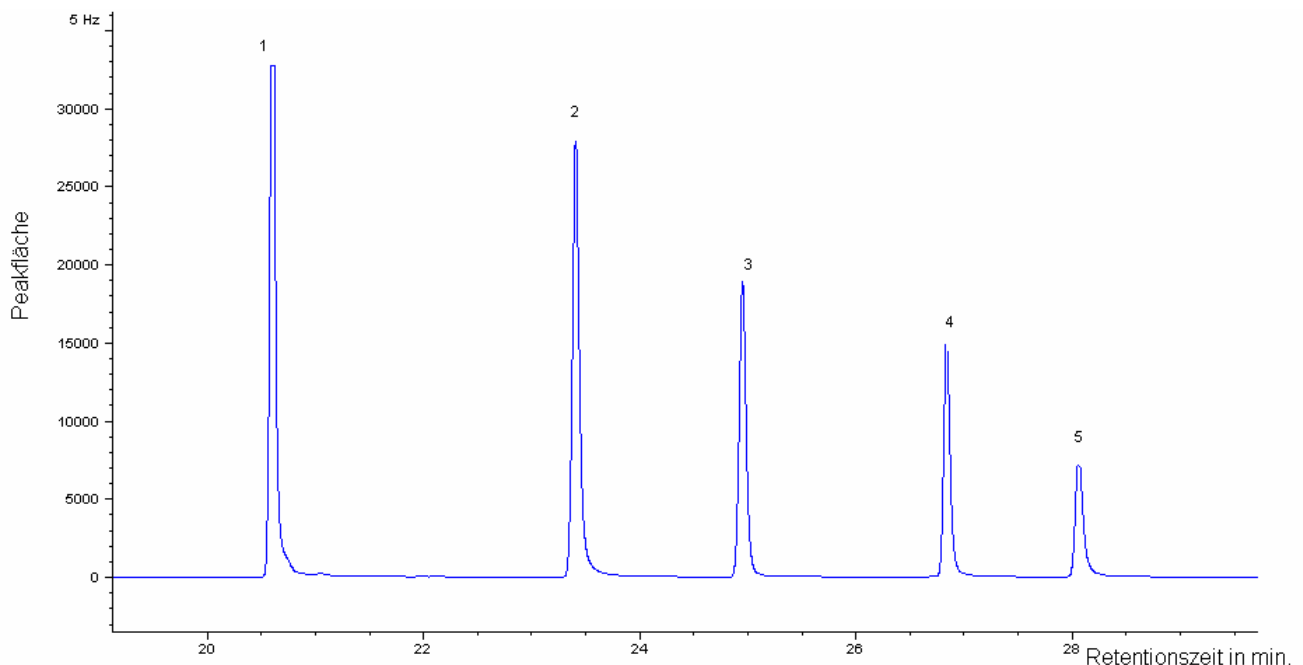


Abb. 5.1: Trennung der Pestizide mittels GC/ECD. Peakzuordnung: (1) Endosulfanether; (2) Endosulfanlacton; (3) α -Endosulfan; (4) β -Endosulfan; (5) Endosulfansulfat. Konzentrationen zwischen 1 mg/L und 3 mg/L; 1 μ L Splitless-Injektion

5.1.1.3 Extraktionskoeffizienten

Das Chromatogramm in Abb. 5.2 entstand nach der SPME-Extraktion der wässrigen Lösung eines Gemisches von Endosulfan und seinen Metaboliten. Der Vergleich mit Abb. 5.1 zeigt, dass die Extraktionsmenge der einzelnen untersuchten Analyten unterschiedlich groß war. Es war nicht möglich, Endosulfanlacton bei den vorgegebenen Bedingungen zu extrahieren.

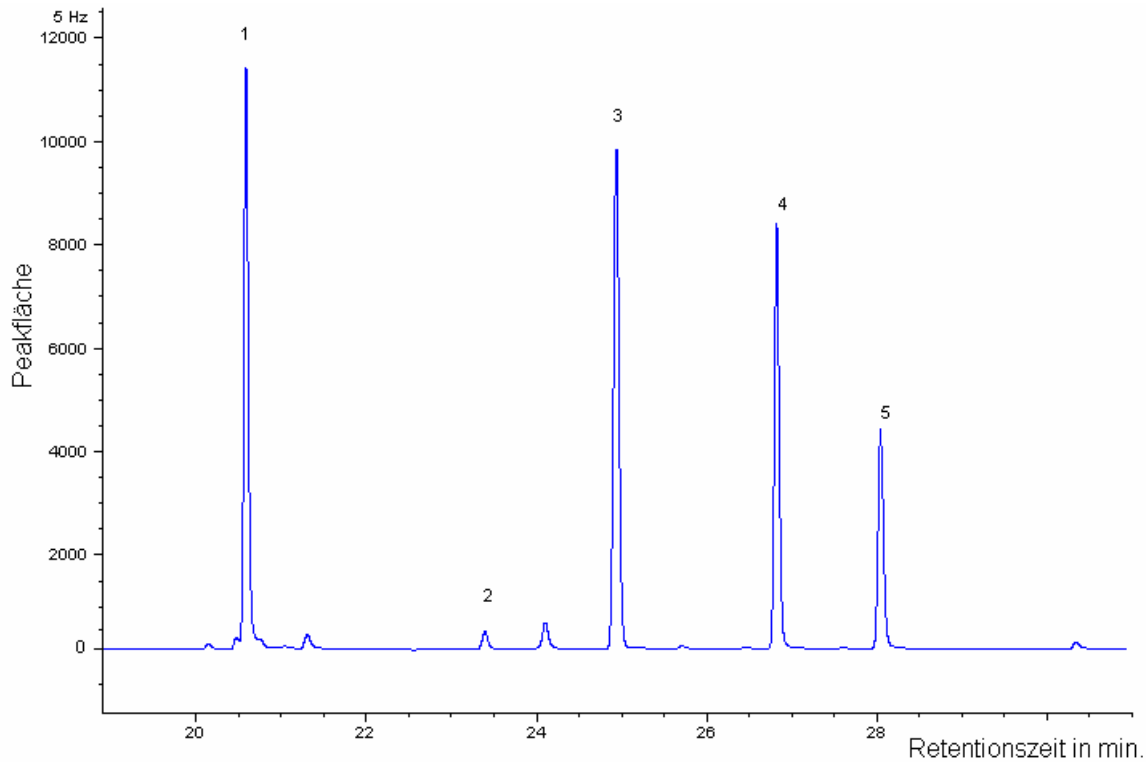


Abb. 5.2: Trennung eines Pestizidgemisches nach Festphasenmikroextraktion aus einer wässrigen Lösung mittels GC/ECD. Peakzuordnung: (1) Endosulfanether; (2) Endosulfanlacton; (3) α -Endosulfan; (4) β -Endosulfan; (5) Endosulfansulfat. Konzentrationen zwischen 0,8 $\mu\text{g/L}$ und 1,2 $\mu\text{g/L}$; keine Salzzugabe, Extraktionszeit 60 min

Die extrahierte Masse des jeweiligen untersuchten Analyten lässt sich durch den Verteilungskoeffizienten beschreiben. Dieser kann anhand Gl. 5.1 ermittelt werden (Pawliszyn 1999):

$$K_{\text{FW}} = \frac{m_{\text{F}} \cdot V_{\text{L}}}{V_{\text{F}} \cdot (V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L}}^0 - m_{\text{F}})} \quad \text{Gl. 5.1}$$

K_{FW} : Verteilungskoeffizient für Faser/Flüssigphase

m_{F} : Extrahierte Masse des Analyten in kg

V_{L} : Volumen der flüssigen Phase in L

V_{F} : Volumen der Faserbeschichtung in L

ρ_{L}^0 : Ausgangskonzentration des Analyten in der Lösung in kg/L

Die ermittelten Extraktionskoeffizienten sind in Tab. 5.2 ausgeführt. Die Verteilung der Analyten zwischen dem Polydimethylsiloxanfilm der Faser und der wässrigen Phase ist von der Polarität der Analyten abhängig. Ein niedriger K_{FW} -Wert deutet darauf hin, dass ein Analyt gut in Wasser löslich ist und eher eine geringere Affinität zu der Faser hat. Die $\lg K_{FW}$ -Werte für die untersuchten Analyten variieren zwischen 2,17 und 3,33. Endosulfanlacton bzw. α -Endosulfan weisen den niedrigsten (2,17) bzw. den höchsten (3,33) $\lg K_{FW}$ -Wert auf. Endosulfanlacton hat somit die höchste Wasserlöslichkeit. Anhand der erhaltenen Ergebnisse ist die Polaritätszuordnung wie folgt: Endosulfanlacton > Endosulfanether > Endosulfansulfat > β -Endosulfan > α -Endosulfan.

Tab. 5.2: Experimentell ermittelte $\lg K_{FW}$ -Werte für die untersuchten Analyten mittels 100 μm PDMS-Faser. * Die Extraktion von wurde unter Zugabe von 0,3 g/mL NaCl durchgeführt

<i>Pestizide</i>	<i>$\lg K_{FW}$</i>
Endosulfanether	2,89
Endosulfanlacton	2,17*
α -Endosulfan	3,33
β -Endosulfan	3,30
Endosulfansulfat	3,22

Für den am stärksten polaren Analyten –Endosulfanlacton– konnte die extrahierte Menge durch Erhöhung der Ionenstärke der Lösung erhöht werden. Dies erfolgte durch Zugabe von NaCl. In Abb. 5.3 sind die Ergebnisse des Einflusses der NaCl-Zugabe auf die Ausbeute der Extraktion für alle untersuchten Analyten dargestellt.

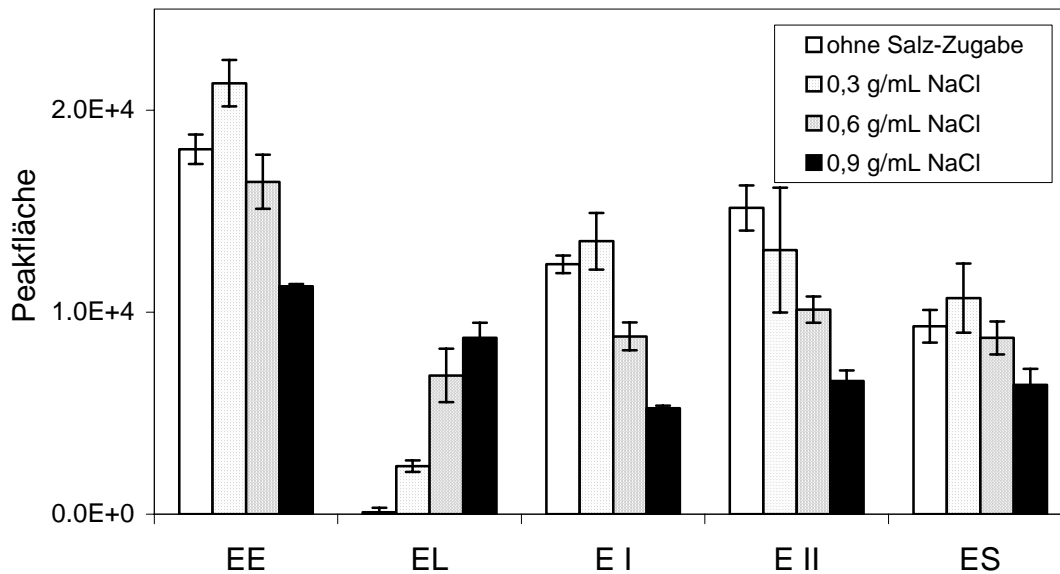


Abb. 5.3: Einfluss unterschiedlicher NaCl-Konzentrationen (0,3 g/mL, 0,6 g/mL und 0,9 g/mL) auf die Extraktionseffizienz für Endosulfanether (EE), Endosulfanlacton (EL), α -Endosulfan (E I), β -Endosulfan (E II) und Endosulfansulfat (ES)

Für Endosulfanlacton wurde mit zunehmender NaCl-Zugabe eine zunehmende Extraktionseffizienz festgestellt. Die maximale Extraktionseffizienz für Endosulfanlacton wurde bei 0,6 g/mL und 0,9 g/mL NaCl-Zugabe beobachtet. Allgemein wurde durch Zugabe von 0,3 g/mL NaCl eine leichte Erhöhung der Extraktionseffizienz auch für die anderen untersuchten Analyten verursacht. Jedoch wurde bei 0,6 g/mL und 0,9 g/mL NaCl-Zugabe eine Verringerung der extrahierten Menge für Endosulfanether, Endosulfansulfat, β -Endosulfan und α -Endosulfan beobachtet. Als eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis wird angenommen, dass für Endosulfanether, Endosulfansulfat, β -Endosulfan und α -Endosulfan durch die NaCl-Zugabe die Sorption an der Gefäßwand zugenommen hat. Deswegen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um die an das Probegefäß sorbierte Analyt-Menge zu quantifizieren. Abb. 5. 4 zeigt die an das Probegefäß sorbierte Masse des Analyten bezogen auf seine Ausgangsmasse in der Lösung. Es wurde generell eine Zunahme der Glaswandsorption (zwischen 1 % und 15 %) für Endosulfanether, Endosulfansulfat, β -Endosulfan und α -Endosulfan mit zunehmender NaCl-Zugabe beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass die Salz-Zugabe in der Lösung die Affinität der Analyten zur Glaswand mehr beeinflusst hat als zur PDMS-Faser. Deswegen wurde eine Abnahme der

Extraktionseffizienz mit zunehmender Ionenstärke der Lösung beobachtet. Für Endosulfanlacton wurde keine nennenswerte Zunahme der Sorption an den Probegefäßen mit steigender NaCl-Konzentration festgestellt. Daher war der Einfluss auf die Extraktionseffizienz in Anwesenheit von Salz für diesen Analyten gering.

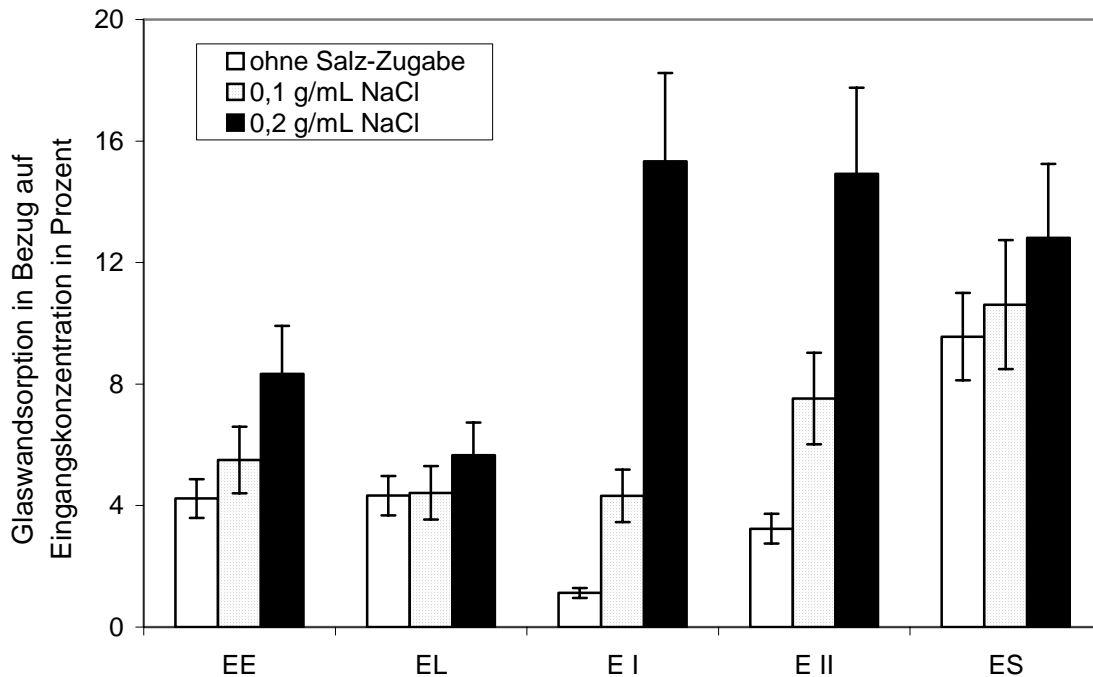


Abb. 5.4: Vergleich der Sorption an den Probegefäßen (i) ohne NaCl-Zugabe, (ii) in Anwesenheit von 0,1 g/mL NaCl und (iii) 0,2 g/mL NaCl für Endosulfanether (EE), Endosulfanlacton (EL), α -Endosulfan (E I), β -Endosulfan (E II) und Endosulfansulfat (ES)

5.1.1.4 Extraktionszeit

Die Extraktionszeit für die SPME sollte zum einen so lang gewählt werden, dass das Arbeiten im dynamischen Bereich der Extraktionskinetik vermieden wird und zum anderen kurz genug sein, um mehrere Messungen am Tag zu ermöglichen. Um sicher zu gehen, dass sich bei der Durchführung das SPME des Extraktionsgleichgewichts eingestellt hat, wurde zur Bestimmung der Extraktionszeit die Extraktionskinetik der untersuchten Analyten aufgenommen. In Abb. 5.5 sind die Extraktionszeitprofile dargestellt. Es zeigte sich, dass die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts bei den untersuchten Analyten zwischen 30 min und 90 min variierte. Es wurde eine Extraktionszeit von 60 min ausgewählt.

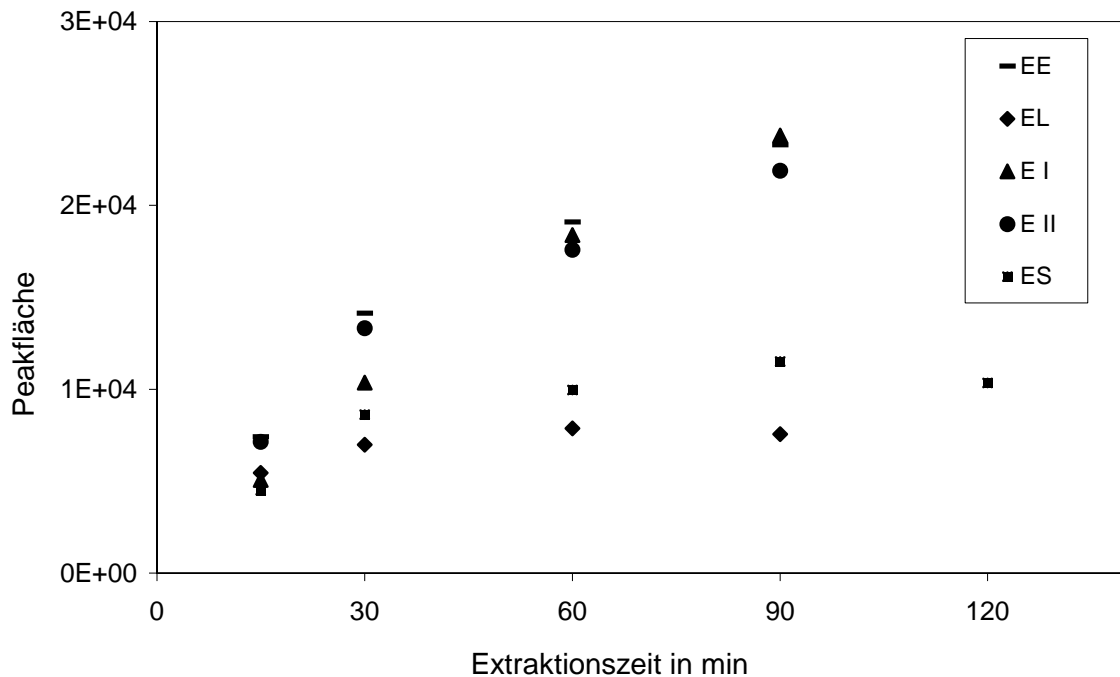


Abb. 5.5: Extraktionszeitprofile für Endosulfanether (EE), Endosulfanlacton (EL), α -Endosulfan (E I), β -Endosulfan (E II) und Endosulfansulfat (ES). Konzentrationen zwischen 1,2 $\mu\text{g/L}$ und 2 $\mu\text{g/L}$; Endosulfanlacton wurde unter Zugabe von 0,9 g/mL NaCl extrahiert; Die Standardabweichungen sind zwischen 1 % und 10 %

5.1.1.5 Einfluss des DOM auf die Festphasenmikroextraktion (SPME)

Um den Einfluss der DOM auf die SPME des Endosulfans und seiner Metaboliten zu untersuchen, wurden Pestizid-Lösungen mit einem DOM-Gehalt von ca. 10 mg/L extrahiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die SPME von Endosulfan und seinen Metaboliten in Konzentrationsbereichen der meisten aquatischen Systeme nur wenig vom DOM beeinflusst wird. Für die untersuchten Analyten wurden zwischen 7 % und 15 % Verlust in Anwesenheit von DOM festgestellt. In Abb. 5.6 sind beispielhaft die Kalibrierkurven für β -Endosulfan in An- und Abwesenheit von DOM dargestellt. Für die anderen Analyten wurden ähnliche Verläufe beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die optimierte Messmethode für die Analyse von Endosulfan und seiner Metaboliten sogar bei moderaten DOM-Konzentrationen (bis 10 mg/L) geeignet ist.

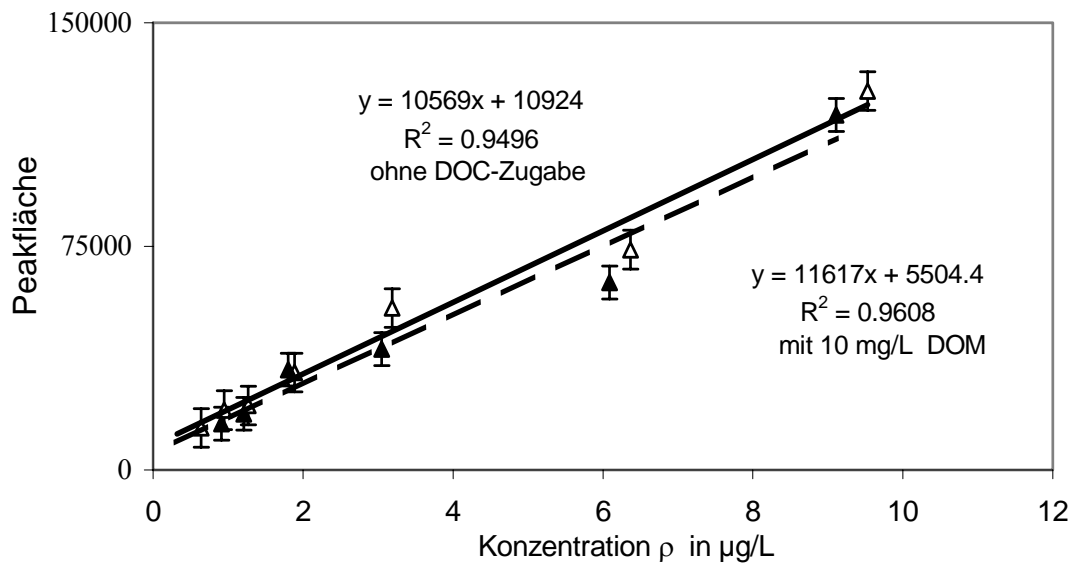


Abb. 5.6: SPME Kalibrierkurven für β -Endosulfan in An- und Abwesenheit von DOM.
($\rho_{\text{DOM}} = 10 \text{ mg/L}$)

5.1.1.6 Nachweisgrenzen

Die Leistungsfähigkeit einer Analysenmethode lässt sich im Wesentlichen durch die Verfahrenskenndaten beschreiben (Funk et al. 1985). Zur Berechnung dieser Kenndaten wurde für die jeweiligen untersuchten Analyten mittels linearer Regressionsrechnung eine Kalibrierfunktion im Arbeitsbereich von 0,1 $\mu\text{g/L}$ und 5 $\mu\text{g/L}$ erstellt. In Abb. 5.7 sind die Kalibriergeraden einiger untersuchter Analyten exemplarisch dargestellt.

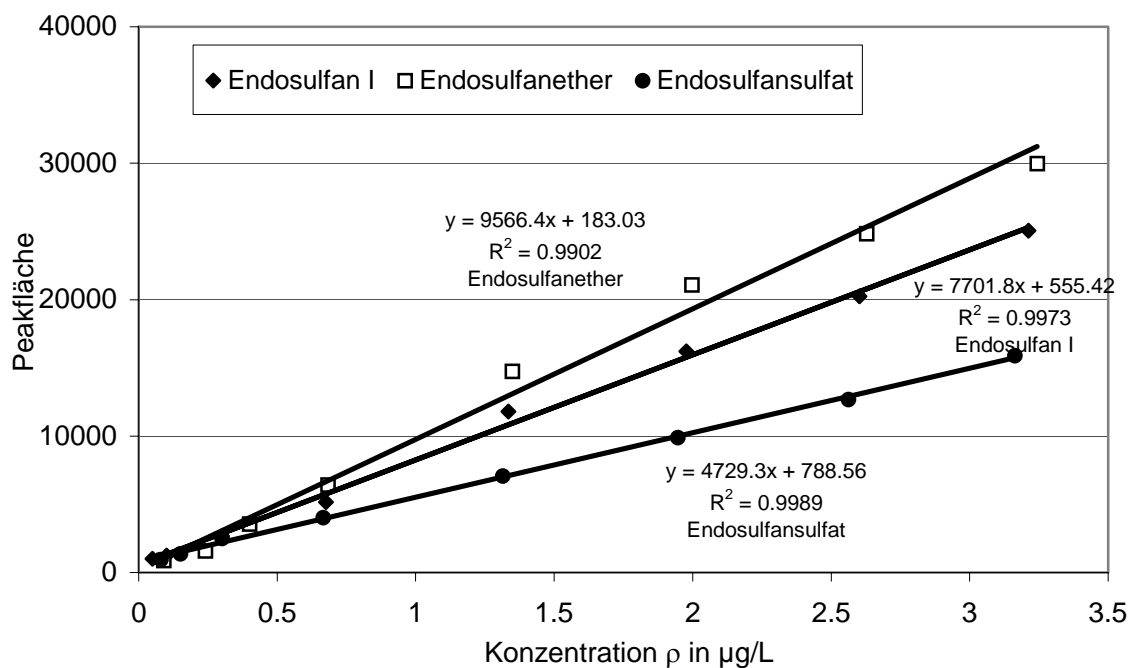


Abb. 5.7: SPME-Kalibrierkurven für einige der untersuchten Analyten. Extraktionszeit 45 min, Desorptionszeit 10 min

Die Standardabweichungen wurden durch Mehrfachmessungen (n=8) bestimmt. Sie liegen zwischen 3,7 % and 10,1 %. Die Berechnung der Nachweisgrenzen wurde nach DIN 32645 (1993) durchgeführt. Hierfür wurde eine Kalibrierung mit 10 Kalibrierpunkten im Bereich oberhalb des Blindwertes vorgenommen. Die verwendeten Formeln sind in Anhang A1.1.1 und A1.1.2 angegeben. Die ermittelten Daten sind in Tab. 5.3 aufgeführt. Die Nachweisgrenzen lagen für die untersuchten Analyten zwischen 0,01 µg/L und 0,03 µg/L. Diese Messergebnisse zeigen, dass die analytische Methode für die Bestimmung der untersuchten Analyten sogar für Konzentrationen geeignet ist, die von der EU als MAC (Maximum Admissible Concentration) für Pestizide in Trinkwasser mit 0,1 µg/L angegeben werden.

Tab. 5.3: Standardabweichungen und Nachweisgrenzen für die Bestimmung der untersuchten Analyten mit Hilfe der SPME

<i>Analyt</i>	<i>Standardabweichung in %</i>	<i>Nachweisgrenze in µg/L</i>
Endosulfanether	4,5	0,03
Endosulfanlacton	9,6	0,04
α-Endosulfan	3,7	0,01
β-Endosulfan	6,5	0,02
Endosulfansulfat	10,1	0,03

5.2 Bilanzierung

5.2.1 Untersuchung der Schadstoffsorption an den Gefäßwänden

Für die Sorptionsuntersuchungen wurden Probegefäße aus Glasmaterial verwendet. Es wurde in Kap. 5.1.1.3 festgestellt, dass bei derartigen Untersuchungen signifikante Wechselwirkungen zwischen dem Sorptiv und den Versuchsgefäßen, die mit der wässrigen Lösung des Sorptivs in Kontakt kommen, auftreten (Ackerman und Hurtubise 2000; Yokota et al. 2000). Deswegen liegen die eingestellten Konzentrationen nicht immer in den Proben vor. Um die realen Ausgangskonzentrationen in den Versuchsansätzen zu bestimmen, wurde die Sorption der untersuchten Substanzen an den verwendeten Probegefäßen ermittelt. Das Ziel war die Sicherstellung einer korrekten (realen) Sorptiv-Ausgangskonzentration vor den Sorptionsuntersuchungen (Gleichgewichtseinstellungen und Sorptionsisothermen an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und Poly(ε-caprolacton)). Wegen der unterschiedlichen Probegefäßqualität (unterschiedliche Abnutzung der Probegefäße) und den unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Sorptivkonzentration und Probegefäßvolumen) wurde diese Messung zur Feststellung der realen Sorptiv-Ausgangskonzentration vor jeder Sorptionsuntersuchung durchgeführt. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Anhang A3.1 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass sich die Gleichgewichte für α-Endosulfan, Atrazin, 1,2,4-Trichlorbenzol unter den verwendeten Bedingungen jeweils nach 24 h, 5 h und 2 h eingestellt hatte. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen 2-Nitrophenlyessigsäure und dem Probegefäß stellte sich unverzüglich nach der Analyt-Zugabe ein.

5.2.2 Ermittlung der Sorptionskapazität von PCL

Die Sorptionskapazitäten des Poly(ϵ -caprolacton) wurden für Schadstoffe unterschiedlicher Polaritäten ermittelt (β -Endosulfan, Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, Atrazin, Terbutylazin, Diuron, Ofloxacin, 2-Nitrophenylelessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II) ($\lg K_{ow}$ zwischen 1,26 und 4,02). Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss der Polarität auf die Sorption zu testen. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, müssen die Versuchsbedingungen für die untersuchten Sorptive gleich sein. Aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan (330 $\mu\text{g/L}$) mussten aber für diese Substanz etwa abweichende Versuchsbedingungen gewählt werden. Zusätzlich wurden zur Ermittlung der maximalen Beladungskapazität von PCL mit β -Endosulfan weitere Beladungsuntersuchungen durchgeführt.

Alle Versuchsansätze wurden mit einer nominellen Sorptiv-Konzentration von 1 mg/L (für β -Endosulfan 300 $\mu\text{g/L}$) und einem Probevolumen von 200 mL (für β -Endosulfan 1 L) hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Sorption an der Gefäßwand variierten die tatsächlichen Sorptiv-Ausgangskonzentrationen zwischen 0,92 mg/L und 1,09 mg/L (für β -Endosulfan 281 $\mu\text{g/L}$). 0,5 g PCL wurden in Form von ca. 12 bis 15 Körnern in die Lösung gegeben. Die Versuchsansätze wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt. Unter den gewählten Bedingungen stellte sich das Gleichgewicht für die getesteten Sorptive nach 24 bis 120 Stunden ein. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde die Beladung (Gl. 2.3) für das jeweilige Sorptiv berechnet.

Die Messergebnisse wurden für die untersuchten Sorptive (außer β -Endosulfan) trotz der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (zwischen 0,92 mg/L und 1,09 mg/L) in einem gemeinsamen Bild dargestellt, um die Ergebnisse miteinander zu vergleichen (Abb. 5.8). Bei der Auswertung wurden die Unterschiede in der Anfangskonzentration als Messfehler berücksichtigt.

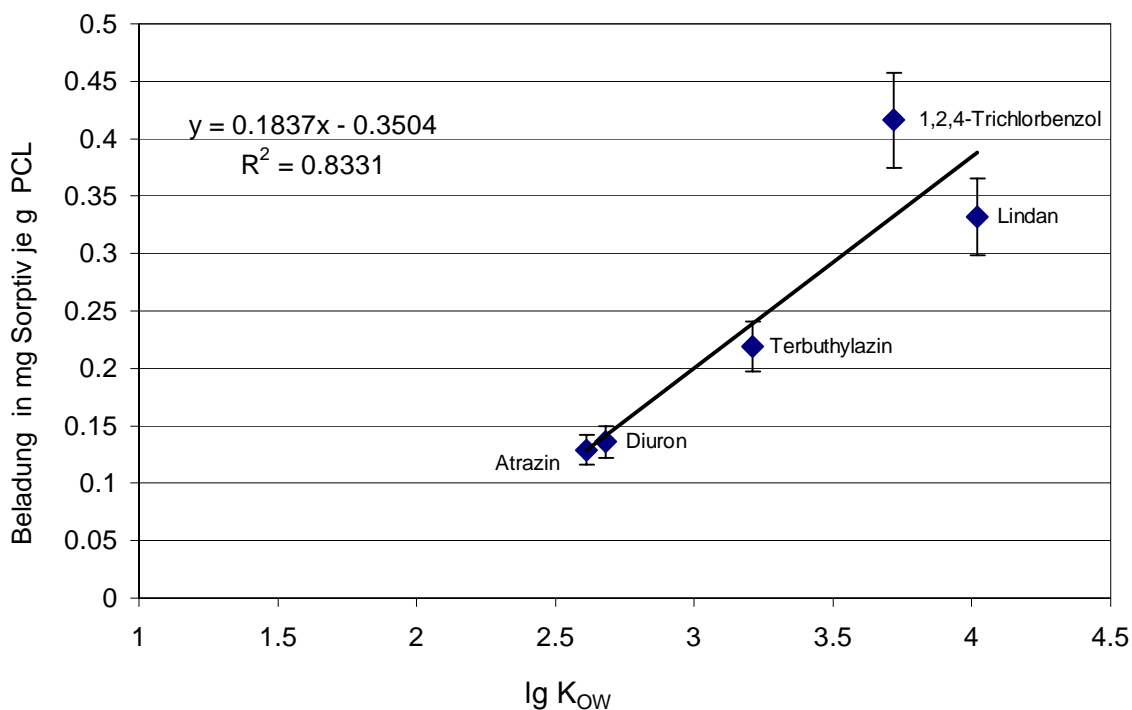


Abb. 5.8: Korrelation der experimentell bestimmten Gleichgewichtsbeladung mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten für ausgewählte Sorptive

In Abb. 5.8 ist die Beladung von PCL als Funktion der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\lg K_{OW}$) der Sorptive dargestellt. Sehr hydrophile Sorptive wie Ofloxacin, 2-Nitrophenylelessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II wurden unter den eingesetzten Bedingungen nicht an PCL sorbiert. Die Einstellung eines Sorptionsgleichgewichtes wurde für Atrazin, Terbutylazin, Diuron, Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol erreicht. Die Restsorptivkonzentrationen in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen waren für Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol kleiner als 20 $\mu\text{g/L}$ und variierten für Atrazin, Terbutylazin und Diuron zwischen 0,5 mg/L und 0,6 mg/L. Abb. 5.8 lässt erkennen, dass die Beladungskapazität des PCL für die ausgewählten Substanzen tendenziell mit steigenden $\lg K_{OW}$ -Werten zunimmt. Im Allgemeinen sorbieren hydrophobe Sorptive (z. B. Lindan) besser als hydrophile (z. B. Atrazin).

Die Messergebnisse wurden mit Literaturdaten verglichen, um weitere Informationen über den Einfluss der Polarität auf die PCL-Sorption zu erhalten. Bei Arbeiten zur Anwendung von PCL zur kontrollierten Freisetzung in der pharmazeutischen Technologie haben Pitt *et al.* (1988) die PCL/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{PW}) von unterschiedlichen Arzneimitteln experimentell bestimmt. Danach wurden die Ergebnisse einem empirischem Modell

angepasst. Dieses basiert auf der „Linear Solvation Energy Relationship“ (LSER) und ist das am häufigsten verwendete Modell zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten von Arzneimitteln. Es wurde eine lineare Korrelation zwischen Polymer/Wasser- (K_{PW}) und Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) nach der Gleichung $\lg K_{PW} = a \cdot \lg K_{OW} + b$ ermittelt. Die PCL/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Sorptive, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden anhand Gl. 5.3 berechnet. Ausgehend von einem Zwei-Phasen-System (PCL und Wasser) kann die Massenbilanz im Gleichgewicht durch Gleichung Gl. 5.2 beschrieben werden (Sontheimer et al. 1985):

$$\rho_L^0 \cdot V_L = \rho_{PCL}^\infty \cdot V_{PCL} + \rho_L^\infty \cdot V_L \quad \text{Gl. 5.2}$$

ρ_L^0 : Ausgangskonzentration des Sorptivs in der Lösung in kg/L

V_L : Volumen der flüssigen Phase in L

V_{PCL} : Volumen des PCL in L (berechnet mit der Dichte 1,145 g/L)

ρ_{PCL}^∞ : Gleichgewichtskonzentrationen des Sorptivs im PCL in kg/L

ρ_L^∞ : Gleichgewichtskonzentrationen des Sorptivs in der wässrigen Phase in kg/L

Für die extrahierte Masse ergibt sich mit $K_{PW} = \frac{\rho_{PCL}^\infty}{\rho_L^\infty}$ und $m_P^\infty = \rho_{PCL}^\infty \cdot V_{PCL}$

$$K_{PW} = \frac{m_P \cdot V_L}{V_{PCL} \cdot (V_L \cdot \rho_L^0 - m_P)} \quad \text{Gl. 5.3}$$

K_{PW} : PCL/Wasser-Verteilungskoeffizient für das Sorptiv

m_P : Sorbierte Masse des Sorptivs an PCL in kg

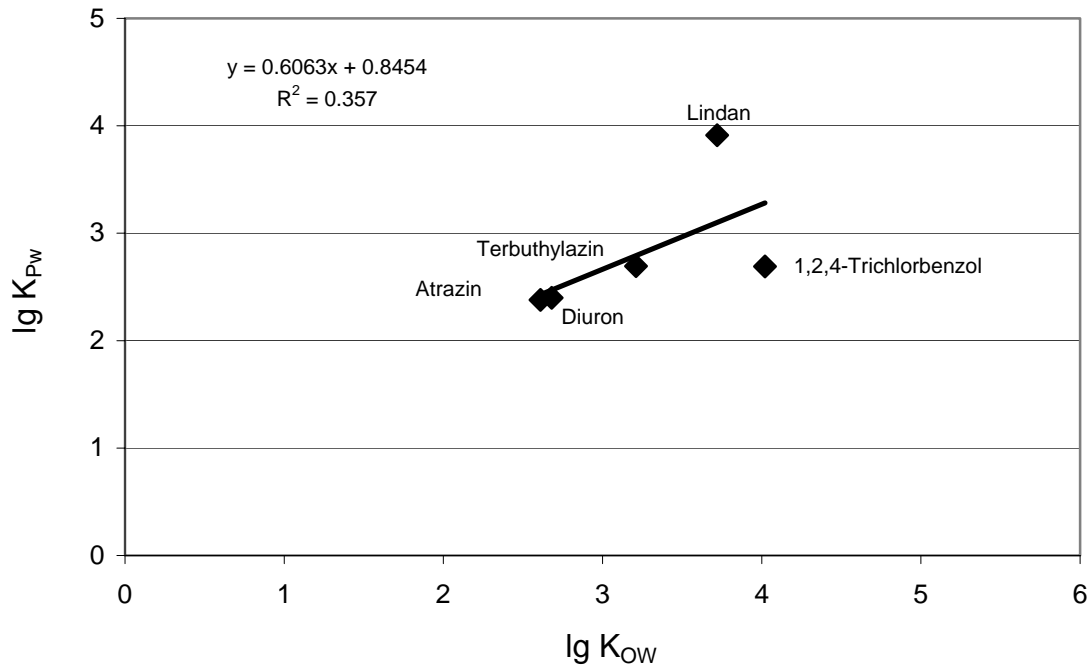


Abb. 5.9: Korrelation des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) mit den experimentell bestimmten Polymer/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{PW}) für ausgewählte Sorptive

Die ermittelten PCL/Wasser Verteilungskoeffizienten ($\lg K_{PW}$) wurden für die untersuchten Sorptive als Funktion der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\lg K_{OW}$) dargestellt (Abb. 5.9). Die $\lg K_{PW}$ -Werte für die untersuchten Analyten variieren zwischen 2,61 und 3,92. Atrazin und Lindan haben den niedrigsten (2,61) bzw. den höchsten (3,92) $\lg K_{PW}$ -Wert.

In Abb. 5.10 werden die erhaltenen Messergebnisse mit den Literaturdaten verglichen (Pitt et al. 1986; Pitt et al. 1988; Bao et al. 1988). Wie die logarithmische Auftragung in dieser Abbildung zeigt, wird eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten beobachtet. Die Polymer/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Sorptive zeigten eine Korrelation mit den K_{OW} -Werten. Daher ist festzustellen, dass die Verteilung der Sorptive zwischen dem PCL und der wässrigen Phase von der Polarität der Sorptive abhängig ist. Als Konsequenz daraus folgt, dass PCL aufgrund seines hydrophoben Charakters für die Entfernung hydrophober Schadstoffe (wie z. B. Lindan) besser geeignet ist.

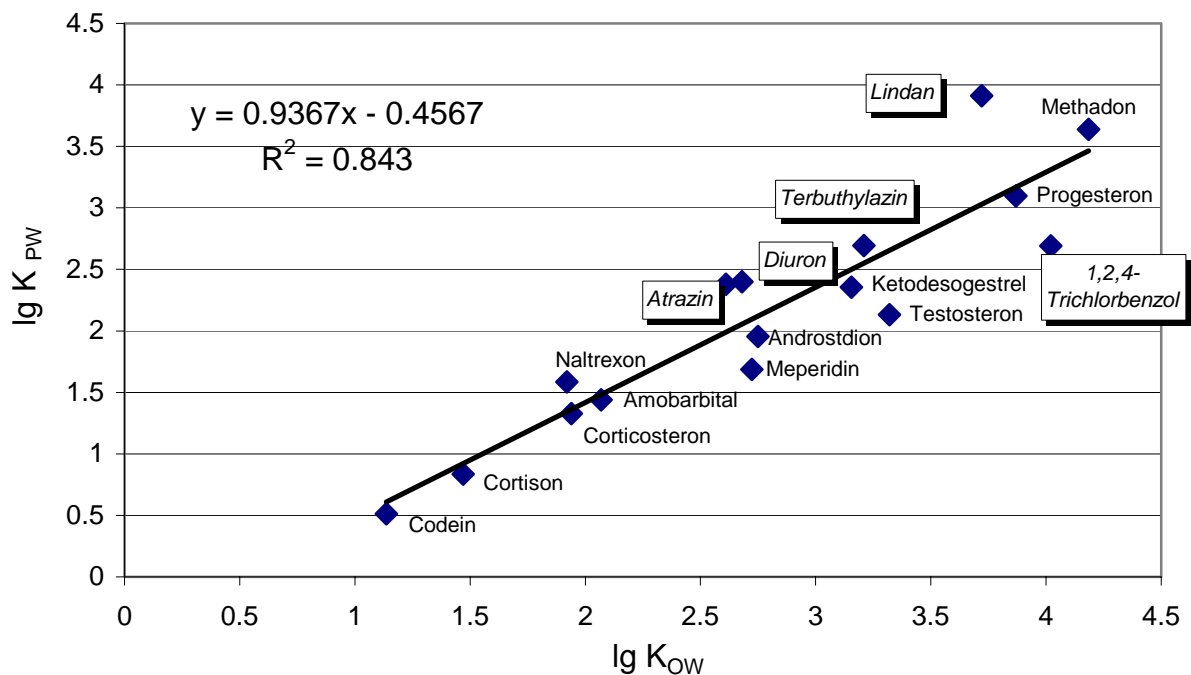


Abb. 5.10: Korrelation des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) (Pitt et al. 1988) mit den experimentell bestimmten Polymer/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{PW}) für ausgewählte Sorptive (Lindan, Terbutylazin, 1,2,4-Trichlorbenzol, Diuron und Atrazin) und einige Wirkstoffe

Wegen der geringeren Ausgangskonzentration bei den Versuchsansätzen werden die Gleichgewichtsergebnisse für β -Endosulfan separat in Abb. 5.11 gezeigt. Die Ausgangskonzentration des β -Endosulfans in der Probe lag unter seiner Wasserlöslichkeit (ca. 300 $\mu\text{g/L}$), um eine eventuelle Ausfällung des β -Endosulfans aus der Lösung zu vermeiden. Zur Erhöhung der absoluten Menge an β -Endosulfan in der Lösung betrug das Volumen des Versuchsansatzes 1 L.

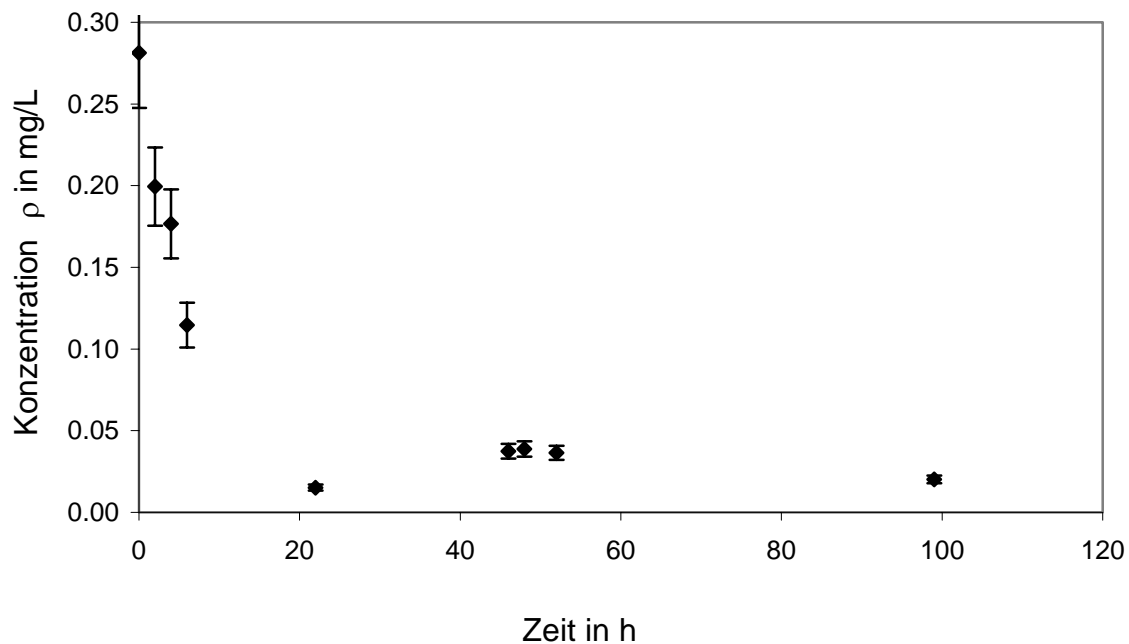


Abb. 5.11: Gleichgewichtseinstellung für die gelöste Rest-Konzentration des β -Endosulfans (ρ^0 : 281 $\mu\text{g/L}$, Masse an PCL: 0,5 g, Volumen der Lösung: 1 L, bei 25 °C)

Die Gleichgewichtseinstellung wurde für β -Endosulfan nach 22 Stunden erreicht. Nach der Gleichgewichtseinstellung betrug die Restkonzentration in der Lösung 14 $\mu\text{g/L}$. Am Ende des Versuches (99 h) betrug die Beladung des PCL 0,522 mg/g. Aufgrund der geringen Restkonzentration in der Lösung und der begrenzten Versuchsdauer ist es fraglich, ob PCL unter den eingesetzten Bedingungen maximal mit β -Endosulfan beladen wurde. Es wurden ähnliche Beobachtungen für Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol bei der Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen gemacht. Es ist zu vermuten, dass PCL noch nicht voll mit den untersuchten Sorptiven beladen war. Um das zu prüfen, wurden weitere Beladungsversuche für β -Endosulfan durchgeführt. 1 g PCL wurde mehrere Male (13 Mal) mit β -Endosulfan beladen. Der Versuch dauerte 23 Tage. In Abb. 5.12 sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Es wurde ein Beladungswert von 2,493 mg/g nach 23 Versuchstagen erhalten. Das ist ca. vier Mal höher als die Beladung beim ersten Versuch (0,522 mg/g).

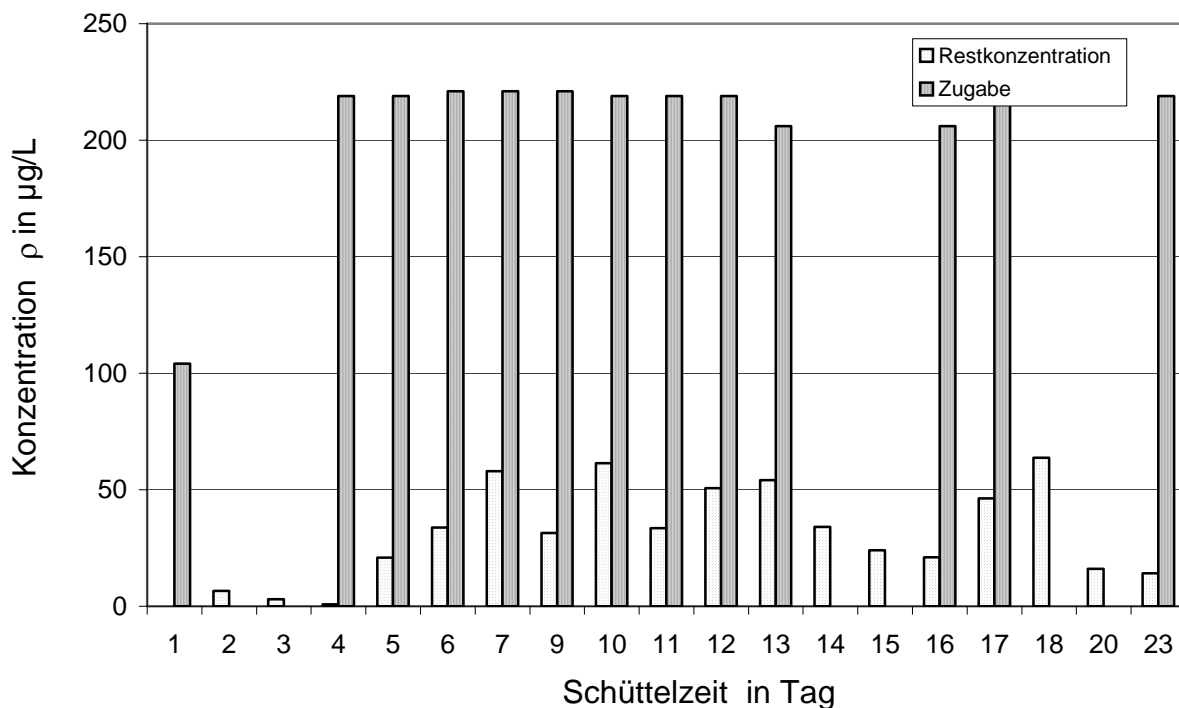


Abb. 5.12: Beladung von PCL mit β -Endosulfan (Masse an PCL: 1 g, Volumen der Lösung: 1 L, bei 25 °C)

Um eine maximale Beladung zu erreichen, wurde fast jeden Tag β -Endosulfan in die Lösung zugegeben. Nach eigenem Ermessen erfolgte jedoch an bestimmten Tagen (die Versuchstage 2 bis 3, 14 bis 15 und 18 bis 22) keine Zugabe. Die Messergebnisse der Tage ohne Zugabe zeigen, dass β -Endosulfan einige Zeit benötigt, um aus der wässrigen Phase in das PCL einzudringen. Am Ende des Versuches betrug die Restkonzentration in der Lösung ca. 14 $\mu\text{g/L}$. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass PCL noch nicht voll mit β -Endosulfan beladen war, weil in den letzten drei Versuchstagen auch eine Abnahme der β -Endosulfan-Konzentration in der Lösung beobachtet wurde. Es ist davon auszugehen, dass die in die Lösung zugegebene β -Endosulfan Menge bzw. die Versuchsdauer (23 Tage) nicht ausreichend waren, um die maximale Beladungskapazität des PCL für β -Endosulfan zu ermitteln. Jedoch ist zu erwarten, dass das PCL eine begrenzte Sorptionskapazität und eine geringere Löslichkeit von β -Endosulfan besitzt.

In der Literatur wurde die Löslichkeit der unterschiedlichen Arzneimittel in PCL experimentell und theoretisch (anhand der Gl. 5.4) bestimmt (Pitt et al. 1988; Bao et al. 1988). Es wurde eine Übereinstimmung zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Löslichkeitsdaten für die unterschiedlichen Arzneimittel erhalten. Um die Löslichkeit des β -

Endosulfans im PCL abschätzen zu können, wurden zunächst die theoretischen Löslichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sorptive (welche die Gleichgewichtsbedingungen erreicht hatten) anhand der Gl. 5.4 ermittelt. Danach wurde eine Korrelation zwischen $\lg K_{OW}$ und der Löslichkeit der Sorptive durchgeführt. Zur Berechnung wurden die aus den Gleichgewichtsversuchen in dieser Arbeit experimentell ermittelten K_{PW} -Werte (PCL/Wasser-Verteilungskoeffizienten) zu Grunde gelegt. Die s_L -Werte (Wasserlöslichkeit) wurden aus der Literatur entnommen (Tab. 4.4) . Wie auch bei Pitt *et al.* (1988) und Bao *et al.* (1988) beschrieben wurde die Aktivitätskoeffizienten des Sorptivs in der PCL-Phase und flüssigen Phase 1 eingesetzt.

$$K_{PW} = \frac{\rho_{PCL}^{\infty} \cdot \gamma_{PCL}}{\rho_L^{\infty} \cdot \gamma_L} \cong \frac{s_{PCL}}{s_L} \quad \text{Gl. 5.4}$$

γ_{PCL} : Aktivitätskoeffizient des Sorptivs in der PCL-Phase

γ_L : Aktivitätskoeffizient des Sorptivs in der flüssigen Phase

s_{PCL} : Löslichkeit des Sorptivs in PCL in mg/mL

s_L : Löslichkeit des Sorptivs in der flüssigen Phase in mg/mL

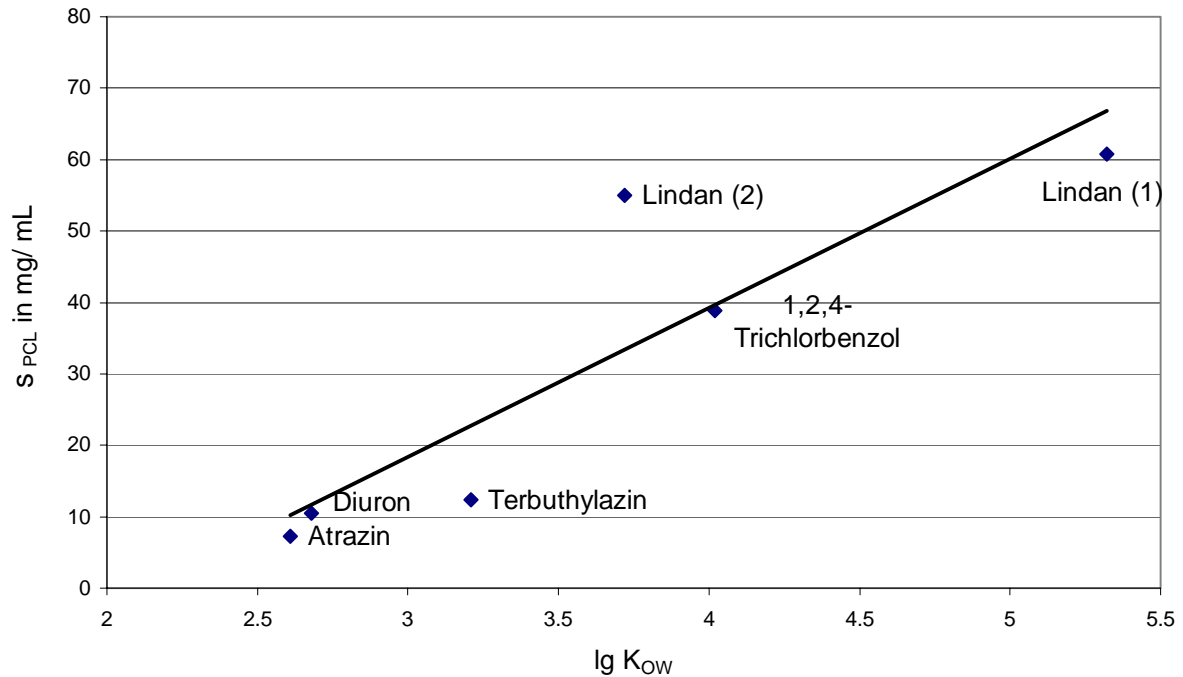


Abb. 5.13: Korrelation des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten mit den berechneten Löslichkeiten für ausgewählte Sorptive in PCL. Berechnet mit folgenden Werten: Lindan 1: $\lg K_{OW}=5,32$ und $s_L=7,3$ mg/L und Lindan 2: $\lg K_{OW}=3,72$ und $s_L=6,6$ mg/L

Die errechneten Löslichkeiten der untersuchten Sorptive im PCL variieren zwischen 7,2 mg/mL (für Atrazin) und 60,8 mg/mL (für Lindan 1) (Abb. 5.13). Ein Problem bei der Korrelation mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten stellt die Präzision der Literaturwerte dar. So unterscheiden sich die in der Literatur zitierten Wasserlöslichkeiten und die $\lg K_{OW}$ -Werte oftmals um mehr als eine Größenordnung. Für Lindan werden z. B. Wasserlöslichkeiten zwischen 6,6 mg/L (Paschke und Schürmann 2000) und 7,3 mg/L (Pesticide Manual 1994) angegeben und $\lg K_{OW}$ -Werte zwischen 3,72 (Paschke et al. 1998; Hang et al. 2004) und 5,32 (Finizo et al. 1997). Abb. 5.13 sind die anhand der unterschiedlichen Literaturstellen gerechneten zwei Löslichkeitsdaten für Lindan (Lindan (1)= 60,8 mg/g und Lindan (2)= 55 mg/g) dargestellt.

In Abb. 5.14 sind in logarithmischer Auftragung die Löslichkeitswerte den K_{OW} -Werten für die in dieser Arbeit und von Pitt et al (1988) und Bao et al. (1988) untersuchten Sorptive in einer gemeinsamen Abbildung gegenübergestellt. Es wurde allgemein eine Tendenz zur Zunahme bei Löslichkeit der Sorptive im PCL mit zunehmenden K_{OW} -Werten festgestellt. Im

Allgemeinen haben hydrophobe Sorptive (wie 1,2,4-Trichlorbenzol oder Progesteron) höhere Löslichkeiten in PCL als hydrophile Sorptive (wie Atrazin oder Naltrexon). Die Ergebnisse erlauben nun eine grobe tendenzielle Abschätzung über die Löslichkeit von β -Endosulfan im PCL. Die $\lg K_{OW}$ -Werte von β -Endosulfan betragen nach unterschiedlichen Literaturangaben zwischen 3,61 (Chee et al. 1999) und 4,79 (Pesticide Manual 1994). Es ist daher davon auszugehen, dass β -Endosulfan auch eine ähnliche Löslichkeit im PCL besitzt wie Lindan oder 1,2,4-Trichlorbenzol. Hinsichtlich der Frage zur Löslichkeit für β -Endosulfan im PCL lässt sich anhand der erhaltenen Korrelation abschließend feststellen, dass diese Löslichkeit nicht genau ermittelt werden konnte.

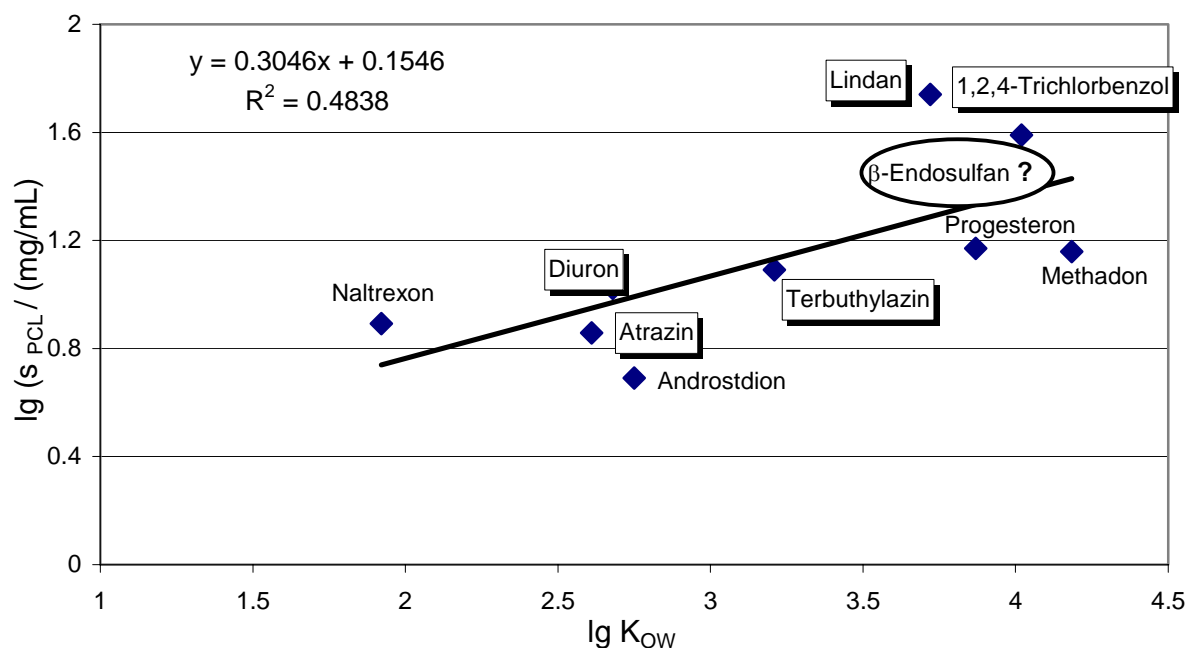


Abb. 5.14: Korrelation des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) mit den berechneten Löslichkeiten in PCL für ausgewählte Sorptive (Lindan, Terbutylazin, 1,2,4-Trichlorbenzol, Diuron und Atrazin) und einige Wirkstoffe (Pitt et al. 1988; Bao et al. 1988)

5.2.3 Verteilung des Sorptives im PCL-Granulat

Um die räumliche Verteilung des Sorptives im PCL-Granulat zu ermitteln, wurden die Außen- und Innenbereiche des Granulates zu verschiedenen Zeitpunkten getrennt untersucht. Die im Versuch erhaltenen Ergebnisse für die verschiedenen an PCL sorbierten Gesamtsorptivmengen wurden jeweils für jedes untersuchte Sorptiv (α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfanether) einzeln bilanziert.

Zur Untersuchung des PCL-Granulates wurde zuerst das mit α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfanether beladene PCL in Aceton gelöst und die Lösung anschließend mit GC/ECD untersucht. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass das PCL-Monomer die GC/ECD-Messung von untersuchten Sorptiven stört. Deshalb musste eine geeignete Methode entwickelt werden, um das PCL von den Sorptiven zu trennen. Dieses gelang durch den kombinierten Einsatz der Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion und der GC/ECD. Die Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion wurde zur Abtrennung des PCL und die GC/ECD zur Bestimmung der Sorptive (Endosulfan und seine Metaboliten) verwendet.

Zur Abtrennung des Polymers wurde zuerst das mit Sorptiv-beladene PCL-Granulat in Aceton gelöst. Das Elutionsvolumen des PCL in der Gelpermeationschromatographie wurde mit Hilfe eines UV-Vis-Detektors bestimmt. Die Versuchsbedingungen sind in Kap. 4.4.3 beschrieben. Das PCL zeigte ein Signal bei einem Elutionsvolumen von 7 min. (Ergebnis nicht gezeigt). Zur Bestimmung des Elutionsvolumenes der untersuchten Sorptive (α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endosulfanether) wurden Standardlösungen, die in Aceton angesetzt wurden, verwendet. Die untersuchten Sorptive eluierten bei Retentionszeiten zwischen 11 min und 14 min. Nach Abtrennung von PCL (7 min nach der Injektion) wurden die Rest-Fractionen gesammelt und anschließend mittels GC/ECD untersucht.

Die Kalibrierung der Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion-Anlage ergab für alle untersuchten Analyten eine gute lineare Abhängigkeit der Konzentration von der Peakfläche im Chromatogramm. Die Kalibrationskurven sind im Anhang A3.2 dargestellt. Die Standardabweichungen wurden nach 3-maliger Injektion berechnet. Sie betragen weniger als 5 %.

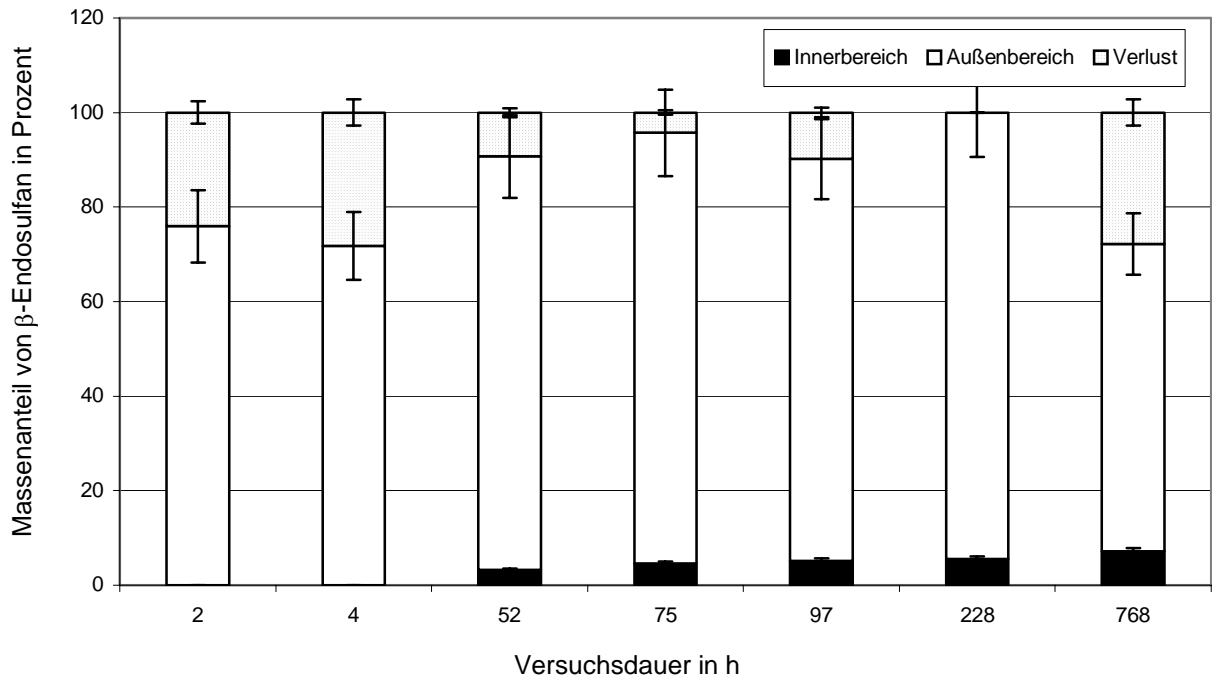


Abb. 5.15: Verteilung des β -Endosulfans zwischen dem Innen- und Außenbereich der PCL-Körner

Die Messergebnisse für β -Endosulfan sind als Beispiel in Abb. 5.15 gezeigt. Es wurde nicht bei allen Versuchsreihen eine 100 %-ige Bilanz bezüglich der Summe aus der β -Endosulfan-Masse am Rand und im Inneren von PCL erhalten. Ein Teil des Sorptivs konnte während der Messungen nicht quantifiziert werden. Der nicht quantifizierte Anteil des β -Endosulfans variiert zwischen 4 % und 28 % in den jeweiligen Versuchsreihen. Als eine mögliche Ursache für den Sorptivverlust kann angenommen werden, dass während des Schneideprozesses des PCL-Granulats ein Teil des beladenen PCL-Granulates verloren geht.

Für jede Untersuchung wurden zwei Versuchsansätze durchgeführt. Bedingt durch die unterschiedlichen Ansätze ergaben sich Standardabweichungen zwischen 9 % und 17 %. In den ersten zwei Versuchsstunden wurden fast 100 % des an PCL sorbierten β -Endosulfans in den Außenteilen des Granulates quantifiziert. Es wurde erst nach 52 Versuchsstunden ca. $3 \pm 0,3$ % β -Endosulfan im Inneren des PCL festgestellt. Der Anteil des β -Endosulfans im Inneren nahm mit der Versuchszeit zu. Am Ende des Versuches (768 h) wurden jeweils ca. 7 % β -Endosulfan im Inneren und ca. 65 % im Außenbereich des PCL-Granulates quantifiziert. In Abb. 5.16 ist der Anteil von Endosulfanether, α -Endosulfan und β -Endosulfan nur im Inneren von PCL dargestellt. Die zeitliche Zunahme der Sorptivmenge im Inneren des PCL lässt sich für jede der untersuchten Substanzen (Abb. 5.16) deutlich

verfolgen. Es wurde für alle drei untersuchten Substanzen ein ähnlicher Verlauf beobachtet. In den ersten zwei Stunden der Versuchszeit wurde kein Sorptiv im Inneren des PCL gefunden. Nach 768 Stunden Versuchszeit wurden 5,8 %, 6,5 % und 7,1 % Endosulfanether, α -Endosulfan bzw. β -Endosulfan im PCL-Inneren festgestellt.

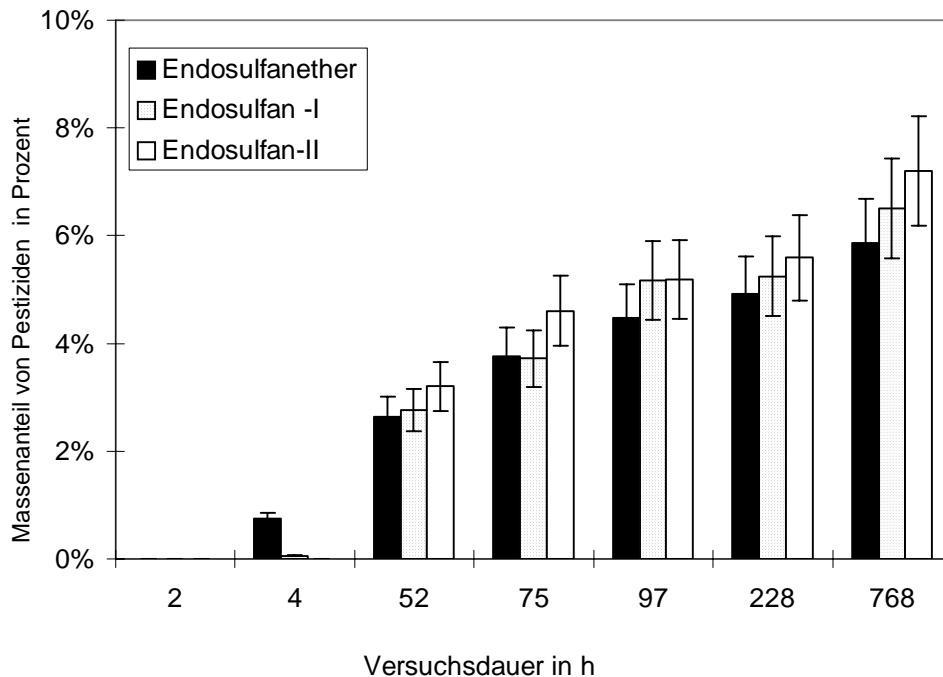


Abb. 5.16: Anteil von Endosulfanether, α -Endosulfan (Endosulfan I) und β -Endosulfan (Endosulfan II) im PCL-Inneren

Auch unter Berücksichtigung des Sorptivverlustes während der Untersuchungen kann eine Zunahme der Sorptivmenge im Inneren des PCL und eine Abnahme am Rand des PCL mit der Zeit festgestellt werden. Diese Tendenz wurde für jedes untersuchte Sorptiv bestätigt. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass die Sorptive mit der Zeit in das PCL-Innere eindringen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Sorption an PCL nicht nur auf die Oberfläche begrenzt ist, sondern dass auch das Inneren von PCL das Sorptiv aufnehmen kann. Erst wenn das PCL-Innere auch voll mit β -Endosulfan beladen ist, wird die maximale Beladung erreicht.

5.2.4 Quantifizierung der DOC-Sorption an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL

Das Sorptionsverhalten von Huminstoffen an Aktivkohle (AK), Lewatit EP 63 und PCL wurde in Batchversuchen (Becherglas-Versuche) untersucht. Als Aktivkohleart wurde gekörnte Aktivkohle eingesetzt. Um den freigesetzten DOC aus den untersuchten Sorbentien zu berücksichtigen, wurden auch die Blind-Proben (ohne Huminstoff-Zugabe) auf ihre DOC-Konzentration untersucht.

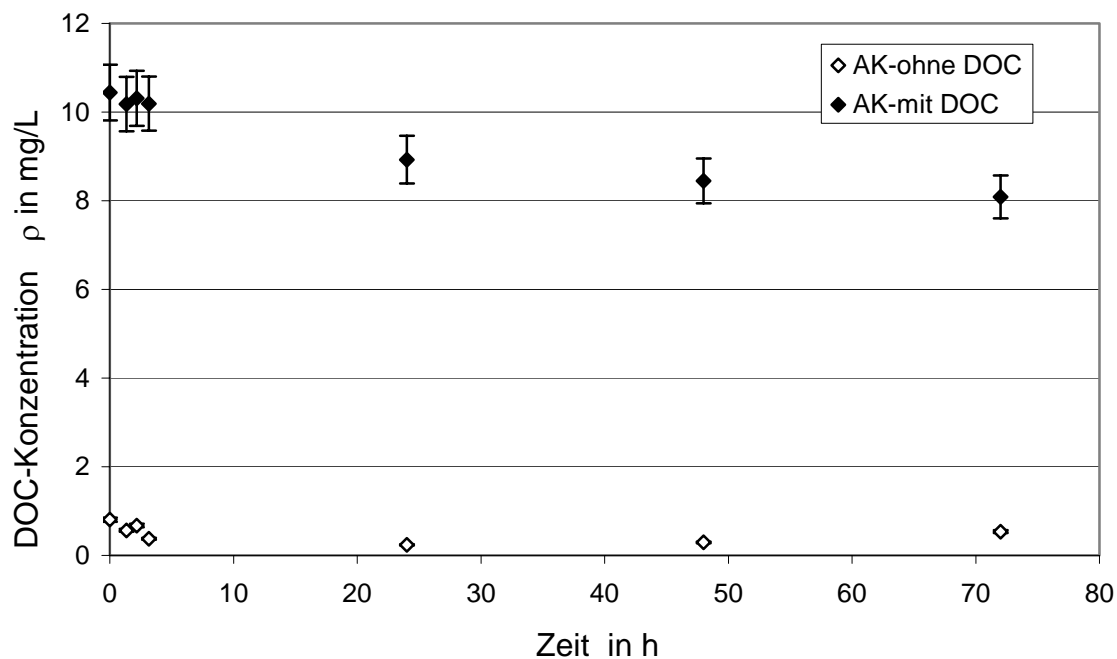


Abb. 5.17: Sorptionskinetik von Huminstoff-DOC an gekörnte Aktivkohle. DOC-Ausgangskonzentration 10,4 mg/L; Masse an Aktivkohle 0,05 g

Die folgenden Graphiken (Abb. 5.17 bis Abb. 5.21) zeigen den zeitlichen Verlauf der Sorption des DOC der Versuchsansätze an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL. Die Messergebnisse mit Aktivkohle (Abb. 5.17) zeigen, dass der DOC-Wert der Blindprobe (destilliertes Wasser mit Aktivkohle) konstant niedrig (zwischen 0,24 mg/L und 0,81 mg/L) war. Die DOC-Abgabe aus der Aktivkohle in das Wasser ist somit vernachlässigbar. Der DOC-Wert des Versuchsansatzes Aktivkohle mit Huminstoffen nimmt dagegen mit der Zeit ab. In den ersten 24 Stunden wurde die DOC-Konzentration in der Lösung um ca. 15 %

vermindert. Dies zeigt die Sorptionsaffinität von Huminstoffen an Aktivkohle, was auch bereits von mehreren Autoren erkannt wurde. Die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe dringen in die Aktivkohle ein und belegen dort Sorptionsplätze. In Anwesenheit von Schadstoffen verursacht dies eine konkurrierende Sorption zwischen den natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen und den Schadstoffen, da die Anzahl der Sorptionsplätze auf der Aktivkohle limitiert ist (Zimmer 1988; Sontheimer et al. 1990; Hopman et al. 1995; Bernazeau et al. 1996; Müller et al. 1996; Frimmel et al. 2001; Matsui et al. 2002 a und b).

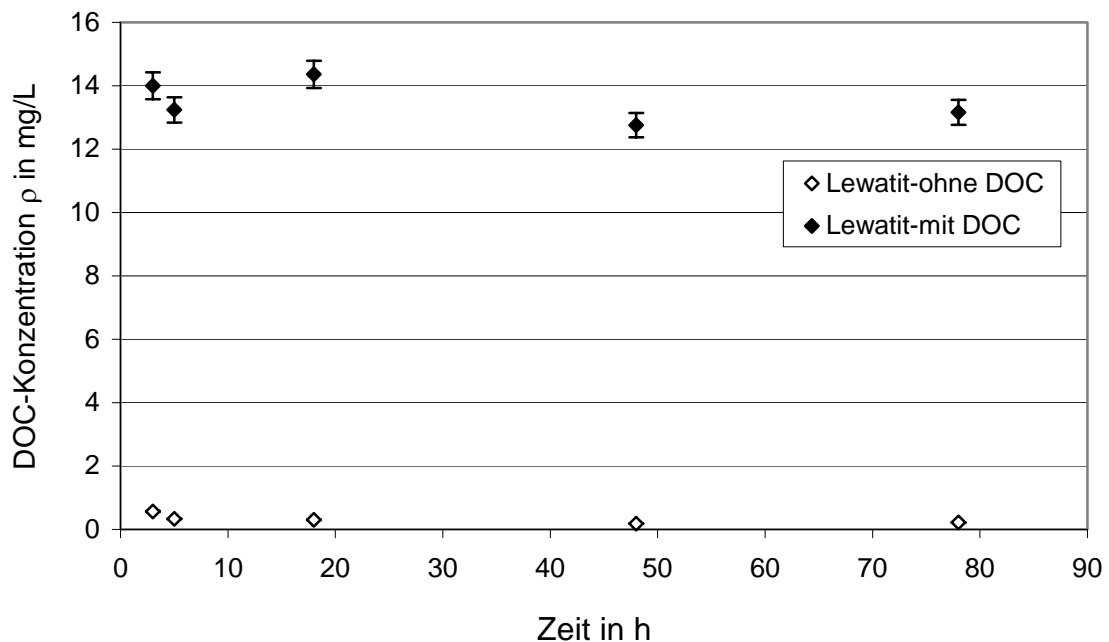


Abb. 5.18: Sorptionskinetik von Huminstoff-DOC an Lewatit EP 63. DOC-Ausgangskonzentration 14 mg/L; Masse an Lewatit EP 63 0,05 g

In Abb. 5.18 ist die Sorption von Huminstoff-DOC an Lewatit EP 63 dargestellt. Die DOC-Abgabe aus dem Lewatit EP 63 war gering und lag zwischen 0,2 mg/L und 0,5 mg/L. Es wurde eine leichte Sorption des DOC an Lewatit EP 63 festgestellt, die nicht ausgeprägter war als bei der Aktivkohle.

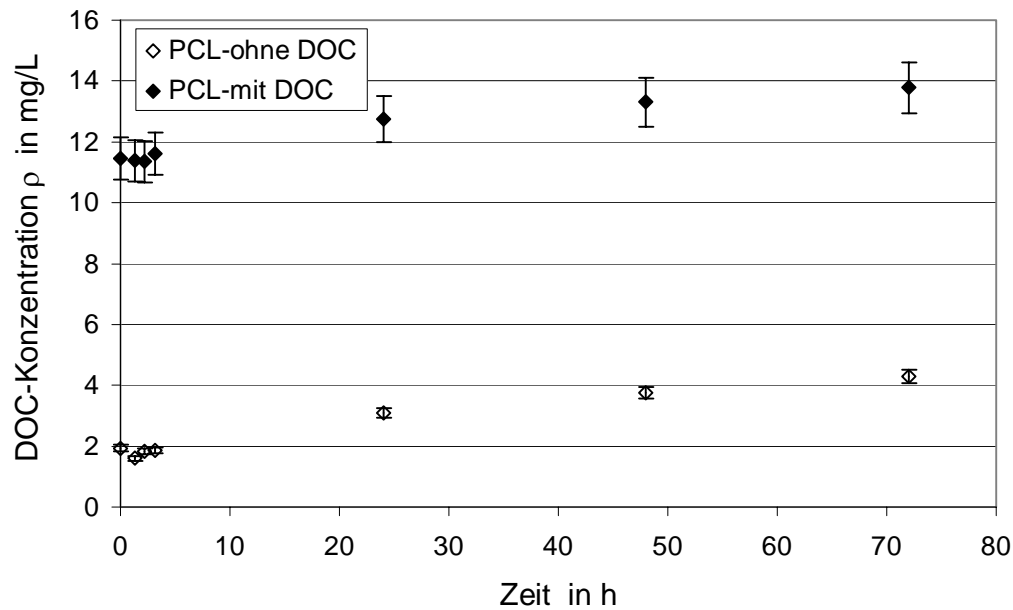


Abb. 5.19: Adsorptionskinetik von Huminstoff-DOC an PCL. DOC-Ausgangskonzentration 10,4 mg/L; Masse an PCL 0,5 g

Bei den PCL-Versuchsansätzen wurde ein anderer Verlauf beobachtet (Abb. 5.19). Die DOC-Werte des Versuchsansatzes (PCL mit Huminstoffen) sowie der Blindprobe (PCL und destilliertes Wasser) steigen mit der Zeit an. Die ansteigenden DOC-Werte bei der Blindprobe (zwischen 1,94 mg/L und 4,30 mg/L) zeigen, dass aus dem PCL DOC freigesetzt wird. Die Untersuchungsergebnisse über die Identifizierung der Freisetzungsergebnisse des PCL sind im Kap. 5.4 dargestellt.

Wegen des freigesetzten DOC aus dem Sorbens wurden die Messwerte der Versuchsansätze um den aus der Blindprobe abgegebenen DOC korrigiert. In Abb. 5.20 sind die korrigierten DOC-Werte für PCL sowie die Werte für Aktivkohle und Lewatit EP 63 dargestellt. Die korrigierten DOC-Werte für PCL zeigen, dass der DOC-Wert der Huminstoffe während des gesamten Versuchs konstant im Bereich der Ausgangskonzentrationen bleibt, d.h. unter den eingesetzten Versuchsbedingungen findet keine nennenswerte Adsorption statt.

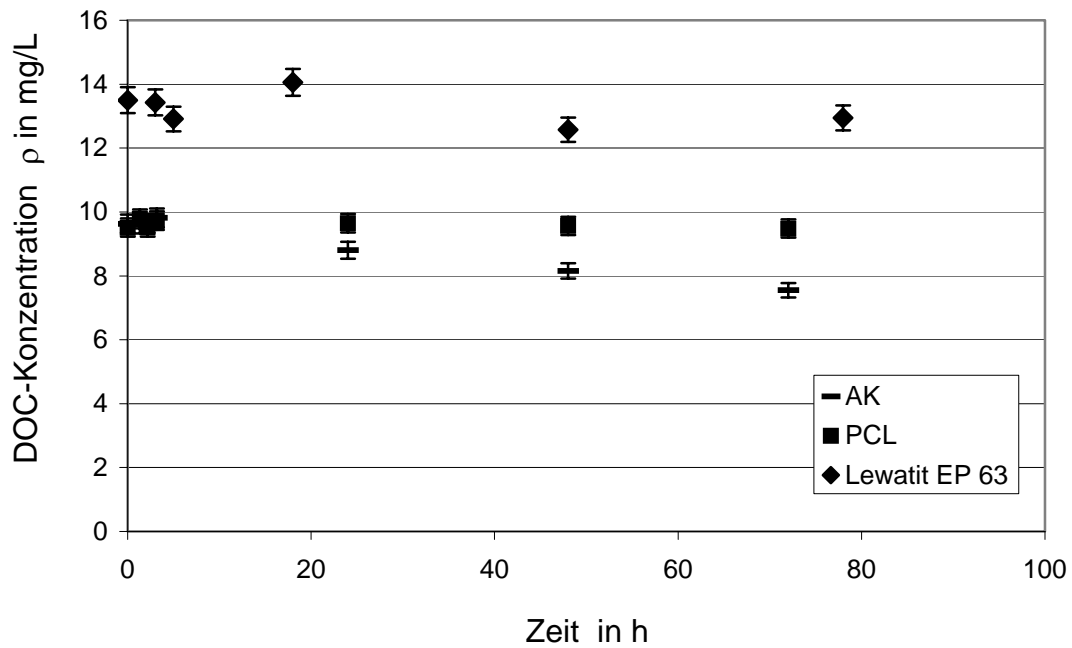


Abb. 5.20: Kinetik der Sorption von DOC an verschiedene Sorbentien

In Abb. 5.21 werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur DOC-Sorption für Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL nach 78 Stunden Versuchszeit zusammengefasst. Hier sieht man deutlich, dass die untersuchten Huminstoffe nur wenig an PCL sorbiert werden. Die Sorption an Aktivkohle ist am höchsten und wesentlich ausgeprägter als bei Lewatit EP 63.

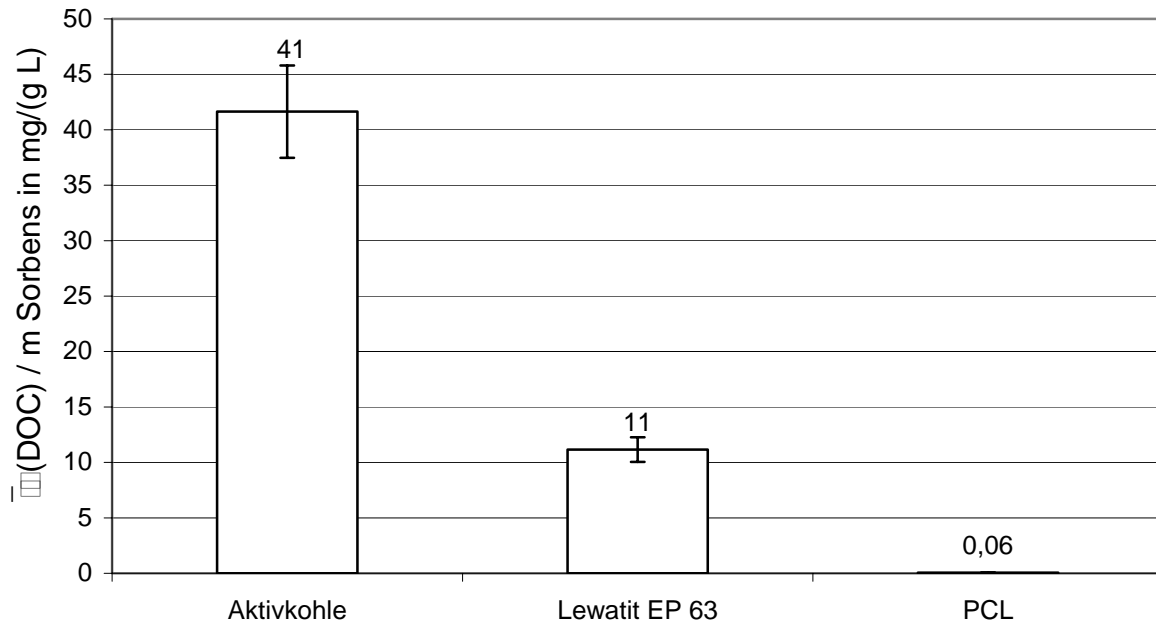


Abb. 5.21: Vergleich der drei Sorbentien (Aktivkohle F300, Lewatit EP 63 und PCL). Dargestellt ist die auf die Masse des jeweiligen Sorbens bezogene sorbierte DOC-Konzentration

5.2.5 Sorptionsisothermen von β -Endosulfan an Aktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL

Die Sorptionsisothermen für β -Endosulfan beim Einsatz von, Aktivkohle (Pulver- und gekörnte Aktivkohle), Lewatit EP 63 und PCL wurden nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes in der Lösung bestimmt. Dafür wurde die β -Endosulfan-Restkonzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer ermittelt (Ergebnisse nicht dargestellt). Es wurde, für die jeweiligen Versuchsreihen, die Sorption des untersuchten Sorptivs an der Probegefäßwand berücksichtigt, um von den realen Sorptiv-Ausgangskonzentrationen auszugehen.

Die Gleichgewichtsbedingungen hatten sich im Falle von β -Endosulfan unter den gewählten Bedingungen nach 22 Stunden, 48 Stunden bzw. 72 Stunden Schüttelzeit an PCL, Aktivkohle (gekörnte- und Pulveraktivkohle) und Lewatit EP 63 eingestellt

In den untersuchten Sorptiv-Konzentrationsbereichen können die Sorptionsisothermen mit der von Freundlich vorgeschlagenen empirischen Potenzfunktion beschrieben werden (Gl. 2.5). Aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan wurde die

Ausgangskonzentration zwischen 170 $\mu\text{g/L}$ und 300 $\mu\text{g/L}$ eingestellt. Die Sorptionsisothermen von β -Endosulfan an PCL, Lewatit EP 63 und Aktivkohle (Pulveraktivkohle und F300) sind in Abb. 5.22 gezeigt. Die Freundlich-Konstanten K_F sowie die Freundlich-Exponenten n finden sich in Tab. 5.4. Der DOC-Einfluss auf die Sorptionsisothermen wurde für Pulveraktivkohle, Lewatit EP 63 und PCL untersucht. Aufgrund der zahlreichen Literaturangaben wurde keine Sorptionsisotherme für β -Endosulfan an gekörnte Aktivkohle in Anwesenheit von DOC aufgenommen.

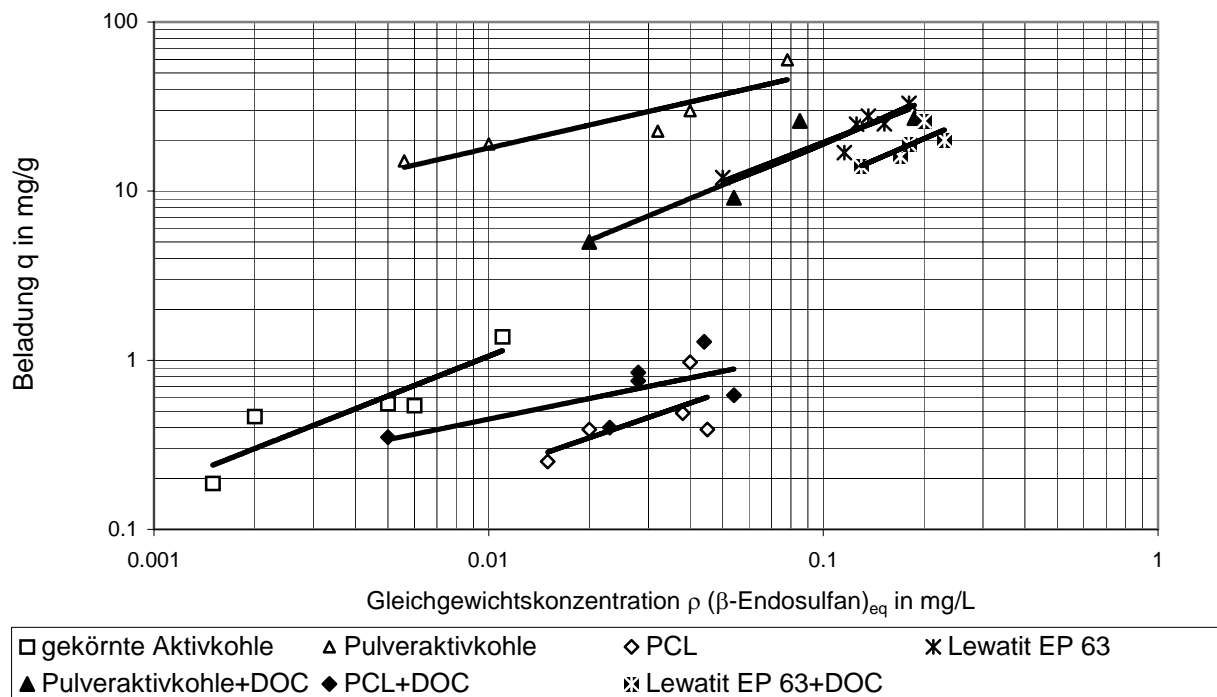


Abb. 5.22: Sorptionsisothermen für β -Endosulfan beim Einsatz von Aktivkohle (Pulver- und gekörnte Aktivkohle), Lewatit EP 63 und PCL in An- und Abwesenheit von Huminstoff-DOC (bei 25 °C)

Die Sorptionskapazität für β -Endosulfan in Abwesenheit von DOC steigt in folgender Reihenfolge: Pulveraktivkohle > Lewatit EP 63 > gekörnte Aktivkohle > PCL. Die höchsten K_F -Werte wurden für Pulveraktivkohle berechnet. Aufgrund der großen aktiven Oberfläche zeigte die Pulveraktivkohle die höchste Sorptionskapazität für β -Endosulfan unter den eingesetzten Bedingungen. Jedoch ist der Einfluss des DOC beim Einsatz von Pulveraktivkohle deutlich zu erkennen. Die Beladung der Pulveraktivkohle in Anwesenheit von DOC ist deutlich geringer. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, da der

konkurrierende Einfluß des DOC mit dem Sorptiv an Aktivkohle bereits bekannt ist (Zimmer 1988; Sontheimer et al. 1990; Hopman et al. 1995; Bernazeau et al. 1996; Müller et al. 1996; Frimmel et al. 2001; Matsui et al. 2002 a und b). Die erhaltenen Sorptionsisothermen für β -Endosulfan an Pulver- und gekörnte Aktivkohle stimmen mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen überein (Sudhakar und Dikshit 1999 a und b). β -Endosulfan sorbiert auch gut an Lewatit EP 63, wie in Abb. 5.22 deutlich zu erkennen ist. Jedoch wurde in Anwesenheit von DOC eine leichte Abnahme bei der Sorption von β -Endosulfan an Lewatit EP 63 festgestellt. Die geringste Beladung wurde mit PCL erhalten. Obwohl beim PCL die erreichbaren Beladungen geringer als für Aktivkohle (Pulver- und gekörnte Aktivkohle) und Lewatit EP 63 sind, ist zu erkennen, dass die Sorptionsisothermen für PCL in An- und Abwesenheit von DOC nahe beieinander liegen. Dies bestätigt die Vermutung, dass der DOC bei der Sorption von β -Endosulfan an PCL keinen großen Einfluss auf die Sorption hat. Bei der Aufnahme der Isothermen wurde eine maximale Beladung von ca. 1,2 mg/g für β -Endosulfan an PCL erhalten.

Tab. 5.4: Berechnete Freundlich-Konstanten K_F sowie Freundlich-Exponenten n für β -Endosulfan

Sorbentien	K_F	n
Gekörnte Aktivkohle	39	0,78
Pulveraktivkohle	144	0,45
PCL	5	0,68
Lewatit EP 63	120	0,85
Pulveraktivkohle + DOC	113	0,76
PCL +DOC	3	0,40
Lewatit EP 63 + DOC	80	0,85

5.2.6 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde das Sorptionsverhalten unterschiedlich polarer Sorptive und von Huminstoff-DOC an PCL und anderen kommerziellen Sorbentien (Aktivkohle und Lewatit EP 63) untersucht. Die Messergebnisse geben Hinweise auf die Sorptionskapazität von PCL und den Sorptionsmechanismus der Sorptive an PCL im Vergleich mit anderen Sorbentien. Während der Untersuchungen wurde auch die Sorption der Sorptive an die Probegefäßwand berücksichtigt.

Das Sorptionsvermögen von PCL hängt stark von der Polarität des Sorptivs ab. Nach einem Vergleich zwischen Literaturdaten und den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse konnte eine relativ lineare Korrelation zwischen den jeweiligen Oktanol/Wasser- (K_{OW}) und Polymer/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{PW}) festgestellt werden. PCL zeigt eine beträchtliche Sorptionskapazität für hydrophobe Sorptive wie Lindan oder β -Endosulfan. Dagegen ist praktisch keine Sorption von hydrophilen Sorptiven wie Ofloxacin an PCL zu beobachten.

Aufgrund der großen Sorptionskapazität des PCL für β -Endosulfan ist die maximale Beladung unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht gelungen. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass PCL eine weitaus höhere Beladungskapazität für β -Endosulfan besitzt, als experimentell aus den Sorptionsisothermen ermittelt wurde (Kap. 5.2.2 und Kap. 5.2.5).

Durch Berechnung der theoretischen Löslichkeiten der Sorptive konnte festgestellt werden, dass die unpolaren Sorptive im PCL besser löslich sind als die polaren. Jedoch lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Literaturdaten für die K_{OW} -Werte und die Wasserlöslichkeit der Sorptive sowie der für die Ermittlung verwendeten unterschiedlichen Versuchsbedingungen nur näherungsweise Löslichkeitswerte für die Sorptive ermitteln.

Hinweise zum Sorptionsmechanismus der Sorptive an PCL wurden aus den Ergebnissen von Kap. 5.2.2, 5.2.3 und 5.2.4 erhalten. Es wurde eine Messmethode entwickelt, um die räumliche Verteilung des Sorptivs im PCL-Granulat zu ermitteln. Bei den Untersuchungen wurde mit der Zeit eine kontinuierliche Zunahme der Sorptivmenge im Inneren des PCL festgestellt. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Sorptive nicht nur an der Oberfläche des PCL anlagern, sondern fortlaufend in das PCL eindringen bzw. diffundieren. Offensichtlich spielt bei PCL die diffusionskontrollierte Einlagerung der Sorptiv-Moleküle in das PCL-Polymer eine Rolle. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Sorptive, die ähnliche Polarität wie PCL besitzen, sich zuerst an der Oberfläche von PCL anlagern und danach in das PCL-Innere eindringen.

Die Sorption von Arzneimittel an PCL basiert auf Diffusionsmechanismen (Pitt et al. 1986; Pitt et al. 1988; Bao et al. 1988). Die erhaltene Übereinstimmung der K_{PW} -Werte für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sorptive mit den für Arzneimittel publizierten Werten unterstützt die These, dass bei der Sorption der Sorptive an PCL die *Absorption* neben der Adsorption eine entscheidende Rolle spielt. Im allgemeinen lagern sich in beiden Prozessen am Anfang die Sorptive an der Oberfläche des Sorbens an (Abb. 5.23) (Gorecki 1999). Jedoch

gibt es Unterschiede im Verlauf. Bei der Absorption lösen sich die Sorptive im Sorbens und diffundieren hinein. Bei der Adsorption bleiben die Sorptive an der Oberfläche des Sorbens.

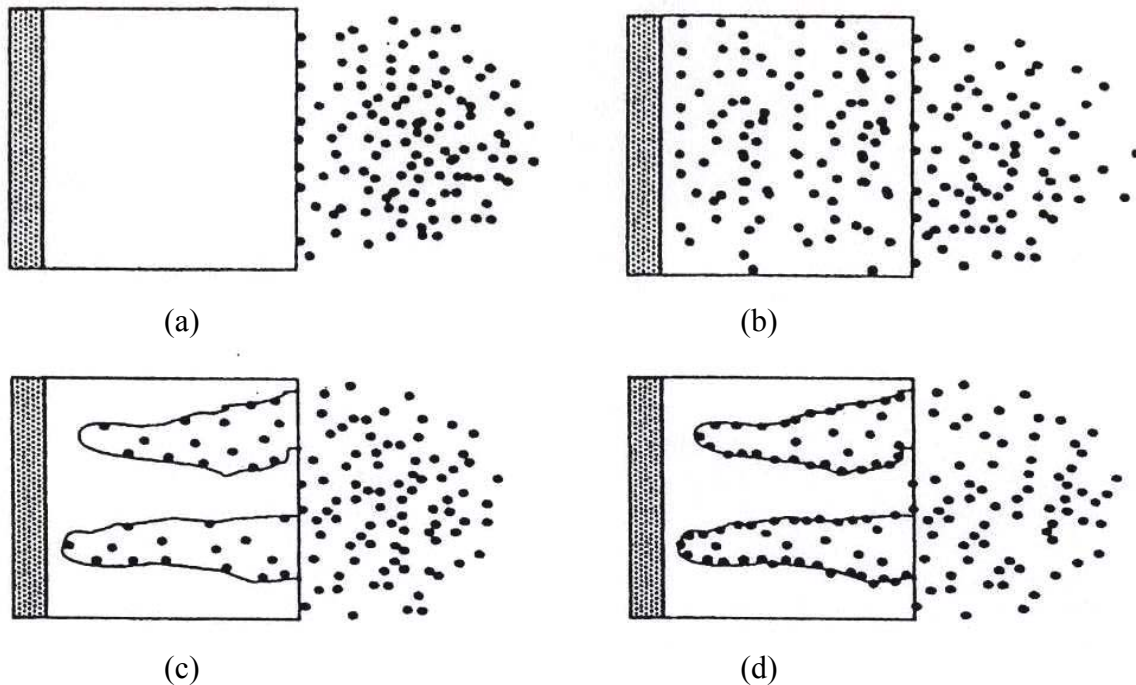


Abb. 5.23: Schematischer Vergleich von Adsorption und Absorption. Dargestellt sind die Ausgangs- und die Gleichgewichtsbedingungen bei Absorption (a und b) und Adsorption (c und d)

Bei der Adsorption kommt es aufgrund der limitierten Anzahl der Sorptionsplätze auf der Oberfläche in Mehr-Komponentensystemen (Reale Systeme) zu einer konkurrierenden Adsorption zwischen Sorptiven und Huminstoffen bzw. DOC. Diese konkurrierende Sorption von DOC wurde bei Lewatit EP 63 und Aktivkohle festgestellt und durch die Bestimmung der Sorptionsisothermen bestätigt. Die Versuchsergebnisse mit PCL zeigen, dass keine starke Sorption von Huminstoff-DOC an PCL stattfindet. Die zusätzliche Anwesenheit von DOC in der Lösung hat die Sorptionsisotherme von β -Endosulfan an PCL nicht stark beeinflusst. Die hochmolekularen Huminstoffmoleküle können offensichtlich nicht in das PCL eindringen. Es tritt somit keine konkurrierende Sorption bei PCL auf.

Die Sorption der Sorptive an Aktivkohle und Lewatit EP 63 beruht auf Adsorption (Sontheimer et al 1985). Aktivkohle und Lewatit EP 63 besitzen eine große Sorptionskapazität aufgrund ihrer porösen Oberflächenstruktur (Martin-Gullon und Font

2001; Loos et al. 1999). Da über die morphologische Struktur des PCL keine Literatur vorliegt wird darauf in den Kapiteln. 5.3.1, 5.3.2 und 5.3.3 näher eingegangen.

5.3 Charakterisierung von PCL

5.3.1 Porenvolumen

Mittels Hg-Porosimetrie-Messungen wurde als erste Probe PCL-Granulat nach einer mehrmonatigen (mindesten ein halbes Jahr) Verwendung in einer Denitrifikationssäule untersucht („eingearbeitete“ PCL-Probe) (Boley et al. 2002). Die genauere Verweilzeit des PCL in der Denitrifikationssäule war unbekannt. Bei der zweiten PCL-Probe handelte es sich um PCL-Granulat, welches direkt aus der Verpackung genommen wurde („ursprüngliche“ PCL-Probe). Beide Proben haben unterschiedliche Oberflächenstrukturen. Die Probe aus der Denitrifikationssäule wurde durch mikrobiologische Aktivität von Bakterien teilweise abgebaut und verändert. Deswegen weisen diese Proben im Vergleich zu den Originalproben eine unebenere Oberfläche auf.

Die Standardabweichung der Messungen von zwei gleichen Proben lag bei unter 5 %. Deswegen wird in der Abbildung nur je eine Probe als repräsentatives Ergebnis dargestellt.

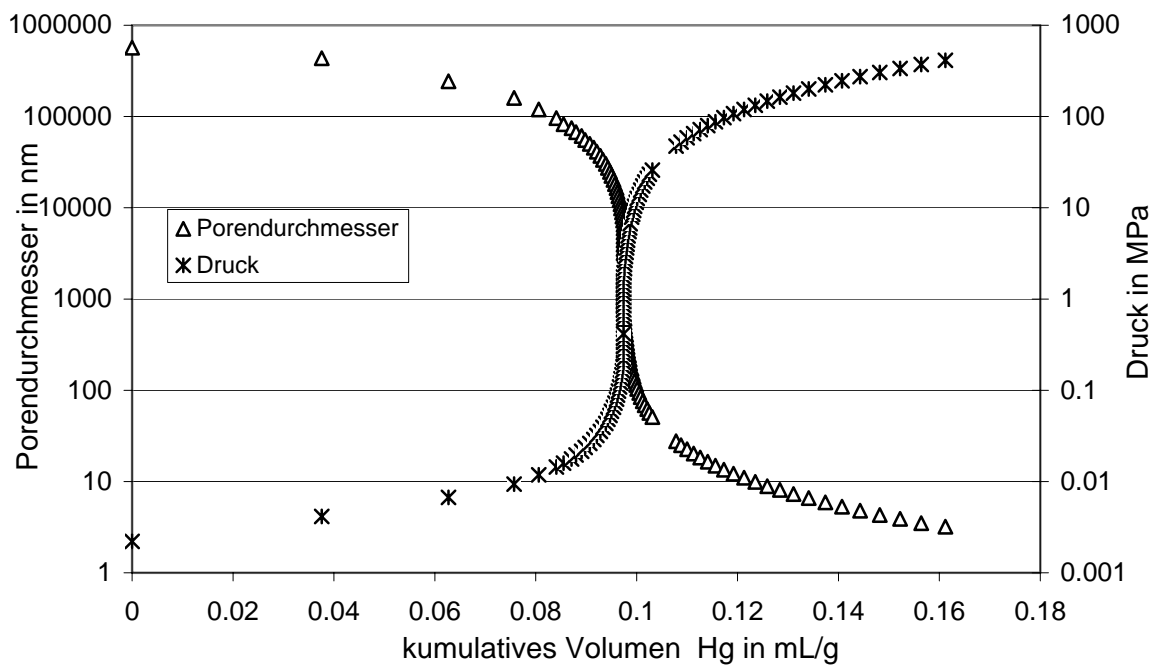


Abb. 5.24: Kumulatives Intrusionsvolumen für die eingearbeitete PCL-Probe. Dargestellt ist das kumulative Intrusionsvolumen im Verhältnis zum Porendurchmesser und Druck

Die Ergebnisse werden als kumulatives Intrusionsvolumen dargestellt. In Abb. 5.24 und Abb. 5.25 ist das sukzessiv intrudierte Quecksilbervolumen je Gramm Probe in Abhängigkeit von Porendurchmesser (nm) und Druck (MPa) für die eingearbeitete bzw. die ursprüngliche PCL-Probe aufgetragen.

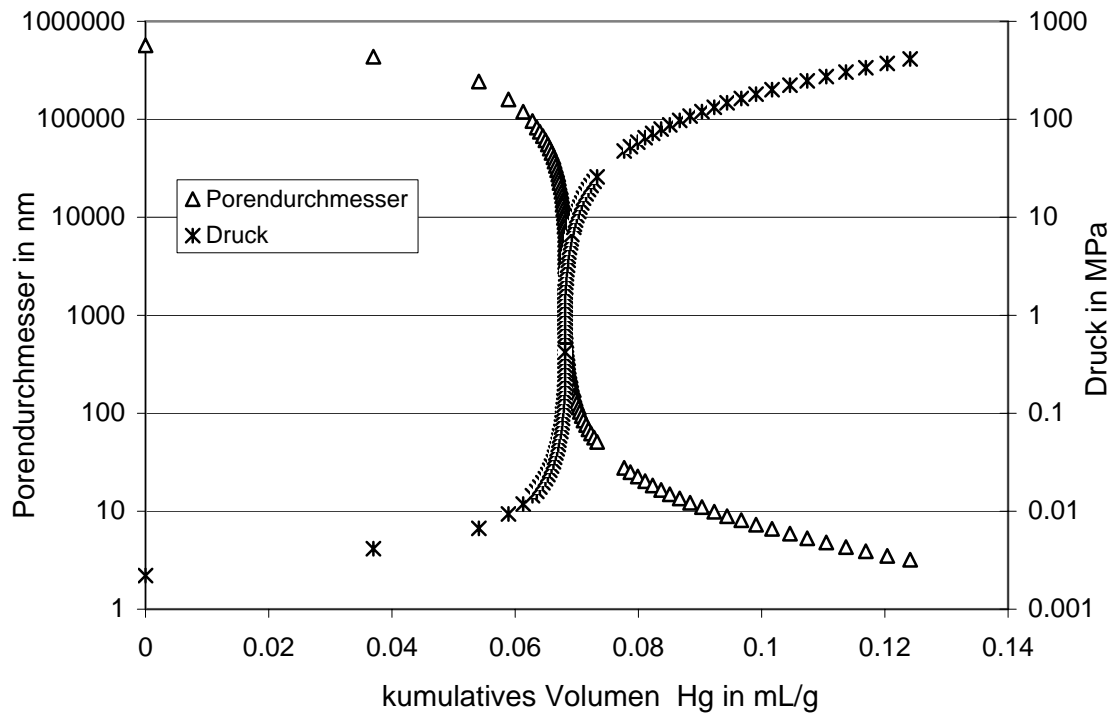


Abb. 5.25: Kumulatives Intrusionsvolumen für die ursprüngliche PCL-Probe. Dargestellt ist das kumulative Intrusionsvolumen im Verhältnis zum Porendurchmesser und Druck

Der Kurvenverlauf war für beide Probe sehr ähnlich. Am Anfang der Messung wurde die Proben-Oberfläche mit Quecksilber umschlossen. Deswegen wurde am Anfang eine Steigerung des Quecksilber-Verbrauchs beobachtet. Anschließend blieb der Quecksilberverbrauch für einen Porenbereich zwischen 10^4 nm und 10^2 nm trotz der Druckerhöhung (zwischen ca. 0,181 MPa und 1,744 MPa) für beide Proben konstant (Abb. 5.25 und Abb. 5.26). Das deutet darauf hin, dass in beiden Proben keine Poren zwischen 10^5 nm und 10^2 nm vorliegen. Erst als der angewandte Druck ca. 1,945 MPa betrug, wurde eine Zunahme bei dem Quecksilber-Verbrauch beobachtet. Der in diesem Bereich angewandte Druck entspricht dem Porenbereich ab ca. 10^2 nm. Die Zunahme des Quecksilber-Verbrauchs wurde für beide Proben bis zu einem Porenbereich von ca. 3 nm festgestellt. In beiden Fällen konnte kein Plateau erreicht werden, weil die Messmethode nur erlaubt, die Porengrößen bis 3 nm zu ermitteln. Am Ende der Messung lag die insgesamt verbrauchte Quecksilbermenge bei der eingearbeiteten PCL-Probe (ca. 0,16 mL/g) deutlich höher als bei der ursprünglichen Probe (ca. 0,12 mL/g) (Abb. 5.26). Das deutet darauf hin, dass beide Proben unterschiedliche Oberflächenstruktur hatten. Die eingearbeitete PCL-Probe benötigt aufgrund

ihrer porösen Oberflächenstruktur mehr Quecksilber, um die Oberfläche zu umschließen. Dagegen hat die ursprüngliche PCL-Probe eher eine glatte und ebene Oberflächenstruktur.

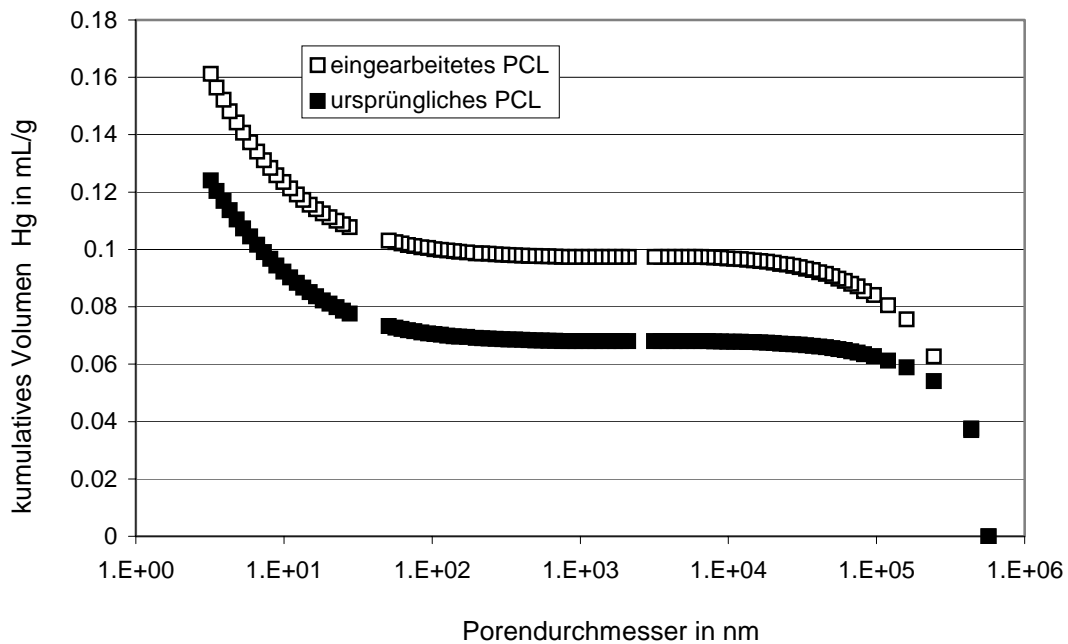


Abb. 5.26: Kumulatives Intrusionsvolumen für die eingearbeiteten und ursprünglichen PCL-Proben

Die Quecksilber- porosimetrie-Messung liefert reproduzierbare Werte für Aktivkohle (Sontheimer et al. 1985). In Abb. 5.27 sind die Messergebnisse von Sontheimer et al. (1985) für die unterschiedlichen Aktivkohlearten (SF 300, SNK 12, ROW 0.8) mit einem Porendurchmesser zwischen 10 nm und 10^4 nm dargestellt. Man erkennt aus der Abb. 5.27, dass sich die verschiedenen Aktivkohlen deutlich voneinander unterscheiden. So liegt die Hauptmenge der Makroporen bei der Sorte ROW 0.8 bei einem Porenradius von ca. 300 nm, während die Kohle SNK 12 den größten Anteil an Makroporen zwischen 800 nm und 1200 nm aufweist. SF 300 weist einen Porenbereich zwischen 300 nm und 800 nm auf. Für PCL zeigt die Quecksilber- porosimetrie-Messung hingegen, dass zwischen 10 nm und 10^4 nm keine Poren vorliegen.

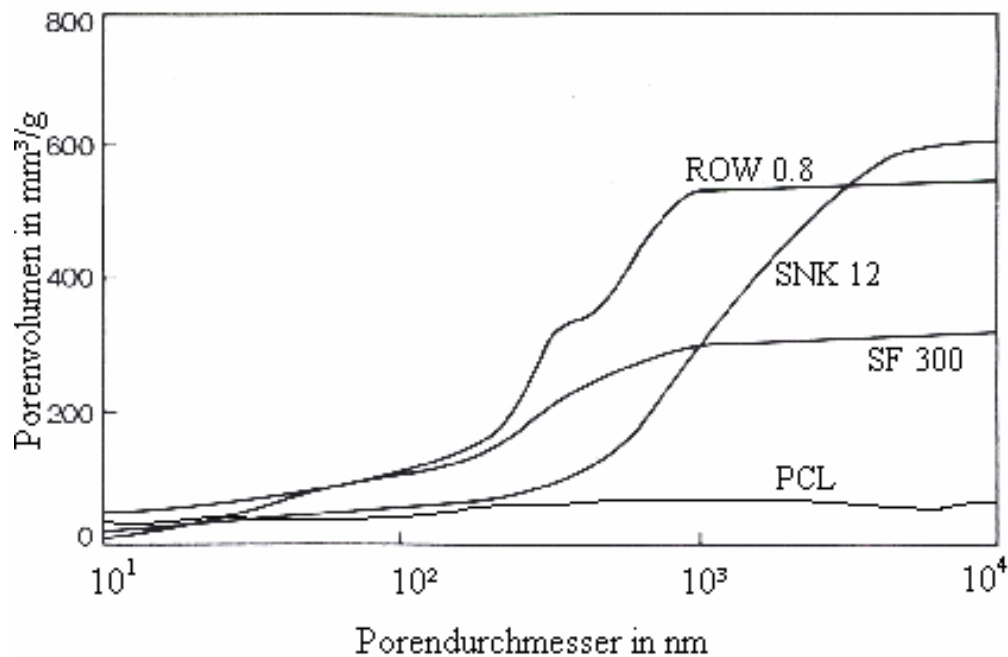


Abb. 5.27: Porenvolumenverteilung von für in der Wasserreinigung eingesetzte Aktivkohlen (Sontheimer et al. 1985) und PCL aus Messungen mit dem Quecksilberporosimeter

Bei der Quecksilber-Porosimetrie-Messung an Polymeren müssen jedoch einige Aspekte bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden, z. B. der Einfluss des Druckes auf die Probe. Das Verhalten unter dem angewandten Druck ist abhängig von den mechanischen Eigenschaften der Probe. Es liegen keine mechanischen Kenndaten über die Druckstabilität von PCL bei dem angewandten Druck vor. Die erhaltenen Messergebnisse könnten aufgrund der *Druckinstabilität* (Elastizität) von PCL zustande gekommen sein, welches die Existenz eines Porensystems im PCL vortäuscht. Es könnte sein, dass PCL nur bis zu einem bestimmten Druck (anhand der Messergebnisse bis ca. 1,737 MPa) seine Gestalt und Größe nicht ändert und *druckstabil* bleibt, aber bei hohen Drücken (anhand der Messergebnisse ab ca. 1,737 MPa) *druckinstabil* ist. Aufgrund seiner Elastizität wird das PCL komprimiert, was zu einer Volumenverminderung des PCL führt. Dies verursacht die Zunahme der verwendeten Quecksilbermenge und den scheinbaren Nachweis von sehr kleinen Poren. Am Ende der Messung wurde keine Deformation des PCL-Granulats beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass das vorliegende PCL-Granulat aufgrund seiner Elastizität ohne bleibende Verformung in seine Ausgangsform zurückgeht, wenn der angewendete Druck wieder abnimmt.

Es lässt sich deshalb aus den Quecksilber-Porosimetrie-Messungen nicht eindeutig feststellen, ob im PCL ein Porensystem im makro- und mesoporösen Bereich existiert. Deswegen wurden andere Messverfahren (REM und TEM) angewandt, um weitere Informationen über die Porenstruktur von PCL zu erhalten und die Ergebnisse aus den Hg-Porosimetrie Messungen zu überprüfen.

5.3.2 Oberflächenmorphologie

Ziel der Untersuchungen mittels REM war es, Informationen über die Oberflächenmorphologie von PCL zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde PCL-Granulat aus einer Denitrifikationssäule (Boley et al. 2003) nach unterschiedlicher Betriebsdauer untersucht. Die gesamte Betriebsdauer der Denitrifikationssäule betrug ungefähr 1 Jahr. Es wurden insgesamt fünf Proben untersucht. In Abb. 5.28 sind die untersuchten PCL-Proben abgebildet. Bei Probe 1 handelte es sich um PCL-Granulat, welches direkt aus der Verpackung genommen wurde („ursprüngliches“ PCL). Weitere vier Proben („eingearbeitetes“ PCL) wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Denitrifikationssäule entnommen. Die exakte Betriebsdauer der Denitrifikationssäule zum Zeitpunkt der einzelnen Probenahmen war nicht bekannt. Die Proben wurden nach der Folge ihrer Entnahme von 2 (kürzeste Betriebsdauer) bis 5 (längste Betriebsdauer) nummeriert. In der Denitrifikationssäule dienten die PCL-Granulate als Trägermaterial für den Biofilmaufwuchs und gleichzeitig als Kohlenstofflieferant für die Denitrifikation im Biofilm. Durch biologischen Abbau wurde das Granulat mit der Zeit abgebaut und deshalb, wie in der Abb. 5.28 deutlich zu erkennen ist, kleiner. Aufgrund einer längeren Aufbewahrungszeit nach der Probenentnahme war der Biofilm zum Zeitpunkt der Probenuntersuchung nicht mehr vorhanden. Das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war, Erkenntnisse über die Oberflächenstruktur des PCL zu erhalten.



Abb. 5.28: *PCL-Granulat aus der Denitrifikationssäule nach unterschiedlicher Betriebsdauer. Probe 1: ursprüngliches PCL-Granulat; Probe 2 bis Probe 5: PCL-Granulat aus der Denitrifikationssäule nach zunehmender Betriebszeit*

In Abb. 5.29 sind die REM-Aufnahmen der entsprechenden Proben abgebildet. Die Vergrößerung wurde jeweils so ausgewählt, dass das ganze Granulat Korn gut zu erkennen ist. Bei Probe 5 war es nicht möglich, ein einzelnes Körnchen darzustellen, da die Probe nahezu pulverförmig war.

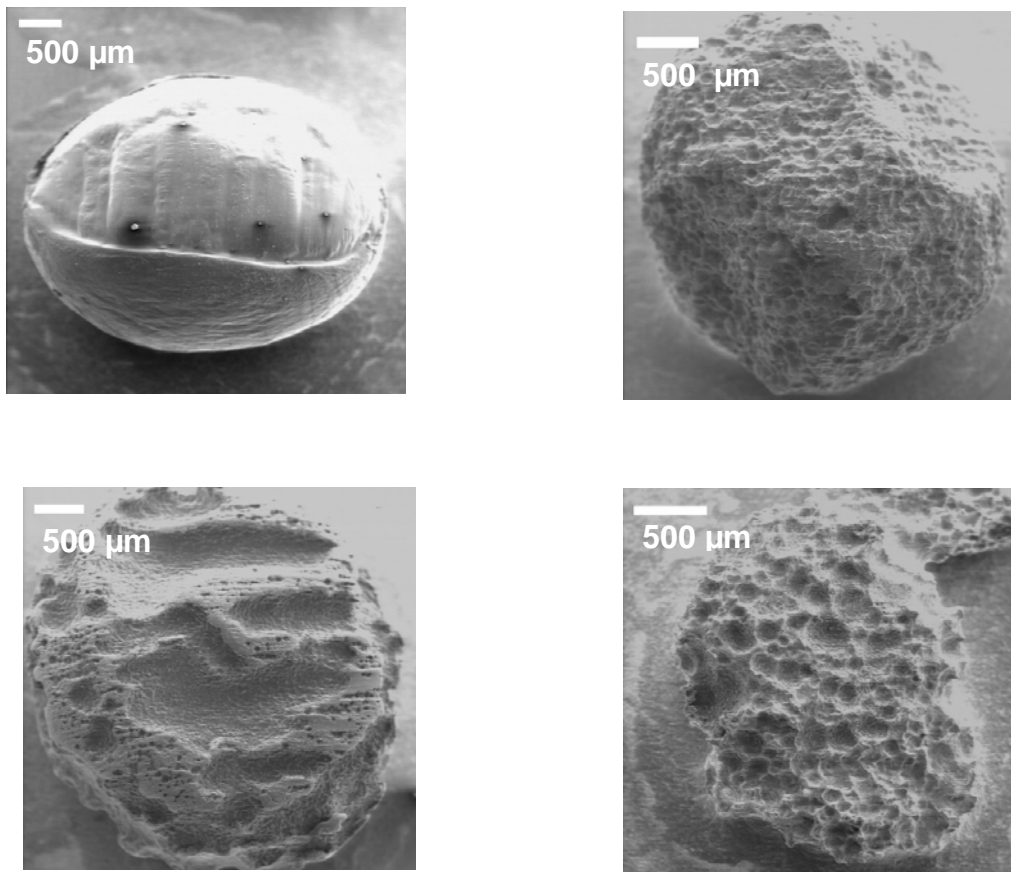


Abb. 5.29: REM-Aufnahmen der PCL-Proben: (a) Probe 1, ursprüngliches PCL, 22-fache Vergrößerung; (b) Probe 2 aus der Denitrifikationssäule, 30-fache Vergrößerung; (c) Probe 3 aus der Denitrifikationssäule, 25-fache Vergrößerung; (d) Probe 4 aus der Denitrifikationssäule, 35-fache Vergrößerung

Die Aufnahme der ursprünglichen PCL-Probe (Probe 1) (Abb. 5.29, (a)) zeigt, dass das Granulat Korn in der Mitte eine linienförmige Vertiefung besitzt. Bei Proben aus der Denitrifikationssäule (Probe 2 bis Probe 4) wurden keine linienförmige Vertiefungen auf der Oberfläche gefunden. Wie in Abb. 5.29 deutlich zu erkennen ist, wurde das PCL-Granulat aufgrund des mikrobiologischen Abbaus mit zunehmender Betriebsdauer abgebaut, und wie Abb.5.28 zeigt, wurden die Pellets auch kleiner.

Es wurden ähnliche Strukturen bei den Proben (Probe 2 bis 4), die nach mikrobiologischem Abbau aus der Denitrifikationssäule entnommen wurden, beobachtet. Abb. 5.30 zeigt REM-Aufnahmen der Probe 4 mit unterschiedlicher Vergrößerung als Beispiel. Die REM-Aufnahmen der anderen Proben (Probe 2 und 3) sind im Anhang A3.3 abgebildet. Die Porenstruktur bei Proben aus der Denitrifikationssäule (Probe 2 bis 4) ist gut erkennbar. Es wurden Poren mit unterschiedlicher Größe (zwischen 1 µm und 100 µm) bei diesen Proben

beobachtet. Zusätzlich wurden bei diesen Proben polygonale Strukturen festgestellt (Abb.5.30, s. die Pfeile in den Aufnahmen (d) und (f)).

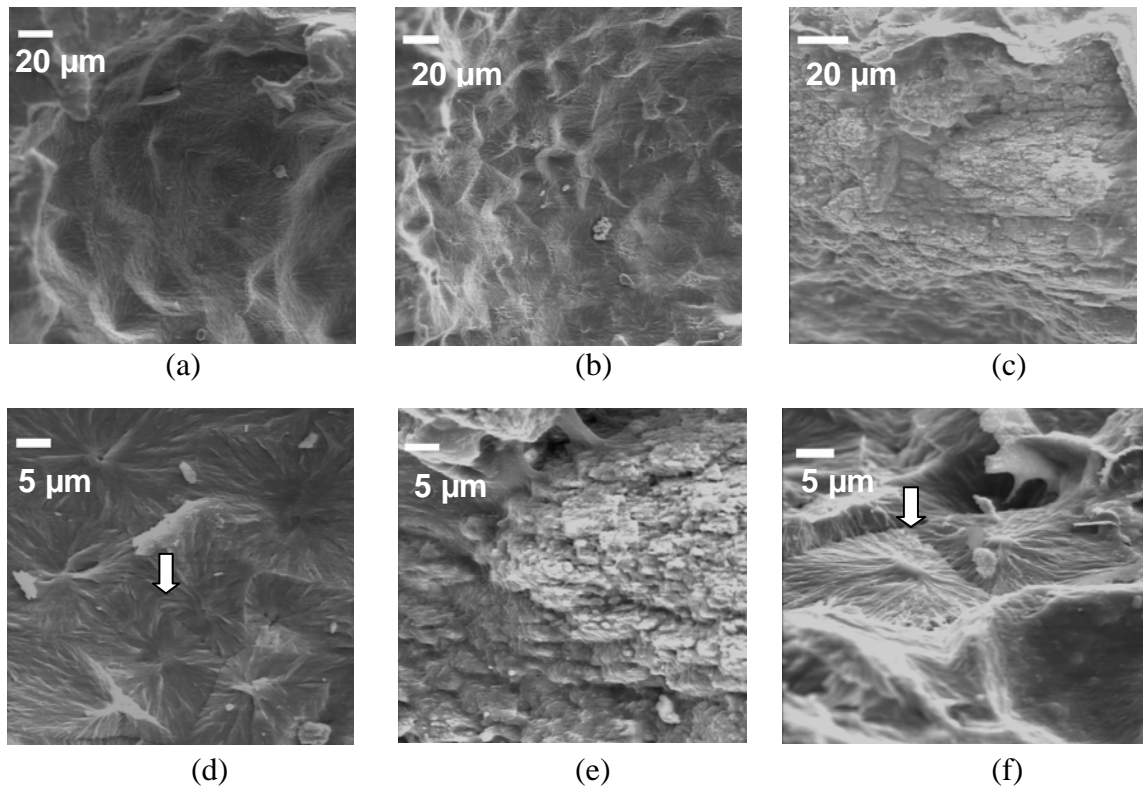


Abb.5.30: REM-Aufnahmen der Probe 4 (aus der Denitrifikationssäule) mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) und (b) 500; (c) 700; (d),(e) und (f) 2000

Es wurde ein großer Unterschied in den morphologischen Oberflächen-Strukturen bei Probe 2, Probe 3 und Probe 4 (den Proben aus der Denitrifikationssäule) im Vergleich zu Probe 1 (ursprüngliches PCL) festgestellt. Deswegen wurde die Aufnahme von Probe 1, um eventuelle Poren auf der Oberfläche zu überprüfen, bis 100 000 mal vergrößert. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abb. 5.31 gezeigt. Durch verschiedene Vergrößerungen der Aufnahme (Abb. 5.31, (a) bis (f)) wurde nachgewiesen, dass ursprüngliches PCL eine glatte und ebene Oberflächenstruktur hat. Anhand der Aufnahmen wurde keine poröse Struktur für dieses PCL beobachtet.

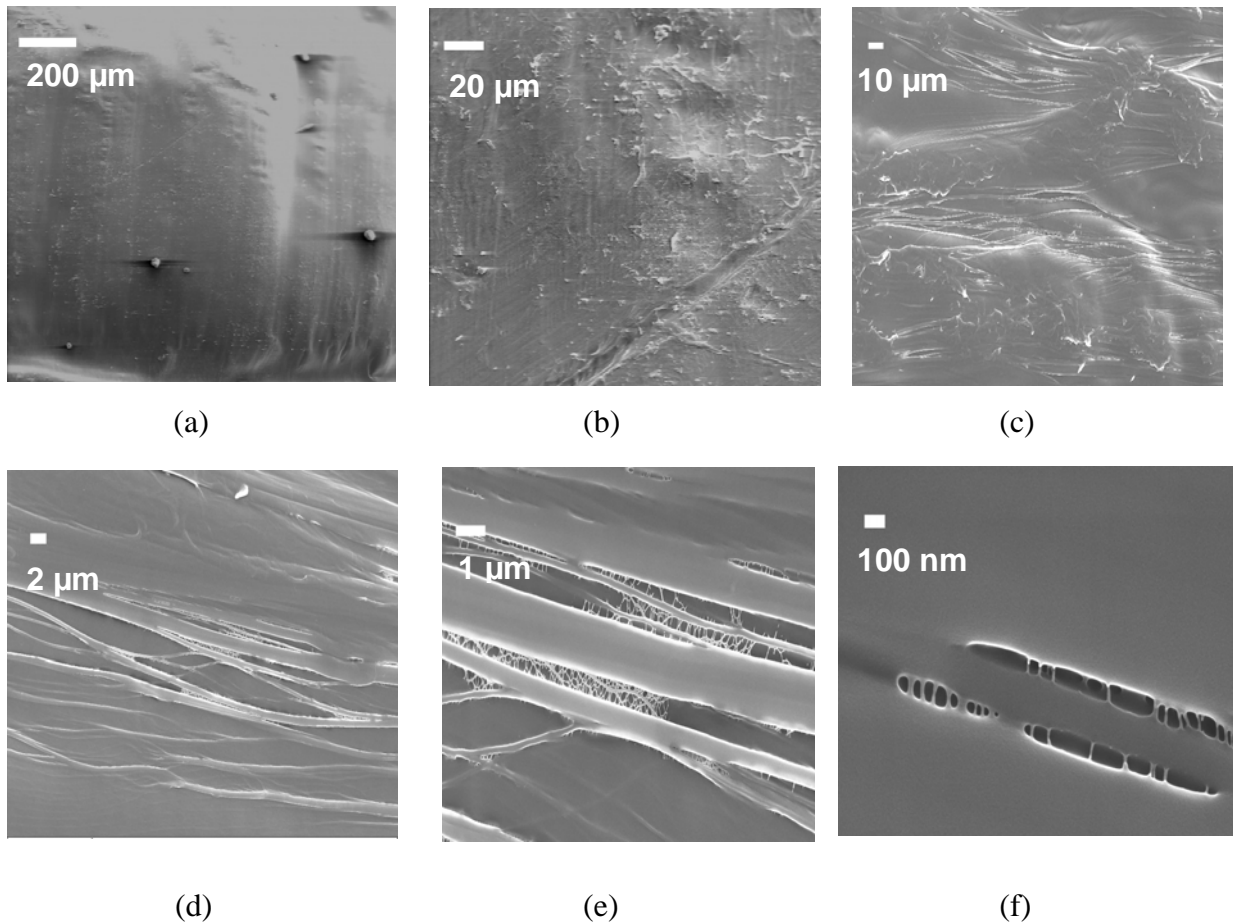


Abb. 5.31: REM-Aufnahmen der Probe 1 (ursprüngliches PCL) mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) 70; (b) 500; (c) 1000; (d) 5000 ;(e) 20 000 und (f)100 000

Diese unterschiedliche morphologische Struktur von ursprünglichem PCL (Probe 1) und PCL aus der Denitrifikationssäule (Probe 2, 3, 4 und 5) lässt sich durch die Verarbeitung von PCL erklären, da die Verarbeitungsbedingungen für die Materialeigenschaften eine große Rolle spielen. Je nach den Verarbeitungsbedingungen werden bei Polymeren sehr verschiedene morphologische Strukturen erhalten. Das im Rahmen der Arbeit eingearbeitete PCL-Granulat wird mit der Spritzguss-Methode hergestellt. Beim Spritzguss wird das Ausgangsmaterial, vorliegend als Granulat, aus einem Trichter der Spritzgießmaschine zugeführt. Über eine Schnecke wird das Granulat weiterbefördert und durch Erwärmung aufgeschmolzen und homogenisiert. Anschließend wird die Schmelze unter hohem Druck (500 bis 2000 bar) durch eine Düse über das Spritzgießwerkzeug in eine Form eingespritzt und durch den Nachdruck verdichtet. Die Verfestigung (Solidification) geschieht durch Abkühlung. Nach kurzer

Kühlzeit öffnet sich das Spritzgusswerkzeug und stößt das fertige Spritzgussteil (Formteil) aus. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch (Rheinfeld 1980).

Im Spritzgießprozess spielt beim Zustandekommen der gewünschten Formteilqualität die Temperatur eine Rolle. Beim Einspritzen bildet sich an der kalten Formwand eine starke Haut (ca. 0,05 mm) aufgrund des schnellen Abkühlens in der gekühlten Form. Dagegen kühlt sich die in der Mitte nachfließende Schmelze langsamer ab und erzeugt eine radiale Orientierung von Polymersegmenten bzw. Füllstoffteilchen. In der Schmelze treten Kettenverdrillungen auf, die zur Bildung stark unregelmäßiger Kristalle führen. Bei der Kristallisation aus der Schmelze entstehen manchmal polykristalline Bereiche, die wegen ihrer Kugelform *Sphärolithe* genannt werden (Elias 1981; Hiemenz 1984; Beekmans und Vancso 2000; Ravve 2000). Nach den Angaben der Fa. DOW ist PCL ein teilkristallines Polymer mit einem Kristallinitätsgrad von 50 bis 60 %. Es ist daher davon auszugehen, dass bei der Verarbeitung von PCL-Granulat während des Abkühlens eine glatte und nicht sphärolitische Haut (Oberfläche) entsteht. Deswegen wurde bei den REM-Untersuchungen eine glatte Oberfläche bei der ursprünglichen PCL-Probe beobachtet. Dagegen wurden bei den Proben nach Einsatz in einer Denitrifikationssäule (Probe 2 bis 4) sphärolitische und poröse Strukturen beobachtet. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei diesen Proben die Haut (Oberfläche) des PCL durch biologischen Abbau in der Denitrifikationssäule abgebaut wurde. Die REM-Aufnahmen dieser Proben zeigen nicht die Oberfläche (Haut), sondern die Innenstruktur (langsam abgekühlte Schmelze) des PCL. Die Anwesenheit von Sphärolithen in der Innenstruktur des eingearbeiteten Polymers in den Proben 2 bis 5 bestätigt diese Aussage. Es lassen sich bei den Proben 2, 3 und 4 die Sphärolithe unter dem REM deutlich erkennen (Abb.5.30, s. die Pfeile in (d) und (f)). Sphärolithe erscheinen in REM-Aufnahmen wie ein „typisches Malteserkreuz“ (Elias 1981; Barham 1991; Tieke 1997; Sawyer und Grubb 1996). Die Durchmesser der Sphärolithe liegen in den Proben zwischen ca. 20 µm und 80 µm. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den in der Literatur gezeigten sphärolitischen Innenstrukturen von PCL (Sawyer und Grubb 1996; Jiang et al. 2003; Yong et al. 2003).

Abschließend lässt sich feststellen, dass das ursprüngliche PCL aufgrund des Verarbeitungsprozesses eine glatte und ebene Oberfläche hat. Durch mikrobiologischen Abbau in der Denitrifikationssäule wird die Oberfläche (Haut) des PCL abgebaut und es wird die poröse, sphärolitische Innenstruktur sichtbar.

Es war nicht möglich, die Innenstruktur von ursprünglichem PCL mittels REM zu untersuchen. Dieses lag an der Elastizität des PCL, welches sich nicht mittels herkömmlicher Methoden (z. B. Rasierklinge) schneiden ließ, da sich das Material verformt. Da im Rahmen der Doktorarbeit die Sorptionsversuche mit ursprünglichem PCL durchgeführt wurden, war es wichtig, die Innenstruktur von ursprünglichem PCL zu untersuchen und die Innenstruktur-Aufnahmen von eingearbeitetem und ursprünglichem PCL zu vergleichen. Mit diesen Informationen sollten dann Hinweise auf den Sorptionsmechanismus erhalten werden. Daher mussten die PCL-Proben mit einer besonderen Präparationstechnik (Mikrotomie) vorbereitet werden, um eine repräsentative Aufnahme der Innenstruktur zu erhalten. Die Innenstruktur-Untersuchungen wurden mittels TEM, aufgrund seiner besseren Auflösung im Vergleich zur REM, durchgeführt.

5.3.3 Innere Morphologie

Für die TEM-Untersuchungen dieser Arbeit durfte die Probendicke nicht mehr als 300 nm betragen. Zuerst wurde das PCL-Granulat, ohne Einbettungsprozess, direkt mit Hilfe eines Diamantmessers geschnitten. Aber die Ergebnisse zeigten, dass die Schitte eine Schichtdicke von 500 nm bis 1 μ m Dicke aufwies. Diese Schnitte waren für TEM-Messungen nicht geeignet. Deswegen wurden die TEM-Proben mit dem Ultramikrotomie-Verfahren vorbereitet, um eine dünnere und repräsentative Probe für die Untersuchung der Innenstruktur zu erhalten. Als Einbettungsmaterial wurde ein polares Polymer, LR-White, verwendet. Bei dem Einbettungsprozess wurde zuerst das ganze Granulat eingebettet. Nach dem Schneiden der eingebetteten Proben waren die Schnitte ca. 300 nm bis 500 nm dick. Das ganze Granulat ließ sich trotzdem nicht dünn genug schneiden. Aus praktischen Gründen wurde dann das PCL-Granulat mit Hilfe einer Rasierklinge zuerst in kleine Stücke geschnitten. Danach wurde jedes kleine PCL-Stück getrennt eingebettet. Die Probendicke nach dem Schneiden betrug nun zwischen 80 nm und 150 nm.

Für die PCL-abbauenden Bakterien wurde eine andere Probenvorbereitungsmethode angewandt. Vor der Einbettung wurden zuerst die PCL-abbauenden Bakterien aus der wässrigen Phase entfernt. Danach wurden sie fixiert, entwässert und eingebettet. Abschließend wurden die Bakterien mit Hilfe eines Mikrotoms geschnitten. Die Probenvorbereitungen für die PCL- und Bakterien-Proben sind im Kap. 4.5.2.2 beschrieben.

5.3.3.1 Unbeladenes PCL

In Abb. 5.32 und Abb. 5.33 sind die TEM-Aufnahmen der PCL-Probe (ohne Schadstoff-Beladung) mit unterschiedlicher Vergrößerung gezeigt. Die Aufnahmen wurden bis 40 000-fach vergrößert. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit von PCL waren die Aufnahmen ab dieser Vergrößerung kontrastarm. Um ausreichend Kontrast zu erhalten, wurden keine präparativen Methoden wie die chemische Kontrastierung benutzt, weil solche Methoden den Nachteil haben, in der Abbildung artifizielle Substrukturen zu zeigen (Sawyer und Grubb 1996).

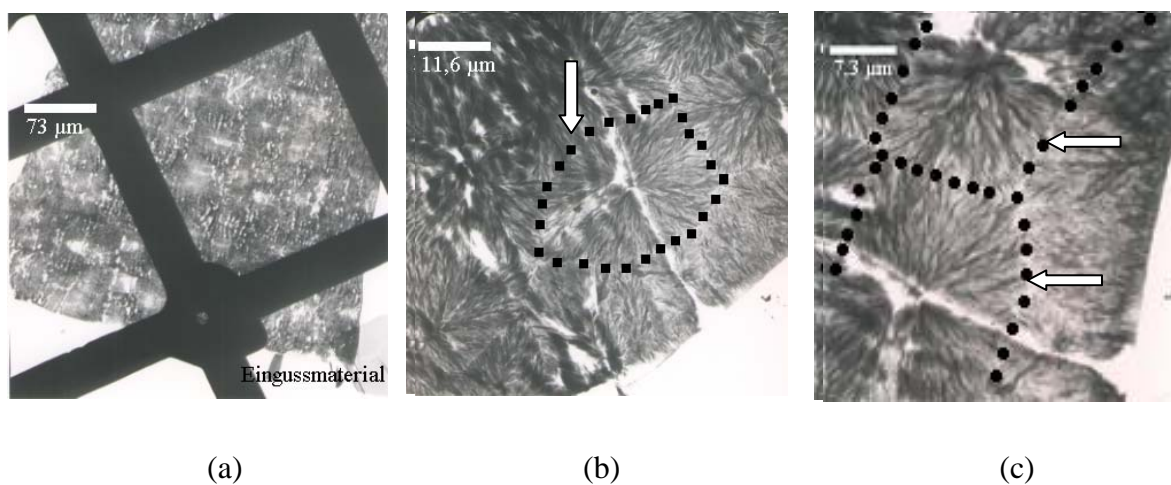


Abb. 5.32: TEM-Aufnahmen der schadstofffreien PCL-Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a)200; (b) 1250; und (c)2000

In Abb. 5.32 (a) ist der untersuchte PCL-Schnitt zusammen mit dem TEM-Proben-träger (TEM-Gitter) und dem Einbettungsmaterial zu sehen. Der PCL-Schnitt wurde mit dem Einbettungsmaterial beschichtet. Es lässt sich einfach zwischen dem Einbettungsmaterial und dem Probeschnitt unterscheiden. Die Farbe des Einbettungsmaterials ist hellgrau und überall einheitlich. Das zeigt, dass die Probendicke überall fast gleich ist.

Bei der stärksten Vergrößerung der Aufnahmen (Abb.5.32, s. die Pfeile (b) und (c)) wurden Sphärolith-Strukturen wie bei den mittels REM untersuchten, Proben (Kap. 5.3.2) nach biologischer Einarbeitung beobachtet. Diese charakteristische Struktur wurde bei allen untersuchten PCL-Schnitten eindeutig nachgewiesen. Der Durchmesser der Sphärolithe lag wie bei den REM-Aufnahmen zwischen ca. 20 μm und 40 μm. Die Übereinstimmung

zwischen REM- und TEM-Messungen zeigt, dass keine physikalischen Artefakte bei der TEM-Probenvorbereitung (weder während des Schneidprozesses mit dem Mikrotome noch während der TEM-Untersuchungen durch Elektronenstrahlung) entstehen. Zusätzlich bestätigen die erhaltenen TEM-Aufnahmen die Annahme aus Kap. 5.3.2, dass die REM-Aufnahmen der eingearbeitete PCL-Proben nicht die Oberfläche (Haut), sondern die Innenstruktur des PCL zeigen.

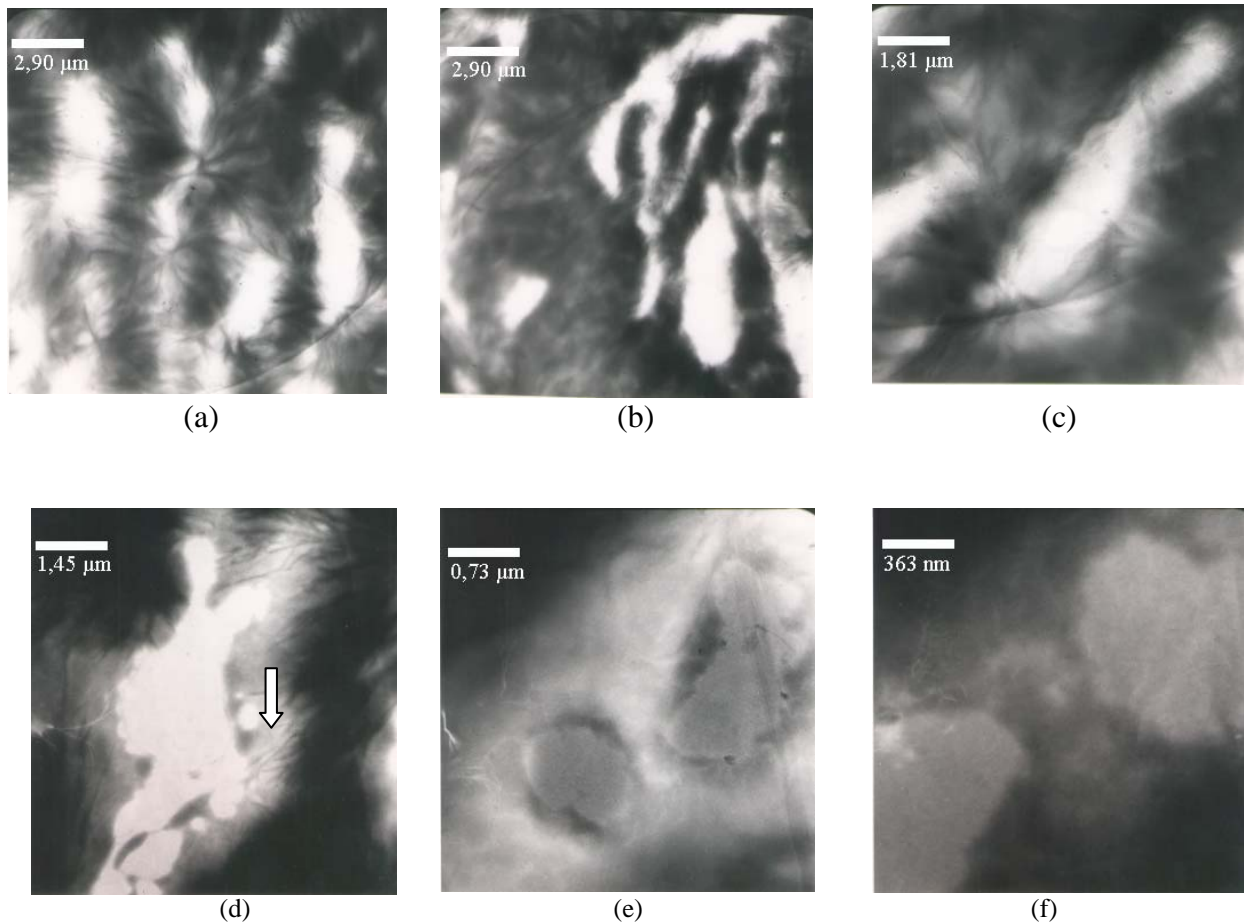


Abb. 5.33: TEM-Aufnahmen der schadstofffreien PCL-Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) und (b) 5000; (c) 8000; (d) 10 000; (e) 20 000 und (f) 40 000

Abb. 5.33 ((a) bis (f)) zeigt Aufnahmen der schadstofffreien Probe in verschiedener Vergrößerung (jeweils 5000-, 8000-, 10 000-, 20 000- und 40 000-fach) dargestellt. Auf den Aufnahmen sind haarige Strukturen zu erkennen. Diese haarigen Strukturen könnten die lamellenartige Struktur in den Sphärolithen andeuten. Der Pfeil in Abb. 5.33 (d) zeigt als

Beispiel auf die einzige *Lamelle* im Polymer. Die charakteristische Dicke der lamellenartigen Strukturen in Polymeren variiert zwischen 5 nm und 50 nm (Sawyer und Grubb 1996). Laut Literaturangaben beträgt die Dicke dieser Strukturen in PCL zwischen ca. 5 nm und 15 nm (Hocquet et al. 2002; Yong et al. 2003). Aufgrund der starken Vergrößerung der Aufnahmen lässt sich die Dicke der lamellenartigen Strukturen in PCL in den Aufnahmen nicht genau feststellen. Aber die Größenordnung dieser Strukturen in den Aufnahmen liegt wie in den Literaturangaben im nm-Bereich.

Bei den Aufnahmen (Abb. 5.32 und Abb. 5.33) sind helle und dunkle Stellen zu erkennen. Es ist zu beachten, dass es innerhalb der hellen oder dunklen Bereiche auch Kontrastunterschiede gibt. Die Formen der hellen Bereiche sind unterschiedlich wie z. B. streifenförmig (Abb. 5.33, (a)) oder kugelförmig (Abb. 5.33, (e)).

Die hellen Bereiche umfassen Längen und Durchmesser von unterschiedlicher Größenordnung. Diese liegen jeweils zwischen 4 μm bis 12 μm bzw. 1 μm bis 3 μm . Die streifenförmigen hellen Bereiche verlaufen in unterschiedlichen Richtungen (horizontal oder vertikal).

Der Kontrast im TEM wird durch Streuung der Elektronen im Präparat erzeugt. Dabei beeinflussen Dicke des Präparats, seine Dichte und die Präparatstruktur den Bildkontrast (Goodhew und Humphreys 1991; Sawyer und Grubb 1996). Die Dicke der PCL-Schnitte ist vermutlich überall einheitlich. Da auf den Aufnahmen der mit Einbettungsmittel durchdrungenen PCL-Probe die Farbe des Einbettungsmittels überall einheitlich war, lässt sich eindeutig schließen, dass auch die Dicke des PCL-Schnittes einheitlich ist. Daher ist davon auszugehen, dass die Präparatdicke in den vorliegenden Aufnahmen keine wesentliche Rolle für den Kontrastunterschied in den TEM-Aufnahmen spielt. Es ist somit zu vermuten, dass bei den Aufnahmen die PCL-Ketten-Verteilungen (Masse) und die PCL-Struktur (Anteil der kristallinen und amorphen Bereiche) zum Kontrastunterschied beitragen.

Bei den TEM-Aufnahmen werden die Elektronen an den Bereichen, in denen mehr Material (Massendicke) vorhanden ist, stärker gestreut. Diese Bereiche erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild dunkler. Dagegen wirken die Bereiche mit weniger Material heller (Heimendahl 1970). Dies könnte eine mögliche Ursache für den Kontrast bei den Aufnahmen sein. Es ist daher davon auszugehen, dass in den dunklen Bereichen im Vergleich zu den helleren Bereichen mehr PCL-Material vorhanden ist. Weil es innerhalb der hellen Bereiche auch Kontrastunterschiede gibt, lässt sich nicht völlig ausschließen, dass in den

helleren Bereichen kein PCL-Material vorhanden ist bzw. diese nur durch Hohlräume entstehen.

Zusätzlich könnte für den Kontrastunterschied bei den Aufnahmen auch die Struktur von PCL eine Rolle spielen. PCL besteht aus kristallinen und amorphen Bereichen. In den kristallinen Bereichen des PCL sind die Polymerketten regelmäßig angeordnet. Dagegen sind in den amorphen Bereichen die Atompositionen zufällig räumlich verteilt (Cowie 1997). Dadurch ist bei den amorphen Teilen das *freie Volumen* (unbesetzt bzw. leerer Raum in einem Polymer, der durch die unzugängliche Packung ungeordneter Ketten in den amorphen Bereichen zustande kommt) größer als bei den kristallinen Teilen (Elias 1981; Cowie 1997). Es ist zu vermuten, dass bei Streuung der Elektronen durch die kristallinen Teile diese Bereiche im Bild aufgrund ihrer geordneten Struktur dunkler erscheinen. Dagegen wirken die amorphen Bereiche in den Aufnahmen heller, wenn die Elektronen durch das freie Volumen gestreut werden. Jedoch sind Informationen über die PCL-Ketten-Verteilungen (Massendichte) in den amorphen und kristallinen Bereichen des PCL nicht zu erhalten. Es könnte genauso viel Polymermasse in den amorphen Teilen von PCL wie in den kristallinen Teilen vorhanden sein. Deswegen lässt sich bei der Interpretation nicht eindeutig festlegen, ob die helleren Bereiche der TEM-Aufnahmen von PCL amorph und die dunkleren Bereiche kristallin sind.

Um weitere Informationen zu erhalten, wurde die innere Morphologie von eingearbeitetem PCL (aus der Denitrifikationssäule nach biologischem Abbau) untersucht und die erhaltenen Ergebnisse wurden miteinander verglichen.

5.3.3.2 PCL aus der Denitrifikationssäule nach biologischem Abbau

Zur Untersuchung der inneren Morphologie von biologisch eingearbeiteten PCL-Proben wurde das PCL-Granulat aus einer Denitrifikationssäule verwendet (Boley et al. 2003). Das Alter des PCL-Granulates betrug ca. 17 Monate. Das eingearbeitete PCL-Granulat wurde wie die anderen PCL-Granulate vorbereitet (Kap. 4.5.2.2). Aufgrund einer längeren Lagerungszeit nach der Probenentnahme war der Biofilm zum Zeitpunkt der Probenuntersuchung nicht mehr vorhanden.

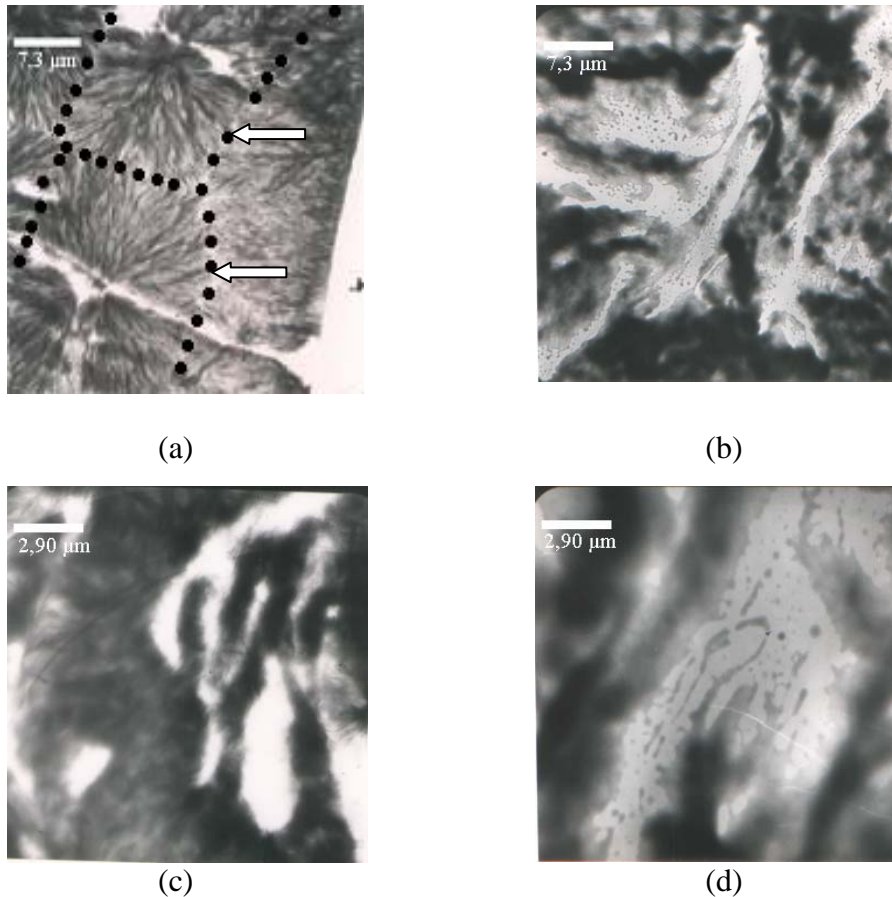


Abb. 5.34: TEM-Aufnahmen einer ursprünglichen- (a) und (c) und einer eingearbeiteten (b) und (d) PCL-Probe jeweils mit 2000 und 5000-facher Vergrößerung

In Abb. 5.34 werden die TEM-Aufnahmen der eingearbeiteten PCL-Probe im Vergleich zur ursprünglichen PCL-Probe gezeigt. Für jede Probe wurde die 2000- und 5000-fache Vergrößerung dargestellt. Bei der eingearbeiteten PCL-Probe lassen sich Veränderungen in der Innenmorphologie durch den mikrobiologischen Abbau erkennen. Die Sphärolith-Strukturen der ursprünglichen PCL-Probe (schadstoffbeladene und schadstofffreie PCL-Probe) (Abb. 5.34 ,s. die Pfeile (a)) sind bei der eingearbeiteten nicht mehr deutlich zu erkennen (Abb. 5.34, (b)). Jedoch wurde bei den eingearbeiteten PCL-Proben, die mittels REM untersucht wurden, die Sphärolith-Strukturen festgestellt (Abb. 5.30). Es ist zu vermuten, dass die morphologische Veränderung im Polymer am Alter des Granulates liegt. Die Deformation oder der Abbau der Polymerstruktur nimmt mit der Betriebszeit zu (Rutkowska et al. 1998 a; Lefevre et al. 2002). Das Alter der in diesem Abschnitt untersuchten eingearbeiteten PCL-Probe war 17 Monate. Dagegen war das Alter der eingearbeiteten PCL-Probe, die mittels REM untersucht wurde, ca. 12 Monate. Daher ist es

wahrscheinlich, dass die Sphärolith-Strukturen bei der 17 Monate alten PCL-Probe durch die Bakterien teilweise deformiert bzw. durch Abbau verändert wurden.

Es wurden in den Aufnahmen auch helle und dunkle Stellen beobachtet, jedoch weisen sie nicht die gleichen Strukturen wie bei den ursprünglichen PCL-Proben auf. Im Inneren der helleren Bereiche wurden punktförmige, dunklere Strukturen sichtbar, die einige Mikrometer groß sind (Abb. 5.34 (b) und (d)).

Die Abbaubarkeit von PCL wurde von vielen Autoren untersucht (*Benedict et al. 1983 a und b; Rutkowska et al. 1998 b; Yakabe und Tadokoro 1993; Yakabe und Kitano 1994*). Verschiedene Faktoren wie z. B. die Art der Mikroorganismen oder der Mischkultur, das Molekulargewicht des Polymers, die Biofilmformation und die Polymerstruktur (kristalline und amorphe Anteile) können die Abbaubarkeit von PCL beeinflussen (*Goldberg 1995*). So wurde gefunden, dass die amorphen Bereiche des PCL von Mikroorganismen zuerst abgebaut werden, was an deren einfacheren Zugänglichkeit und dem größeren freien Volumen (leeres Volumen) im Vergleich zum kristallinen Anteil liegt (*Rutkowska et al. 1998 a und b; Goldberg 1995; Chen et al. 2000*). Die durch mikrobiologischen Abbau verursachten morphologischen Änderungen geben mehr Hinweise über die amorphen und kristallinen Anteile des PCL. In den TEM-Aufnahmen wurden innerhalb der helleren Bereiche mehr zerstörte Strukturen als in den dunklen beobachtet. Anhand der Aufnahmen und laut Literaturangaben ist zu vermuten, dass der Kontrastunterschied in den TEM-Aufnahmen durch den Strukturunterschied im PCL verursacht wird. Die Beobachtungen weisen darauf hin, dass in den Aufnahmen die helleren Stellen die amorphen Teile und die dunkleren Stellen die kristallinen Bereiche von PCL zeigen. Die in den hellen Bereichen beobachteten punktförmigen, dunklen Strukturen sind vermutlich die nicht abgebauten PCL-Reste (Rückstände). Diese Informationen lassen immer noch keine Aussage über die Poren bzw. die Hohlräume im PCL zu. Weil es innerhalb der amorphen Bereiche des PCL-Granulates auch Kontrastunterschiede gibt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es in den hellsten Bereichen gar kein PCL-Material gibt d.h. diese nur Hohlräume widerspiegeln.

5.3.3.3 β -Endosulfan-beladenes PCL

Um Hinweise über die Sorption von Schadstoffen an PCL zu erhalten, wurden β -Endosulfan-beladene PCL-Proben mittels TEM untersucht. Die Gesamtbeladung von PCL betrug nach dem Beladungsversuch über 30-Tage ca. ein Milligramm β -Endosulfan je Gramm PCL. Die Proben wurden wie die schadstofffreien PCL-Proben für die Aufnahme vorbereitet.

Die Aufnahmen sind in Abb. 5.35 gezeigt. Die Anwesenheit von Sphärolith-Strukturen wurde bei der geringsten Auflösung der Aufnahme auch bei β -Endosulfan-beladenem PCL bestätigt (Abb.5.35 (b)). Die Durchmesser der Sphärolithe lagen auch in der gleichen Größenordnung, d.h. zwischen 20 μm und 40 μm , wie bei der schadstofffreien PCL-Probe. Bei den Aufnahmen wurden, wie bei den PCL-Proben ohne β -Endosulfan-Beladung, helle und dunkle Bereiche festgestellt. Dieser Kontrastunterschied wird, wie in Kap. 5.3.3.2 erklärt, vermutlich durch die PCL-Massen-Verteilung im PCL verursacht.

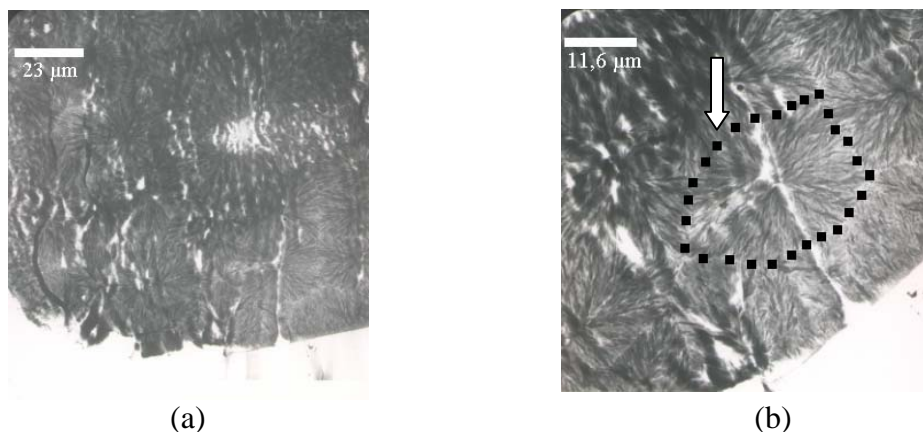


Abb. 5.35: TEM-Aufnahmen der β -Endosulfan-beladenen PCL-Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) 630 und (b) 1250

Abb. 5.36 ((a) bis (f)) zeigt die vergrößerten Aufnahmen (jeweils 6300-, 10 000- und 20 000-fach) der β -Endosulfan-beladenen Probe. Der große Unterschied zwischen den Aufnahmen der β -Endosulfan-beladenen und der β -Endosulfan-freien PCL-Proben besteht in der Anlagerung einer unbekannt, kristallinen Struktur am Rand der amorphen Bereiche in den β -Endosulfan-beladenen Proben. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurde durch zwei β -Endosulfan-beladene PCL-Proben, die voneinander unabhängig und nach der gleichen Methode vorbereitet wurden, bestätigt. Es wurde bei fast allen β -Endosulfan-beladenen

Proben das gleiche Erscheinungsbild am Rand der amorphen Bereiche festgestellt (Abb. 5.36). Ihre Partikel- oder Tröpfchengröße liegt im nm-Bereich. Die Anlagerung der unbekannt Strukturen ist hauptsächlich auf die Ränder der amorphen Bereiche begrenzt. Aber sie wurde bei einigen Proben zusätzlich im Inneren der amorphen Bereiche beobachtet (Abb. 5.36,(c) und (d)).

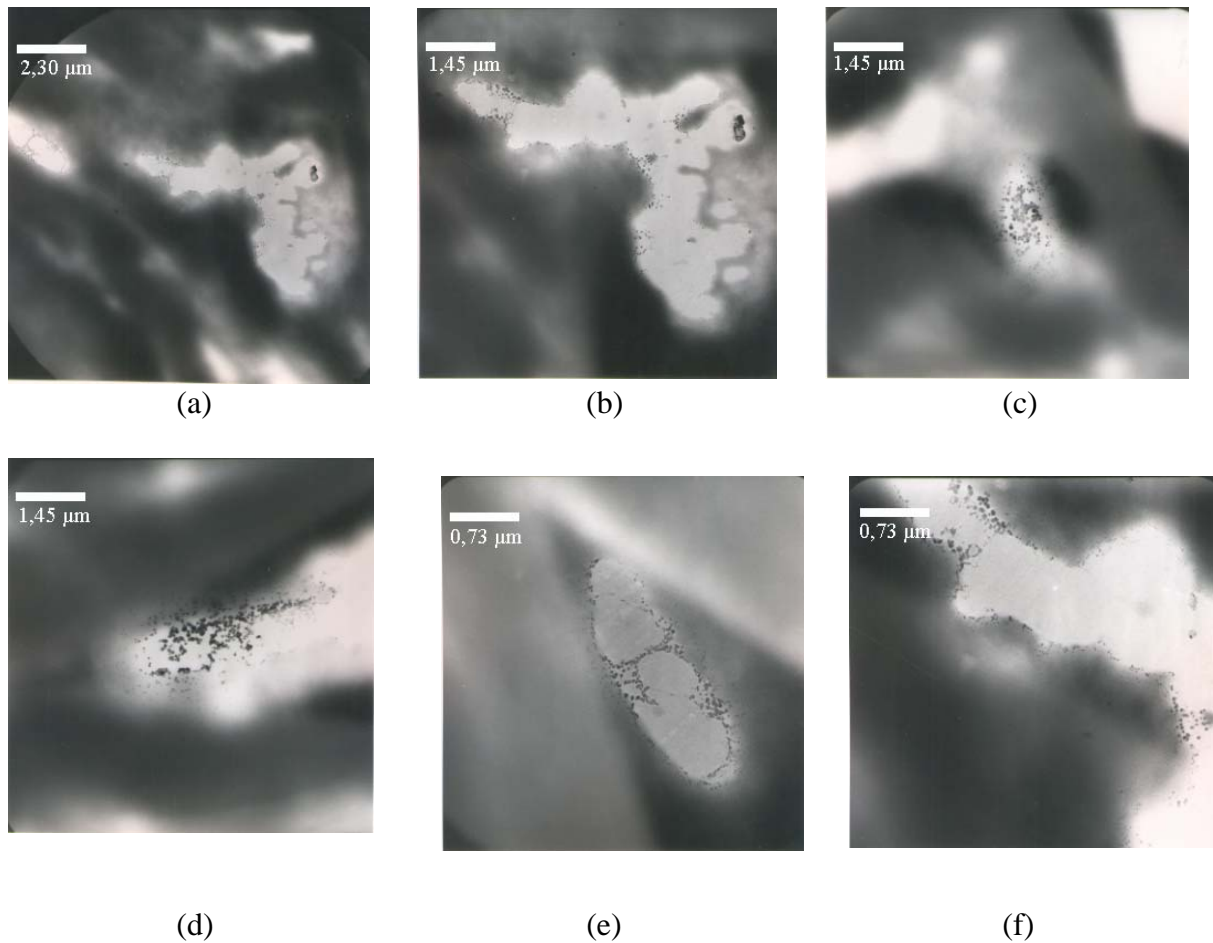


Abb. 5.36: TEM-Aufnahmen der β -Endosulfan-beladenen PCL-Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) 630; (b), (c) und (d) 10 000 und (e) und (f) 20 000

Da schadstoffbeladenen und die schadstofffreien Proben wurden nach der gleichen Methode vorbereitet waren, lag der einzige Unterschied in der Anwesenheit von β -Endosulfan in den schadstoffbeladenen Proben. Es ist naheliegend, dass diese unbekannt kristallartigen Erscheinungen somit durch β -Endosulfan-Beladung zustande gekommen sind. Es ist jedoch

fraglich, wie diese unbekannt Strukturen entstanden sind. Bevor mögliche Annahmen oder Hypothesen über den Sorptionsmechanismus von Schadstoffen an PCL anhand der erhaltenen TEM-Bilder gemacht werden, müssen zunächst folgende Punkte diskutiert bzw. untersucht werden:

- (i) Informationen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser unbekannt Strukturen
- (ii) Mögliche Artefakte bei der Probenvorbereitung
- (iii) Der Einfluss von PCL-abbauenden Bakterien

Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob die unbekannt Substanz β -Endosulfan ist. Deswegen musste dies mittels anderer Methoden geprüft werden, um Informationen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der unbekannt, angelagerten Strukturen zu erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse ist ein häufig verwendetes Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Kristallsymmetrie (Quinn 1970; Ladd und Palmer 1993). Die bekannte Kristallstruktur von β -Endosulfan-Standards könnte als Ausgangspunkt für die Strukturbestimmung der unbekannt Substanz in dem Polymer dienen. Um jedoch mit dieser Methode Ergebnisse zu erzielen, sollte die optimale Kristallgröße im μm -Bereich liegen. Zusätzlich sollte die Menge der unbekannt Substanz im Polymer im Bereich der Nachweisgrenze und darüber liegen. Die erhaltenen Messergebnisse haben gezeigt, dass sich aufgrund der sehr kleinen Größe (im nm-Bereich) und niedrigen Konzentration im Polymer (1 mg β -Endosulfan je Gramm PCL) mittels Röntgenstrukturanalyse keine Informationen über die unbekannt Kristallstruktur erhalten lassen.

Eine andere Möglichkeit, Hinweise zur chemischen Struktur der kristallinen Ablagerung zu bekommen, ist die Rasterkraftmikroskopie oder Atomic Force Microscopy (AFM). Mit den atomar feinen Spitzen der Rasterkraftmikroskopie lassen sich die Oberflächen abtasten und Materialien hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften im Nanometerbereich umfassend untersuchen (Cahn et al. 1994; Pöhlmann 2000). Durch die unebene Oberfläche des PCL wurde die Zugänglichkeit der Proben für die atomaren Spitzen stark beeinträchtigt. Deswegen war sie ebenfalls als Untersuchungsmethode nicht geeignet.

In der vorliegenden Arbeit brachte eine spektrometrische Methode, die Elektronenenergieverlust Spektroskopie (EELS) die gesuchten Hinweise zur chemischen Struktur der eingelagerten kristallinen Substanz (Kap. 5.3.4).

Zusätzlich sollte der Einfluss mikrobiologischer Strukturen (PCL-abbaude Bakterien) berücksichtigt werden. Für die TEM-Untersuchungen wurde das PCL-Granulat mehrere Tage (30 Tage) bei Raumtemperatur und unter Laborbedingungen mit β -Endosulfan beladen. Die Probe wurde nicht desinfiziert, weshalb Bakterienwachstum nicht auszuschließen ist. Aufgrund seiner biologischen Abbaubarkeit könnte das PCL von Bakterien angegriffen worden sein. Es liegen aber keine mikroskopischen Aufnahmen über die PCL-abbauenden Bakterien in der Literatur vor. Um nun zu prüfen, ob die unbekanntes Ablagerungen durch die Bakterien verursacht wurden, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von den PCL-abbauenden Bakterien angefertigt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der PCL-abbauenden Bakterien sollten Informationen über deren Gestalt und Größe liefern (Kap. 5.3.3.4).

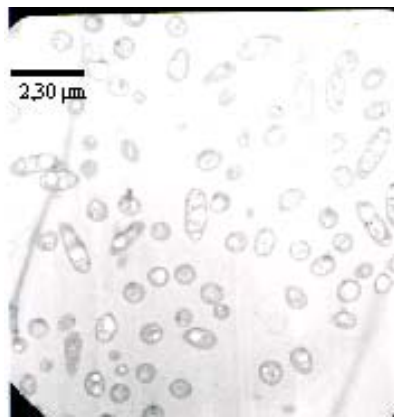
Eine andere Überlegung war der mögliche Einfluss der Probenvorbereitung auf die Qualität der TEM-Aufnahmen. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan (300 $\mu\text{g/L}$ bis 330 $\mu\text{g/L}$) musste während der Probenvorbereitung die eventuelle β -Endosulfan-Kristallbildung in den Lösungen untersucht werden, um über Auswirkungen der Kristallbildung in TEM-Aufnahmen Kenntnis zu haben. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Messmethoden, die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) und die Ultrazentrifugation im Zusammenhang mit TEM getestet (Kap. 5.3.5 und Kap. 5.3.6).

5.3.3.4 PCL-abbauende Bakterien

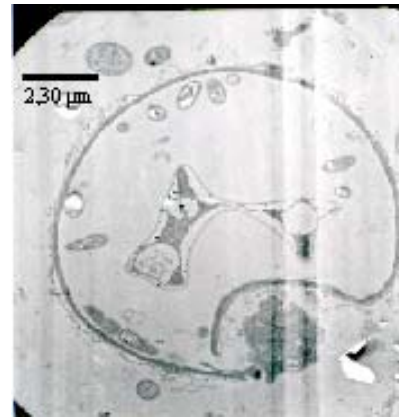
Die PCL-abbauenden Bakterien wurden vor der Einbettung fixiert und entwässert. Danach wurde die Probe mit Hilfe der Ultramikrotomie geschnitten und mittels TEM untersucht. Die Probenvorbereitung ist im Kap. 4.5.2.2 beschrieben.

Die Aufnahmen sind in Abb. 5.37 ((a) bis (d)) abgebildet. Sie zeigen, dass für den Abbau von PCL unterschiedliche Bakterien verantwortlich sind. Zwar konnte anhand der mikroskopischen Aufnahmen keine Identifizierung der Bakterien erfolgen, jedoch wurde eine Vielzahl von Bakterien unterschiedlicher Gestalt und Größe nachgewiesen. Es wurden sowohl zylinder- (Stäbchen) als auch kugelförmige (Kokken) Bakterien gefunden. Die Abmessungen

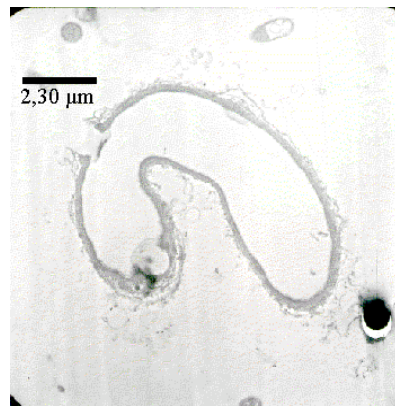
der zylinderförmigen Bakterienzellen lagen zwischen ca. $0,5 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Die kugelförmigen Bakterien hatten einen Durchmesser von ca. $0,5 \mu\text{m}$.



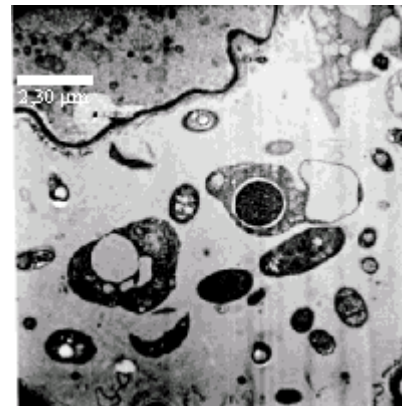
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 5.37: TEM-Aufnahmen der PCL-abbauenden Bakterien jeweils mit 6300-facher Vergrößerung

Es zeigte sich anhand der Aufnahmen, dass die Größe der PCL-abbauenden Bakterien im μm -Bereich liegt und dass sie in unterschiedlichen Formen (stäbchenförmig und rund) vorkommen. Die Größe der in Abbildung gezeigten Strukturen in den PCL-Proben liegt nur im nm-Bereich. Anhand der TEM-Aufnahmen der Bakterien konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei den unbekanntem Strukturen, die in den β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben beobachtet wurden, um Bakterien oder andere Mikroorganismen handelt.

5.3.4 Nachweis von β -Endosulfan im Inneren von PCL

Um Hinweise über die chemische Zusammensetzung des kristallinen Präzipitates in den β -Endosulfan-beladenen Polymer-Proben zu erhalten, wurden EELS-Messungen durchgeführt. Diese Methode wurde zum Nachweis von Chlor und Schwefel in den Proben angewendet. Als Vergleichsproben wurden die schadstofffreien PCL-Proben und ein β -Endosulfan-Standard untersucht. Die untersuchten Proben lagen auf einem TEM-Gitter. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten TEM-Gitter waren mit einer dünnen Kohlenstofffolie beschichtet. Die Untersuchung einer freien Stelle (ohne Probe) der Kohlenstofffolie (Beschichtungsmaterial auf TEM-Gitter) diente als jene Vergleichsprobe, welche nur Kohlenstoff enthält. Die erhaltenen Verlustspektren der Proben wurden mit elementcharakteristischen Energieverlusten von Kohlenstoff, Chlor und Schwefel aus den Bibliotheksdaten verglichen.

In Abb. 5.38 sind die Spektren einer schadstofffreien PCL-Probe, eines β -Endosulfan-Standards und einer Kohlenstofffolie dargestellt. Kohlenstoff ist der gemeinsame Bestandteil von allen drei untersuchten Proben (schadstofffreies PCL, β -Endosulfan-Standard und Kohlenstoff-Folie). Deswegen wurde bei allen Proben eine typische Kantenform für den Kohlenstoff bei 280,5 eV beobachtet. Die Anwesenheit von Kohlenstoffkanten bei allen drei untersuchten Proben gibt einen Hinweis darauf, dass die Messung korrekt durchgeführt wurde. Bei schadstofffreiem PCL und bei der Kohlenstofffolie wurde ein ähnlicher Verlauf festgestellt. Die Spektren dieser beiden Proben (schadstofffreies PCL und Kohlenstofffolie) weisen nur Kohlenstoffkanten auf. Jedoch zeigt das Verlustspektrum des β -Endosulfan-Standards aufgrund seines Schwefel- und Chlorgehalts einen davon abweichenden Verlauf. Bei dem β -Endosulfan-Standard wurde eine Intensitätszunahme bei dem elementcharakteristischen Energieverlustspektrum von Chlor (197,0 eV) und Schwefel (162,5 eV) festgestellt.

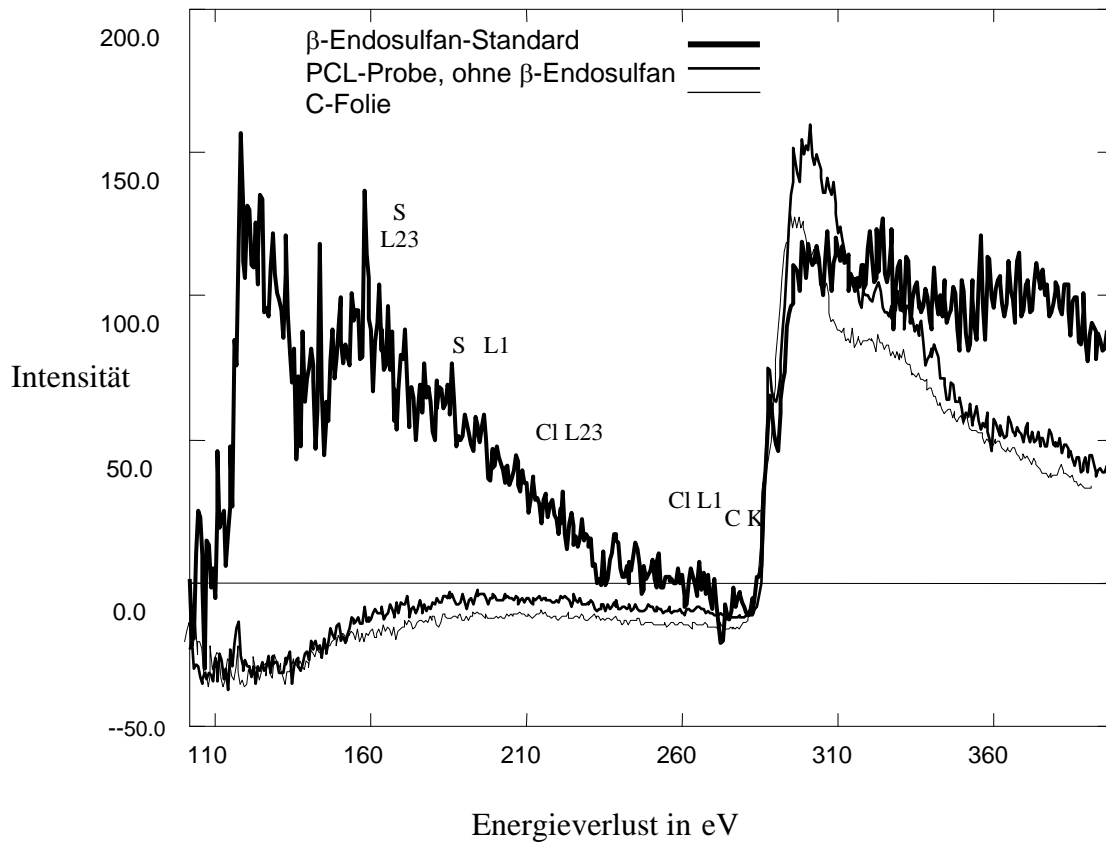


Abb. 5.38: Elektronenenergieverlustspektren einer schadstofffreien PCL-Probe, eines β -Endosulfan-Standards und eines TEM-Probenträgers (C-Folie)

In Abb. 5.39 sind die Verlustspektren der β -Endosulfan-beladenen PCL-Probe zusammen mit den Spektren der Kohlenstoffolie und des β -Endosulfan-Standards dargestellt. Die Anwesenheit der Kohlenstoffkante bei den Spektren bestätigt wieder die Richtigkeit der Messung. Es wurde bei der β -Endosulfan-beladenen PCL-Probe ein ähnlicher Verlauf wie bei dem β -Endosulfan-Standard festgestellt. Für beide Proben wurden die Schwefel- und Chlor-Signale registriert.

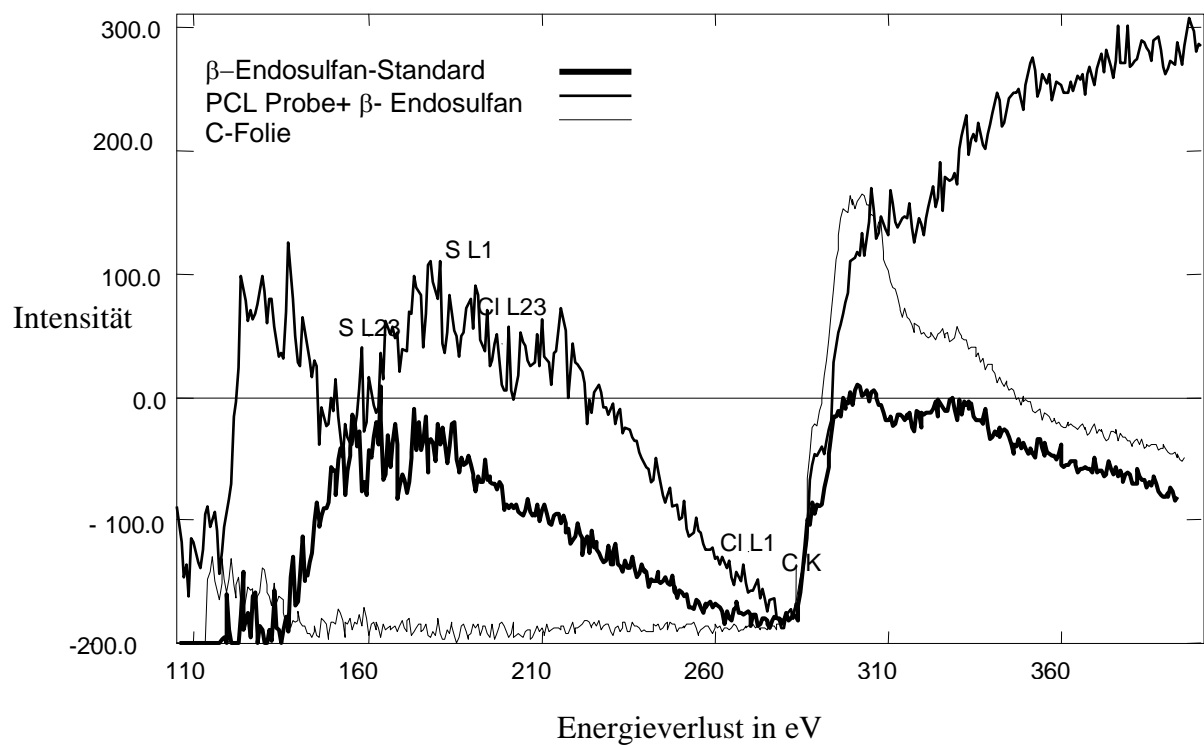


Abb. 5.39: Elektronenenergieverlustspektren einer β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben, eines Endosulfan-Standards und eines TEM-Probenträgers (C-Folie)

Der ähnliche Verlauf der Spektren des Endosulfan-Standards und der schadstoffbeladenen PCL-Probe ermöglichen die Identifizierung der kristallinen Strukturbereiche im Polymer als β -Endosulfan.

5.3.5 β -Endosulfan-Kristallbildung in wässriger Lösung

Ein mögliches Artefakt, welches bei der Probenvorbereitung für die TEM-Messungen entstehen könnte, wäre die Bildung von Kolloiden oder die Ausfällung von Kristallen in den für diese Arbeit vorgesehenen Konzentrationsbereichen. Für die TEM-Untersuchungen wurde das PCL-Granulat mehrere Male bei einer β -Endosulfan-Konzentration zwischen 220 $\mu\text{g/L}$ und 250 $\mu\text{g/L}$ (unter seiner Löslichkeit) beladen. Da die Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan gering ist (300 $\mu\text{g/L}$ bis 330 $\mu\text{g/L}$), sollte geprüft werden, ob es in dem für diese Arbeit vorgesehenen Konzentrationsbereich zu einer lokalen β -Endosulfan-Kristallbildung in der Lösung kommen kann.

Zur Untersuchungen wurden zwei verschiedene Messverfahren (analytische Ultrazentrifuge und Elektronenmikroskopie) in Kombination eingesetzt. Die Trennung des β -Endosulfans aus der wässrigen Lösung erfolgte mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifugation. Zur Prüfung auf eventuelle β -Endosulfan-Kristalle in den Proben wurden nach der Abtrennung elektronenspektroskopische Beugungsbilder gemacht. TEM liefert neben einem vergrößerten Abbild der Probe auch die Möglichkeit zur Aufnahme von Beugungsbildern. Bei kristallinen Präparaten erwartet man scharfe Beugungsbilder (Reflexe). Wenn das Präparat dagegen keine kristalline Struktur enthält, wird kein Reflex (Ringe) beobachtet (Heimendahl 1970; Goodhew und Humphreys 1991).

Zu diesem Zweck wurde eine β -Endosulfan-Lösung in einem für diese Arbeit vorgesehenen Konzentrationsbereich (250 $\mu\text{g/L}$) angesetzt. Als Vergleichsprobe wurde eine gesättigte β -Endosulfan-Lösung (1000 $\mu\text{g/L}$) verwendet. Mit dieser Lösung sollte das Vorkommen von β -Endosulfan-Kristallen in der Probe sichergestellt werden.

Die Lösungen wurden zuerst mit einer analytischen Ultrazentrifuge zentrifugiert. Die unbekanntes Kristallgrößen auf den TEM-Aufnahmen lagen im nm-Bereich. Für eine optimale Abtrennung von Kristallen bzw. Kolloiden bis 3 nm Größe aus der wässrigen Lösung musste zuerst die optimale Zentrifugationsdauer anhand der im Anhang A1.1.3 angegebenen Gleichung errechnet werden. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Kristallen ist abhängig von der Dichte des β -Endosulfans und des Wassers, der Viskosität des Wassers und der Geschwindigkeit der Zentrifuge. Die Zentrifugationsdauer betrug 24 h. Nach der Ultrazentrifugation wurde der Überstand aus der wässrigen Lösung vorsichtig entfernt und der Rückstand in ultrareinem Wasser aufgenommen. Die Proben wurden danach mittels TEM untersucht.

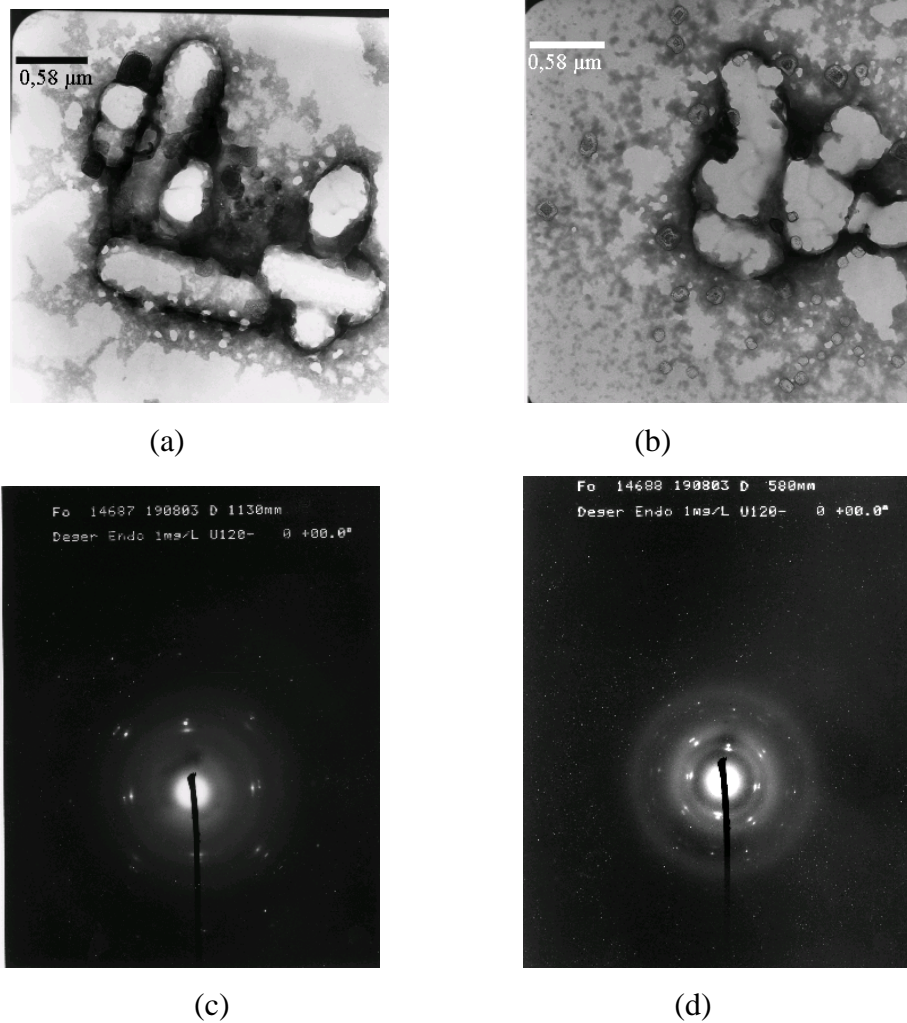


Abb. 5.40: Die TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder der 1000 µg/L β -Endosulfan Probe: (a) und (b) TEM-Bilder, jeweils 25000-fache Vergrößerung; (c) und (d) Beugungsbilder

Die TEM-Aufnahmen und die Beugungsbilder der gesättigten β -Endosulfan-Probe (1000 µg/L) werden in Abb. 5.40 gezeigt. Auf den TEM-Bildern sind kristallartige Strukturen von unterschiedlicher Größe zu erkennen ((a) und (b)). Eine Überprüfung dieser Strukturen konnte mit Hilfe der Beugungsbilder die Anwesenheit von Kristallen bestätigen. Die Beugungsbilder der Probe zeigen relativ starke, von den kristallinen Reflexen herrührende Ringe (Abb. 5.40 (c) und (d)). Jedoch wurden in der anderen Probe (250 µg/L β -Endosulfan-Lösung) weder aus den TEM-Aufnahmen noch aus den Beugungsbildern Kristalle festgestellt. Die Messergebnisse bestätigen, dass in einer β -Endosulfan-Lösung mit einer Konzentration von 250 µg/L keine Kristalle in der Lösung entstehen, sondern dass β -Endosulfan in gelöster Form vorliegt. Die Anwesenheit von β -Endosulfan-Kristallen wurde jedoch in einer β -

Endosulfan-Lösung mit einer Konzentration von 1 mg/L festgestellt. Daher ist zu feststellen, dass durch die Probenvorbereitung keine Artefakte entstehen, welche die Messergebnisse aus TEM-Aufnahmen beeinflussen könnten.

5.3.6 Partikelgröße der β -Endosulfan-Kristalle

Die Artefakte, die durch Kristallbildung von β -Endosulfan entstehen und die Messergebnisse aus TEM-Aufnahmen beeinflussen können, wurden auch mit Hilfe der LIBD-Methode untersucht. LIBD-Analysen wurden zur Charakterisierung von β -Endosulfan-Kristallen hinsichtlich ihrer Größe in der Lösung verwendet. Das Ziel der Messungen war, einen Vergleich der Partikeldurchmesser in zwei unterschiedlich konzentrierten β -Endosulfan-Lösungen zu erhalten.

Dafür wurden zwei β -Endosulfan-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration (ungesättigte Lösung 250 $\mu\text{g/L}$ und gesättigte Lösung 1000 $\mu\text{g/L}$) vorbereitet. Die Proben wurden durch Zugabe bestimmter Volumina Aceton (500 μL) aus einer β -Endosulfan-Stammlösung hergestellt. Die β -Endosulfan-Stammlösung wurde aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von β -Endosulfan, in Aceton vorbereitet. Um Messfehler durch Aceton-Zugabe in die Lösung zu vermeiden, wurde bei beiden Proben das gleiche Volumen an Aceton zugegeben. Zusätzlich wurde eine Probe mit dem gleichen Volumen Aceton, aber ohne β -Endosulfan als System-Kontrolle hergestellt.

Als Messergebnisse wurden 29 nm und 151 nm Partikeldurchmesser für die β -Endosulfan-Lösungen der Konzentration 250 $\mu\text{g/L}$ bzw. 1000 $\mu\text{g/L}$ erhalten. Der Partikeldurchmesser der Teilchen in der Wasser-Probe, die nur Aceton enthielt (Blind-Probe), betrug 20 nm. Es wurden für die Blind-Probe (Probe ohne β -Endosulfan) und die ungesättigte β -Endosulfan-Lösung (250 $\mu\text{g/L}$) sehr ähnliche Werte erhalten. Es ist zu vermuten, dass die in der ungesättigten Probe (250 $\mu\text{g/L}$) detektierten Kristalle bzw. Kolloide durch den Acetonanteil und andere mögliche Verunreinigungen (von den Probenvorbereitungen) bedingt sind. Bei der gesättigten β -Endosulfan-Lösung wurde jedoch ein weitaus größerer Partikel-Durchmesser als bei der Blind-Probe erhalten. Daher ist es wahrscheinlich, dass nur in der gesättigten Lösung β -Endosulfan Kristalle vorhanden sind.

5.3.7 Zusammenfassung und Diskussion

Um Hinweise für die Charakterisierung von PCL zu bekommen, wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse, die aus den unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden, werden im Folgenden zusammengefasst, miteinander verglichen und diskutiert.

Porenstruktur (Hg-Porosimetrie und REM)

Informationen zur *Porenverteilung* im PCL wurden mittels Hg-Porosimetrie-Messungen und REM-Untersuchungen erhalten. Die Hg-Porosimetrie-Messungen zeigen, dass bei den ursprünglichen und eingearbeiteten PCL-Proben ein Porensystem im makro- und mesoporösen Bereich vorliegt. Dagegen wurde bei den REM-Untersuchungen eine unporöse (glatte) Oberfläche für das ursprüngliche PCL und bei den eingearbeiteten PCL-Proben eine poröse Struktur (Porenverteilung zwischen 1 μm und 100 μm) beobachtet. Der Vergleich der Ergebnisse zur Porengröße im PCL ergibt keine Übereinstimmung der Werte für Hg-Porosimetrie und REM. Bei den REM-Untersuchungen wurden keine Poren im mesoporösen Bereich ($d = 50 \text{ nm}$ bis 2 nm), weder für ursprüngliches PCL noch für eingearbeitetes PCL, beobachtet. Es ist zu vermuten, dass die Messergebnisse aus der Hg-Porosimetrie aufgrund der Druckinstabilität von PCL zustande gekommen sein könnten, was die Existenz eines Porensystems im PCL vortäuscht. Es ist zu vermuten, dass die aus den REM-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zuverlässiger bewertet werden können.

Morphologische Struktur (REM und TEM)

Als Strukturen finden sich in PCL Sphärolithe und Lamellen. Diese Strukturen wurden mittels REM- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen. Die Anwesenheit der charakteristischen Strukturen in den Aufnahmen und die Übereinstimmung der REM- und TEM-Messungen zeigen, dass keine physikalischen Artefakte, weder bei den TEM-Untersuchungen (z. B. während des Schneidprozesses mit dem Mikrotome oder während der TEM-Untersuchungen durch Elektronenstrahlung) noch bei den REM-Untersuchungen (z. B. während der Probenvorbereitung durch das Beschichtungsmaterial), entstehen.

Die Beobachtungen aus den REM- und TEM-Messungen haben gezeigt, dass das PCL Granulat eine unterschiedliche Oberflächen- und innere Morphologie hat. Aufgrund des Verarbeitungsprozesses hat PCL eine glatte und nicht poröse Oberfläche (REM-Aufnahmen). Dagegen ist das Innere porös.

Der Vergleich der TEM-Aufnahmen für das ursprüngliche und das eingearbeitete PCL liefert Informationen zur Polymerstruktur. An eingearbeitetem PCL lassen sich eindeutig die morphologischen Veränderungen durch mikrobiologischen Abbau erkennen. Nach der Interpretation der TEM-Aufnahmen wurde festgestellt, dass die helleren Stellen in den TEM-Aufnahmen die amorphen Teile und die dunkleren Stellen die kristallinen Teile des PCL zeigen. Jedoch lässt sich das genaue Porenvolumen im Inneren von PCL anhand der TEM-Aufnahmen nicht eindeutig interpretieren.

Sorptionsmechanismus (TEM, EELS, Ultrazentrifugation und LIBD)

Eine wichtige Grundlage für die technische Auslegung des Verfahrens ist die Kenntnis des Sorptionsmechanismus von Schadstoffen an PCL. Um hierzu Information zu erhalten, wurden verschiedene Untersuchungsmethoden wie Elektronenmikroskopie, Elektronenenergieverlust Spektroskopie, Ultrazentrifugation und Laser-induzierte Breakdown-Detektion angewandt.

Es wurden im Kap. 5.2.2 einige Hypothesen über den Sorptionsmechanismus von Schadstoffen an PCL aufgestellt. Es ist zu vermuten, dass bei der Sorption von PCL die Adsorption eine entscheidende Rolle spielt. Die Anfangsphase der Sorption der Sorptive an PCL läuft wie bei der klassischen Adsorption. Die Sorptive, welche eine ähnliche Polarität wie PCL haben, gelangen zuerst an die Oberfläche von PCL. Danach bildet sich eine Filmschicht an der Oberfläche. Die Messergebnisse für die Verteilung des Sorptivs im PCL (Kap. 5.2.3) zeigen, dass die Sorptive sich nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren von PCL verteilen. Daher ist zu vermuten, dass β -Endosulfan mit der Zeit durch Diffusionsvorgänge von der Oberfläche in das *Innere des PCL* diffundieren. Jedoch stellt sich die Frage, *wo und in welcher Form sich die Sorptive innerhalb des PCL-Granulates verteilen.*

Informationen über die Morphologie von PCL wurden mittels TEM-Aufnahmen erhalten. Das PCL-Granulat besteht aus kristallinen und amorphen Teilen. Es wurde bereits von mehreren Autoren bestätigt, dass der Kristallinitätsgrad von PCL bei dem Bioabbau eine große Rolle spielt. Die Bakterien, die für den PCL-Abbau verantwortlich sind, bauen zuerst die amorphen

Teile von PCL ab. Dies liegt an deren einfacherer Zugänglichkeit und dem größeren freien Volumen im Vergleich zu den kristallinen Bereichen. Zusätzlich ist allgemein anerkannt, dass die Permeabilität des PCL für Wasser und andere Sorptive (z. B. Arzneimittel) mit dem Ausmaß der Kristallinität abnimmt. Deswegen ist laut Literaturinformationen wahrscheinlich, dass auch die Sorptive die amorphen Teile von PCL aufgrund deren einfacherer Zugänglichkeit im Vergleich zum kristallinen Bereich für die Diffusion bevorzugen. Zusätzlich gibt es in dem vorliegenden untersuchten PCL-Granulat kleine Mengen Wasser (der genaue Wassergehalt ist unbekannt) aufgrund der Wasseraufnahme-Kapazität des PCL. Es ist zu vermuten, dass das Wasser sich auch wie die Sorptive verhält und in die amorphen Bereiche des PCL-Granulates eindringt.

Der Vergleich der TEM-Aufnahmen für die schadstofffreien- und schadstoffbeladenen PCL-Proben liefert Hinweise zum Sorptionsverhalten von β -Endosulfan im PCL. Der große Unterschied zwischen β -Endosulfan-beladenen und β -Endosulfan-freien PCL-Proben ist die Anlagerung einer unbekannt kristallinen Substanz am Rande der amorphen Bereiche bei den β -Endosulfan-beladenen Proben.

Als erste Fragestellung war zu klären, ob diese unbekannt Substanz im Zusammenhang mit mikrobiologischen Strukturen stehen könnte. Nach einem Vergleich der TEM-Aufnahmen PCL-abbauender Bakterien mit Aufnahmen der unbekannt Kristalle wurde festgestellt, dass es sich bei der unbekannt Substanz nicht um PCL-abbauende Bakterien handeln kann.

Hinweise zur chemischen Zusammensetzung des kristallinen Präzipitates wurden aus den Untersuchungen mit der Hilfe der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie erhalten. Die Verlustspektren für die unbekannt Kristalle und einem β -Endosulfan-Standard zeigen einen ähnliche Verlauf. Daher ist wahrscheinlich, dass die unbekannt Substanz Schwefel und Chlor enthält, (die Bestandteile von β -Endosulfan sind). Jedoch verhindert die Dicke der Proben die eindeutige Aussage, ob die unbekannt kristalline Substanz β -Endosulfan ist.

Wenn wir anhand der Ergebnisse der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie annehmen, dass es sich bei den in den amorphen Bereichen des PCL gelagerten Kristallen um β -Endosulfan handelt, stellt sich die Frage, ob diese β -Endosulfan-Kristalle im Polymer während der Sorptionsphase entstanden oder durch Artefakte (z. B. während der Probevorbereitung) zustande gekommen sind. Mögliche Artefaktbildung, welche die Messergebnisse aus TEM-Aufnahmen beeinflussen könnten, wurden mit verschiedenen methodischen Ansätzen geprüft. Die Messergebnisse zeigen, dass in den für die Arbeit gewählten Konzentrationsbereichen

(250 µg/L) keine β -Endosulfan-Kristalle in der wässrigen Lösung vorliegen. Zusätzlich wurden mit Hilfe der LIBD Informationen über die Größe der β -Endosulfan-Kristalle erhalten. Es wurden ähnliche Werte für die Blind-Probe und die β -Endosulfan-Lösung (die im Rahmen der TEM-Probenvorbereitung hergestellt wurde) erhalten. Diese Beobachtungen erlauben mit hoher Sicherheit den Schluss, dass durch die Probenvorbereitung keine β -Endosulfan-Kristalle in der Lösung entstehen.

Wenn wir anhand der bisher erhaltenen Ergebnisse annehmen, dass die β -Endosulfan-Kristalle im Polymer entstanden sind, lässt sich folgende Überlegung über den Mechanismus anstellen: β -Endosulfan liegt wahrscheinlich *zuerst in gelöster Form in den amorphen Bereichen* des PCL sowie in den kleinen Wassermengen im PCL vor. β -Endosulfan hat eine bestimmte Löslichkeit in PCL, allerdings liegen darüber keine Literaturangaben vor. Aus den Kap. 5.2.2 erhaltenen Korrelationsergebnisse zwischen den K_{OW} -Werten und den Wasserlöslichkeiten der untersuchten Sorptive lässt sich die Löslichkeit von β -Endosulfan im PCL nur ungenau ermitteln. Es stellt sich die Frage, ob die lokale Kristallisation von β -Endosulfan in den amorphen Bereichen von PCL bzw. im Wasser dadurch zustande gekommen sein könnte, dass durch mehrmalige Zugabe von β -Endosulfan die Löslichkeit (im PCL sowie im Wasser) überschritten wurde. Jedoch wird diese Annahme nicht von den klassischen Diffusionsvorgängen gestützt.

Bei den klassischen Vorgängen sollte, wenn die Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden keine Sorption mehr stattfinden und die Rest-Schadstoff-Konzentration in der Lösung konstant bleiben. Die Kristallisation von β -Endosulfan im amorphen Teil von PCL könnte aufgrund der spezifischen morphologischen Struktur von PCL zustande gekommen sein. Wenn ein amorpher Bereich im Granulat über die Löslichkeit von β -Endosulfan im Wasser bzw. PCL hinaus beladen wird, könnte der Desorptionsvorgang aufgrund der schweren Zugänglichkeit der anderen Bereiche des PCL (kristalline Bereiche) beeinträchtigt werden. Dies könnte die lokale Sättigung der amorphen Bereiche des PCL verursachen.

Es ist möglich, dass es weitere unbekannte Artefakte geben könnte, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden. So könnten z. B. Artefakte, die während des Einbettungsprozesses entstehen, die TEM-Aufnahmen beeinflussen. Die PCL-Proben wurden vor den Mikrotomeschnitten in LR-White eingebettet. LR-White ist ein nahezu wasserunlösliches polyhydroxyliertes aromatisches Acrylharz. Jedoch kann es sich mit bestimmten Mengen an Wasser mischen (Hayat 2000). Während der Einbettung des PCL-Granulates könnte das β -

Endosulfan kristallisieren, wenn der in das PCL eingedrungene Wasseranteil sich mit dem Einbettungsmaterial mischt. Eine andere Möglichkeit für die β -Endosulfan-Kristallisation wäre die Austrocknung des Wasseranteils während des Einbettungsprozesses aus unbekanntem Gründen. Diese Optionen konnten nicht überprüft werden.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen nicht klar feststellen, ob β -Endosulfan-Kristalle im Polymer aufgrund der lokalen Sättigung oder durch Artefakte entstehen.

5.4 Freisetzungserzeugnisse aus PCL

Im Falle eines Einsatzes von PCL in der Wasseraufbereitung (als Alternative zu anderen Sorbentien) ist es erforderlich, Informationen über eventuell freigesetzte Substanzen zu haben. Daher wurden die Freisetzungserzeugnisse aus PCL untersucht. Zur Quantifizierung, Charakterisierung und Identifizierung der Freisetzungserzeugnisse aus PCL wurden als analytische Methoden jeweils die DOC-Bestimmung Shimadzu-TOC-5000 (Kap. 5.4.1), die Größenausschlusschromatographie (Kap. 5.4.1) und die Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (Kap. 5.4.3) eingesetzt.

5.4.1 DOC-Quantifizierung und -Charakterisierung

In Abb. 5.41 ist der zeitliche Verlauf der DOC-Freisetzung aus einer Suspension mit PCL/Lösungs-Verhältnis von 80 g/L, die in destilliertem Wasser vorbereitet wurde, dargestellt. Die Vorbereitung der Versuchsansätze ist im Kap. 4.6.1 beschrieben. Um Volumenfehler durch Probeentnahme (jeweils ca. 5 mL je Messung) für die DOC-Messung zu vermeiden, wurde für jede Versuchsreihe eine Probe vorbereitet. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die DOC-Konzentration in der Lösung konstant blieb. Der Versuch dauerte 126 Tage.

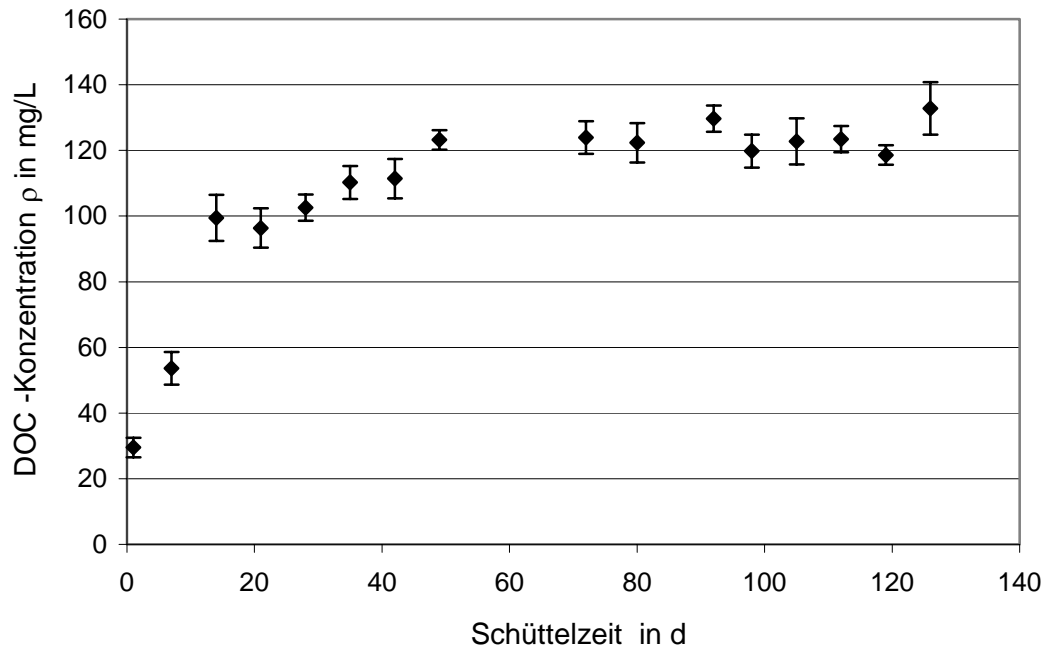


Abb. 5.41: DOC-Freisetzung in einer PCL-Suspension (80 g/L)

Die relativen Standardabweichungen wurden durch jeweils erfolgte Dreifachmessungen ($n=3$) der Proben aus den zwei unterschiedlichen Versuchsansätze berechnet. Sie sind kleiner als 8 %. In Abb. 5.41 ist deutlich zu erkennen, dass bei den Batchversuchsreihen mit PCL und destilliertem Wasser eine Freisetzung von DOC in die Lösung stattfindet. Es wurde eine Erhöhung der DOC-Konzentration bis 49 Tage nach Versuchsbeginn festgestellt. Nach 49 Versuchstagen betrug die DOC-Konzentration in der Lösung 123 mg/L. Danach wurde generell keine Zunahme der DOC-Konzentration in der Lösung beobachtet. Zwischen dem 72. und 126. Versuchstag variierten die DOC-Konzentrationen von 120 mg/L bis 133 mg/L.

Anhand dieser Ergebnisse kann festgestellt werden, dass aus PCL eine oder mehrere unbekannte Substanzen gelöst bzw. freigesetzt wurden. Jedoch liefern die Messergebnisse zunächst keine Information über den molekularen Charakter des DOC.

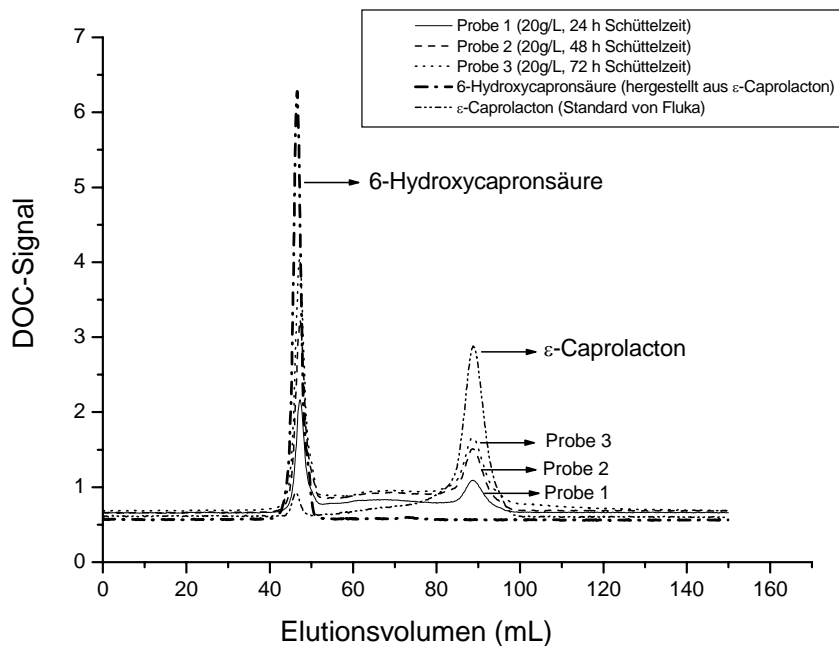


Abb. 5.42: Größenausschlusschromatogramme einer PCL-Suspension (PCL/Lösungs-Verhältnis von 20 g/L jeweils 1, 2 und 3 Tage Schüttelzeit) und der Vergleichssubstanzen (ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure)

Zur Charakterisierung des freigesetzten DOC-Anteils aus PCL wurde die Größenausschlusschromatographie eingesetzt. Als Proben dienten die Lösungen aus den PCL-Suspensa mit einem PCL/Lösungs-Verhältnis von 20 g/L erhalten wurden. Die Versuchsansätze wurden jeweils 1, 2 bzw. 3 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt, um den zeitlichen Verlauf des Auftretens der gelösten organischen Substanzen zu beobachten. Die erhaltenen Chromatogramme für die PCL-Suspensa wurden mit zwei ausgewählten Vergleichssubstanzen verglichen. Da PCL durch Ringöffnungspolymerisation aus ϵ -Caprolacton hergestellt wird (Goldberg 1995; Ravve 2000), wurde als erste Vergleichssubstanz ϵ -Caprolacton ausgewählt. Bei dem Herstellungsprozess können aufgrund der unvollständigen Polymerisation Reste des Monomers im PCL-Granulat vorhanden sein. Als zweite Vergleichssubstanz wurde ein Hydrolyseprodukt von ϵ -Caprolacton, die 6-Hydroxycapronsäure, ausgewählt. Weil die Versuche in wässrigem Medium durchgeführt wurden, sollte damit der Einfluss von Hydrolyse-Reaktionen auf die entstehenden Substanzen berücksichtigt werden.

Abb. 5.42 zeigt die Größenausschlusschromatogramme der untersuchten PCL-Suspensa und der Vergleichssubstanzen (ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure). Weil bei der Trennung in der Größenausschlusschromatographie auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle spielen, eluierte die 6-Hydroxycapronsäure vor dem ϵ -Caprolacton bei einer Retentionszeit von $t_r = 47$ min. Dies liegt an dem hydrophileren Charakter der 6-Hydroxycapronsäure im Vergleich zu ϵ -Caprolacton. Das ϵ -Caprolacton zeigte zwei Fraktionen (Peaks) mit unterschiedlichen Signal-Größen. Der Hauptpeak wurde bei einer Retentionszeit von $t_r = 89$ min beobachtet. Der zweite kleinere Peak lag bei der gleichen Retentionszeit wie 6-Hydroxycapronsäure ($t_r = 47$ min). Es ist daher davon auszugehen, dass PCL-Granulat ϵ -Caprolacton-Reste enthält. Aufgrund der übereinstimmenden Retentionszeiten der reinen 6-Hydroxycapronsäure und des zweiten Peaks des ϵ -Caprolactons kann festgestellt werden, dass ϵ -Caprolacton in kleinen Mengen 6-Hydroxycapronsäure enthält. ϵ -Caprolacton entsteht aus 6-Hydroxycapronsäure durch intramolekulare Abspaltung von Wasser. Die Lactonbildung ist ein Gleichgewichtsprozess. Deswegen ist die Anwesenheit von 6-Hydroxycapronsäure in der ϵ -Caprolacton-Lösung nicht unerwartet. In Kap. 5.4.2 wurden analoge Hydrolysereaktionen auch für 4C- und 5C-Lactone getestet.

Für alle drei untersuchten PCL-Suspensa wurden zwei Peaks bei einer Retentionszeit von $t_r = 47$ min und $t_r = 89$ min festgestellt. Die Retentionszeiten des ersten und des zweiten Peaks stimmen mit den Retentionszeiten des ϵ -Caprolactons und der 6-Hydroxycapronsäure überein. Es ist daher davon auszugehen, dass alle PCL-Suspensa in unterschiedlichen Mengen 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton enthalten. Als Konsequenz folgt daraus, dass die DOC-Freisetzung aus PCL in den Batchversuchsreihen, vor allem 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton enthält. Die Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie sollten mit einer massenspektrometrischen Methode bestätigt werden. Wegen des polaren Charakters von 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton wurde dazu die LC/MS eingesetzt. Danach wurde eine Bilanzierung der Gesamtheit der aus PCL freigesetzten DOC-Menge in Bezug auf die 6-Hydroxycapronsäure- und ϵ -Caprolacton-Anteile in der Suspension erstellt. Die Ergebnisse der LC/MS-Messungen werden in Kap. 5.4.3 beschrieben.

5.4.2 Löseverhalten von Lactonen am Beispiel von γ -Butyrolacton und δ -Valerolacton

Lactone entstehen aus Hydroxycapronsäuren durch intramolekulare Abspaltung von Wasser. Die Lactonbildung ist ein Gleichgewichtsprozess. Tab. 5.5 enthält Daten zu den Hydrolysegleichgewichten der untersuchten Lactone (Streitwieser et al. 1994).

Tab. 5.5: Hydrolysegleichgewichte von Lactonen

<i>Lacton</i>	<i>Gleichgewichtszusammensetzung</i>	
	<i>Hydroxysäure in %</i>	<i>Lacton in %</i>
γ -Butyrolacton	27	73
δ -Valerolacton	91	9
ϵ -Caprolacton	≈ 100	≈ 0

Die gleiche Messmethode wurde für andere Lactone, die 4C- und 5C-Lactone (γ -Butyrolacton und δ -Valerolacton) und ihre Hydroxysäuren (Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure) getestet. In Abb. 5.43 und 5.44 sind jeweils die Größenausschlusschromatogramme der untersuchten Säure/Lacton-Paare dargestellt.

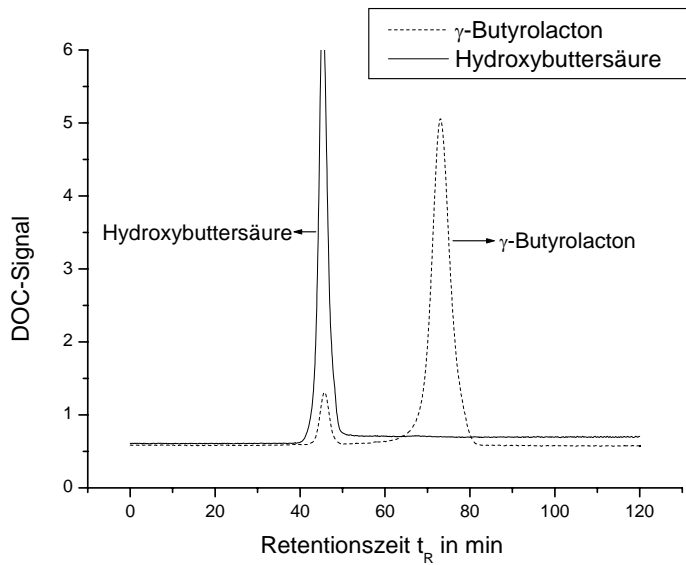


Abb. 5.43: Größenausschluss-Chromatogramme des γ -Butyrolactons und der Hydroxybuttersäure

Es wurde für beide untersuchten Lactone das gleiche anologe Löseverhalten (Hydrolsereaktion) wie bei ϵ -Caprolacton festgestellt. Die Größenausschlusschromatogramme zeigen einen Peak für die untersuchten Lactone und zwei Peaks für die Hydroxysäuren. Anhand der übereinstimmenden Retentionszeit des Peaks der reinen Hydroxysäure und der ersten Peaks der Lactone kann festgestellt werden, dass die untersuchten Lactone in kleinen Mengen deren Hydroxysäuren enthalten. Das deutet darauf hin, dass die untersuchten Lactone wie Caprolacton nicht zu 100 % in reiner Form vorliegen, was auf wässrigen Lösungen der die charakteristischen Hydrolysereaktionen von Lactonen, zurückzuführen ist.

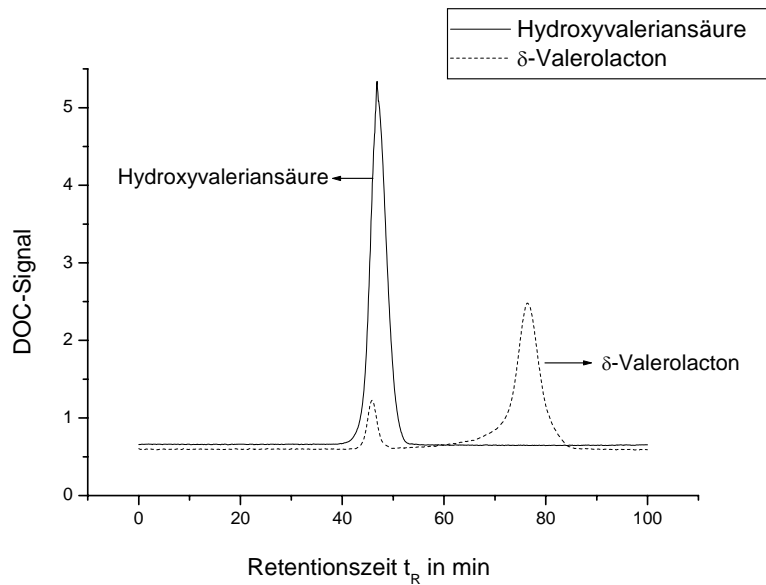


Abb. 5.44: Größenausschluss-Chromatogramme des δ -Valerolactons und der Hydroxyvaleriansäure

5.4.3. ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure – Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Freisetzungserzeugnisse aus PCL wurde mittels LC/MS durchgeführt. Als Standardproben wurden ϵ -Caprolacton- und 6-Hydroxycapronsäure-Lösungen verwendet. Die Vorbereitung der Versuchsansätze ist im Kap. 4.6.3 beschrieben.

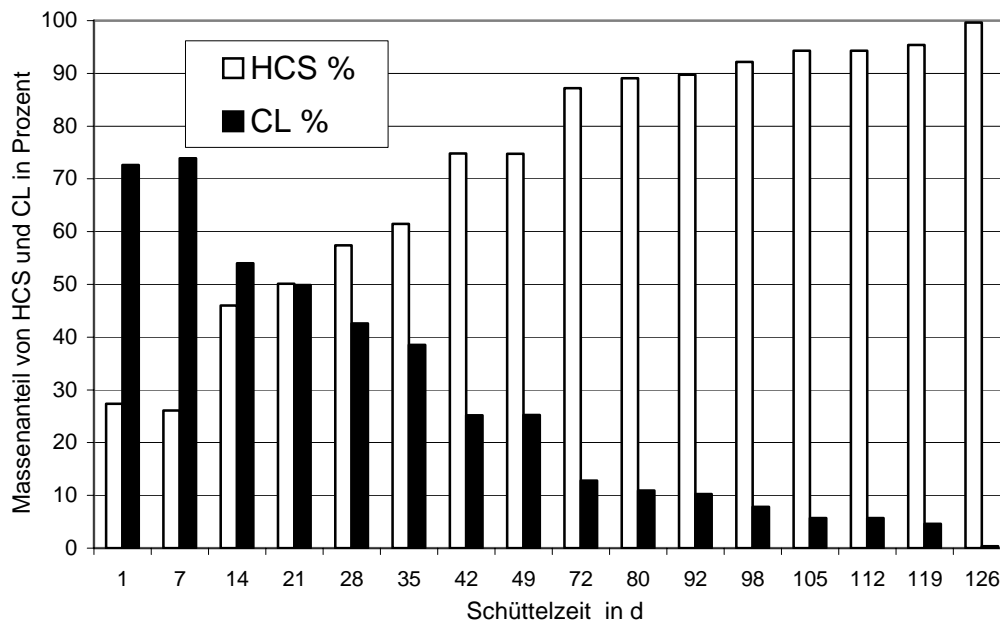


Abb. 5.45: Entstehung der Freisetzungserzeugnisse ϵ -Caprolacton (CL) und 6-Hydroxycapronsäure (HCS) in einer PCL-Suspension (80 g/L)

In Abb. 5.45 ist die zeitliche Veränderung des Massenanteils von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure in den PCL-Suspensa (hergestellt mit einem PCL/Flüssigkeit-Verhältnis von 80 g/L) dargestellt. Nach einem Tag Schüttelzeit betrug der Masseanteil ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure in der Probe 73 % bzw. 27 %. Es ist daher davon auszugehen, dass das PCL-Granulat ϵ -Caprolacton-Reste und 6-Hydroxycapronsäure enthält. Die Anwesenheit des Hydrolyseproduktes 6-Hydroxycapronsäure im PCL zeigt, dass für die Polymerisationsreaktion ein nicht 100 % reiner Ausgangsstoff (ϵ -Caprolacton) verwendet wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der 6-Hydroxycapronsäure aufgrund der Hydrolyse von Lactonen vor dem Polymerisationsprozess in der ϵ -Caprolacton-Lösung entstanden ist. Generell wurde mit zunehmender Schüttelzeit eine Abnahme der ϵ -Caprolacton-Menge und eine Zunahme der 6-Hydroxycapronsäure-Menge in der Lösung quantifiziert. Offensichtlich wurde freigesetztes ϵ -Caprolacton zu 6-Hydroxycapronsäure hydrolysiert. Am Ende des Versuchs (126 Tage) war das ϵ -Caprolacton fast vollständig hydrolysiert. Es wurden am 126. Versuchstag 99,6 % 6-Hydroxycapronsäure und 0,4 % ϵ -Caprolacton quantifiziert. Laut Literaturangaben liegt unter Gleichgewichtsbedingungen zwischen ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure keine nennenswerte ϵ -Caprolacton-

Menge in der Lösung vor (Tab. 5.5) (Streitwieser et al. 1994). Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Gleichgewichtsbedingungen in der Versuchslösung nach 126 Versuchstagen eingestellt hatten.

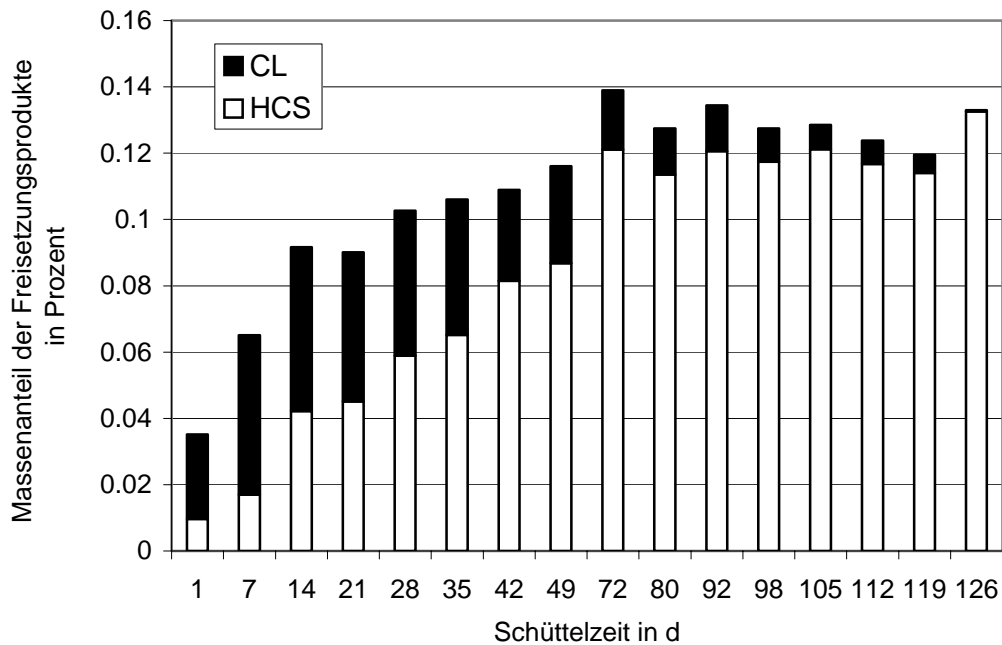


Abb. 5.46: Freigesetzte ϵ -Caprolacton (CL) und 6-Hydroxycapronsäure(HCS) aus PCL relativ zur Masse des PCL-Granulates

Es liegt keine Information über den Rest- ϵ -Caprolactongehalt des PCL in der Literatur vor. Anhand der Messergebnisse ist in Abb. 5.46 der aus PCL freigesetzte ϵ -Caprolacton- und 6-Hydroxycapronsäure-Anteil im Bezug auf das gesamte Polymergewicht dargestellt. Aus dem PCL-Granulat wurde eine maximale Freisetzung von 0,04 % ϵ -Caprolacton festgestellt. Am Ende des Versuchs (126 Tage) war das ϵ -Caprolacton vollständig hydrolysiert.

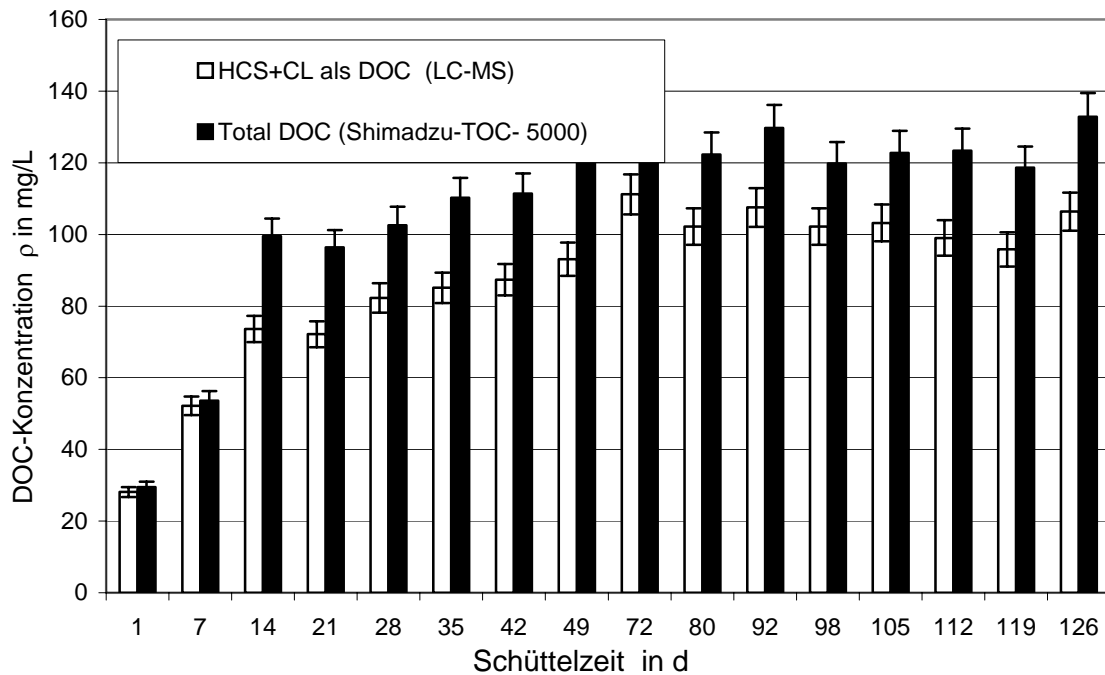


Abb. 5.47: Bilanzierung des aus PCL freigesetzten DOC (CL: ϵ -Caprolacton und HCS: 6-Hydroxycapronsäure)

Um zu untersuchen, wie hoch der Anteil der 6-Hydroxycapronsäure und des ϵ -Caprolactons an der gesamten freigesetzten DOC-Menge aus PCL ist, wurde eine Bilanzierung der mit Hilfe der LC/MS-Messungen identifizierten Substanzen durchgeführt. Die Bilanzierungsergebnisse sind in Abb. 5.47 dargestellt. Die DOC-Werte, die aus den DOC-Messungen und den LC/MS-Messungen erhalten wurden, stimmen am ersten und am siebten Versuchstag überein. Jedoch wurde ab 14 Tagen Schüttelzeit ein Unterschied zwischen den beiden Messergebnissen festgestellt, da in den Versuchsreihen zwischen 10 % und 26 % des freigesetzten DOC-Anteils nicht mittels LC/MS-Untersuchungen identifiziert werden konnten. Das heißt, dass auch andere Produkte, außer ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure, im PCL-Suspension enthalten sind.

5.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Aus PCL-Suspensa wurde eine Freisetzung von DOC in die Lösung festgestellt. Zwei Freisetzungserzeugnisse aus PCL wurden mittels Größenausschlusschromatographie und LC/MS charakterisiert und identifiziert: ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure. Eine Bilanzierung zeigte, dass ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure in den Versuchsserien für ca. 75 % bis 90 % des freigesetzten DOC verantwortlich sind. Jedoch wurden 25 % bis 10 % des DOC nicht identifiziert.

Für die Untersuchungen wurde das PCL-Granulat mehrere Tage (126 Tage) bei Raumtemperatur und unter Laborbedingungen geschüttelt. Die Proben waren nicht steril, weshalb Bakterien gewachsen sein könnten. Aufgrund seiner biologischen Abbaubarkeit könnte das PCL von Bakterien angegriffen worden sein. Als eine mögliche Ursache für den nicht identifizierbaren DOC-Anteil kann angenommen werden, dass dieser auch durch mikrobiologische Aktivitäten entstanden sein könnte. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den nicht identifizierbaren DOC-Anteil könnten eventuelle Verunreinigungen im Ausgangsstoff (ϵ -Caprolacton) sein. Bei Monomeren sollte im Wesentlichen mit folgenden Begleitstoffen gerechnet werden: (i) Nebenprodukte, die bei der Herstellung entstehen, (ii) zugesetzte Stabilisatoren (Inhibitoren) (iii) Autooxidations- und Zersetzungsprodukte der Monomere (iv) Dimere, Trimere und Polymere, die meist im Polymer gelöst sind, aber auch hinaus diffundieren können (Braun et al. 1999).

Der Anteil der nicht identifizierbaren DOC-Menge blieb ab dem 14. Versuchstag weitgehend konstant. Dieser unbekannte Anteil scheint also relativ konstant zu sein. Der unbekannte Anteil könnte somit entweder aus mikrobiologischer Aktivität herrühren oder von im Polymer gelösten Dimeren, Trimeren u.a. Um über den anwendungsrelevanten Aspekt der Wechselwirkungen von PCL mit Mikroorganismen weitere Informationen zu erhalten wurden einige biologische Untersuchungen durchgeführt, über die im Kap. 5.6 berichtet wird.

5.5 Hemmwirkung

Dieses Kapitel befasst sich mit einem möglichen Gefährdungspotential durch die Verwendung von PCL in den Trinkwasseraufbereitung. Zur Beurteilung der Toxizität von PCL bzw. dessen Freisetzungprodukten wurden der Leuchtbakterienhemmtest und die Sauerstoffverbrauchsmessung als Messmethoden eingesetzt.

5.5.1 Ergebnisse des Leuchtbakterienhemmtests

Der Leuchtbakterienhemmtest wurde für die PCL-Suspensa und das ϵ -Caprolacton durchgeführt. Die Vorbereitung der Versuchsansätze ist im Kap. 4.7.1 beschrieben.

Das PCL/Lösungs-Verhältnis der Versuchsansätze betrug 80 g/L. Es wurde in Kap. 5.4 festgestellt, dass eine Freisetzung von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure aus PCL in die Lösung mit der Zeit stattfindet. Die Versuchsansätze wurden sieben bzw. vierzehn Tage geschüttelt. Nach diesem Zeitraum wurden jeweils die Konzentrationen des DOC und der Freisetzungprodukte (ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure) mittels Shimadzu-TOC-5000 (Kap. 5.4.1) und LC/MS (Kap. 5.4.3) quantifiziert. Um auszuschließen, dass etwaige Metallverunreinigungen der Monomeren eine toxische Wirkung im Leuchtbakterienhemmtest zeigen, wurde mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) der Metallgehalt bestimmt (Anhang A2.8). Es zeigte sich dabei, dass in den PCL-Suspensa Metalle nicht nachgewiesen werden konnten, weshalb ein Einfluss von Metallspuren ausgeschlossen werden kann.

Tab. 5.6: *EC₅₀-Werte der PCL-Suspensa in Prozent der Ausgangskonzentration und die Konzentrationen des ϵ -Caprolactons und der 6-Hydroxycapronsäure in den jeweiligen PCL-Suspensa (nach 7 und 14 Tagen Extraktionsdauer). PCL/Lösungs-Verhältnis von 80 g/L*

<i>Schüttelzeit in d</i>	<i>EC₅₀-Wert (Volumenanteil der Suspension in %)</i>	<i>ϵ-Caprolacton Konzentration in der Suspension in mg/L</i>	<i>6-Hydroxycapronsäure Konzentration in der Suspension in mg/L</i>
7	16	61	25
14	15	63	62

In Tab. 5.6 sind die EC_{50} -Werte der PCL-Suspensa und die Konzentrationen des ϵ -Caprolactons und der 6-Hydroxycapronsäure in den jeweiligen PCL- Suspensa (nach 7 und 14 Schütteltagen) dargestellt. Die EC_{50} -Werte betragen 16 % und 15 % nach 7 und 14 Tagen Extraktionsdauer, was bedeutet, dass bei 6 bis 7 facher Verdünnung der Suspension immer noch eine Intensitätshemmung der Leuchtbakterien von 50 % auftrat.

Die Zusammensetzung der PCL-Suspension soll Hinweise auf die Substanzen geben. Daher wurde die chemische Zusammensetzung der Suspension mittels Shimadzu-TOC-5000 und LC/MS untersucht. Es wurde in Kap. 5.4. festgestellt, dass der Hauptanteil der Freisetzungserzeugnisse des PCL aus ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure besteht. In der PCL-Suspension nach 7 Tagen Schüttelzeit konnten die organischen, gelösten Substanzen nahezu vollständig den aus PCL freigesetzten Produkten zugeordnet werden (Kap. 5.4.3). In der zweiten Probe (14 Tage Schüttelzeit) wurden nur ca. 75 % der aus PCL freigesetzten Produkte als ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure identifiziert. Die restlichen 25 % konnten nicht identifiziert werden.

Die Konzentration des ϵ -Caprolactons blieb auch nach 14 Tagen Schüttelzeit nahezu konstant (zwischen 61 mg/L und 63 mg/L). Bei 6-Hydroxycapronsäure erfolgte jedoch eine Konzentrationszunahme von 25 mg/L auf 62 mg/L. Dies liegt an der gleichzeitigen Freisetzung und Hydrolysereaktion von ϵ -Caprolacton (Kap. 5.4.3). Da die Hemmwirkung trotz der Zunahme der 6-Hydroxycapronsäure-Konzentration konstant blieb, lässt sich vermuten, dass weder 6-Hydroxycapronsäure noch der nicht identifizierbare Anteil (25 % des DOC) wesentlichen Einfluss zu der Hemmwirkung beitragen.

Um zu überprüfen, ob die Hemmung der Suspension auf ϵ -Caprolacton zurückzuführen ist, wurde der Test zusätzlich mit einer ϵ -Caprolacton-Lösung (100 mg/L) durchgeführt. Dabei wurde ein EC_{50} -Wert von 7,2 mg/L erhalten. Setzt man nun voraus, dass die Toxizität der PCL-Suspension ausschliesslich von ϵ -Caprolacton hervorgerufen wird, so ergibt sich bei einem EC_{50} -Wert von 16 % (Volumenanteil der Suspension) und einer ϵ -Caprolacton-Konzentration von 61 mg/L ein EC_{50} -Wert von 9,7 mg/L (bezogen auf ϵ -Caprolacton). Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie er für die reine ϵ -Caprolacton-Lösung erhalten wurde.

Anhand der Ergebnisse lässt sich generell sagen, dass die PCL-Suspensa und das ϵ -Caprolacton ein toxisches Potential gegenüber Leuchtbakterien zeigen, welches im Wesentlichen auf ϵ -Caprolacton zurückzuführen ist. Zu klären bleibt dabei die Frage, ob die

Toxizität einen biologischen Abbau hemmt oder ob die Toxizität durch biologischen Abbau eliminiert werden kann. Um dies zu beantworten, wurde ein BSB-Versuch mit verschiedenen Verdünnungsstufen des ϵ -Caprolactons durchgeführt.

5.5.2 Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Um den Einfluss der Konzentration von ϵ -Caprolacton auf den biologischen Abbau zu untersuchen, wurde der BSB in verschiedenen Verdünnungsstufen über einen Zeitraum von 28 Tagen gemessen. Die Konzentration an ϵ -Caprolacton betrug jeweils 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L. Als Kontrollprobe wurde MilliQ-Wasser verwendet. In Abb. 5.48 ist der Verlauf des biochemischen Sauerstoffbedarfs über 28 Tage dargestellt.

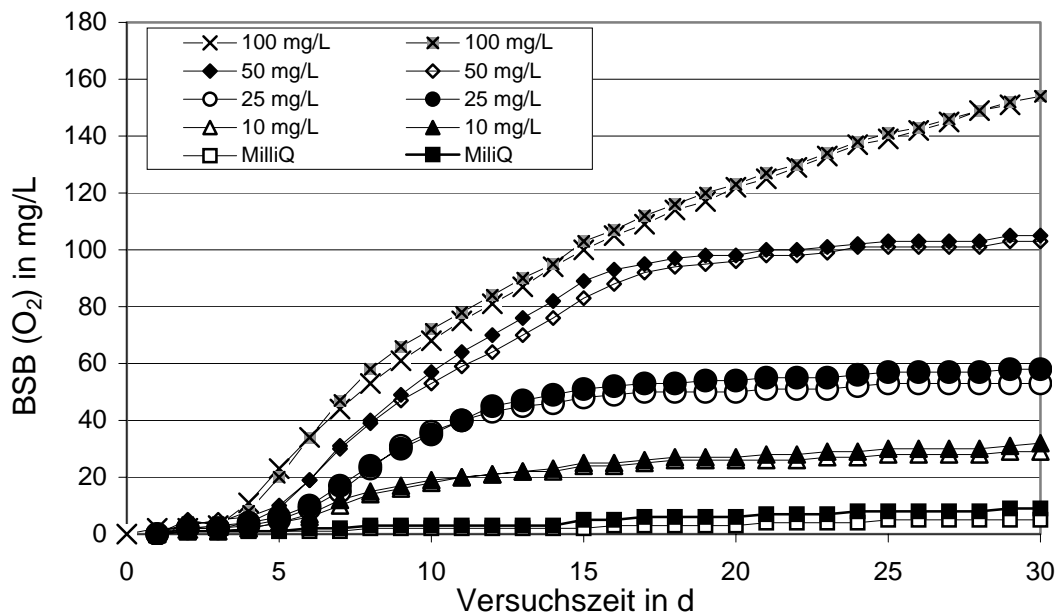


Abb. 5.48: Biochemischer Sauerstoffbedarf von ϵ -Caprolacton-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration (Doppelbestimmungen, jeweils 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L)

Die niedrigen Abweichungen zwischen den Parallelmessungen (kleiner als 9 %) und die geringen BSB-Werte für die Kontrollproben (zwischen 1 mg/L und 9 mg/L) zeigen die Zuverlässigkeit des Versuches.

Der O_2 -Verbrauch setzte bei allen Proben bereits am ersten Versuchstag ein. Das zeigt, dass der ϵ -Caprolacton-Abbau durch die Bakterien ab dem ersten Versuchstag stattgefunden hat.

Nach jeweils 16, 19 und 22 Versuchstagen blieben die BSB-Werte für die Lösung der Konzentration 10 mg/L, 25 mg/L und 50 mg/L ϵ -Caprolacton konstant, was mit dem vollständigen Abbau des ϵ -Caprolactons erklärt werden kann. Für die ϵ -Caprolacton-Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/L zeigte sich, dass innerhalb des Untersuchungszeitraumes von 28 Tagen kein vollständiger Abbau eingetreten war.

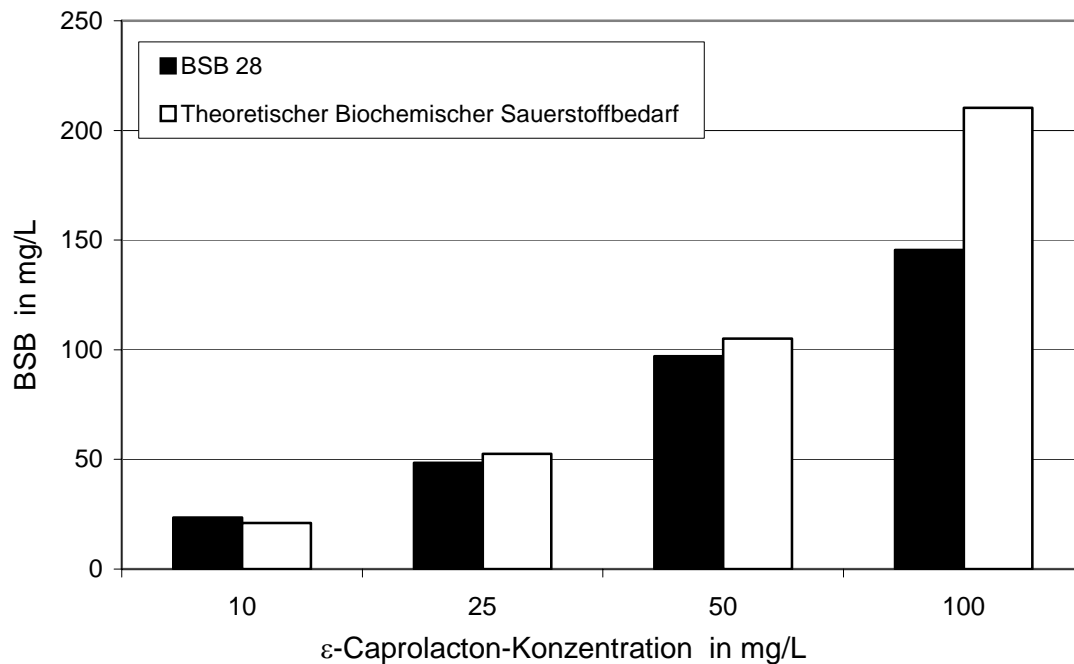
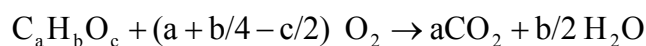


Abb. 5.49: Theoretischer (ThSB) und gemessener Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₂₈) für ϵ -Caprolacton-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L)

Bei vollständiger Umsetzung des ϵ -Caprolactons zu CO_2 kann der theoretische Sauerstoffbedarf (ThSB) aus der stöchiometrischen Umsatzgleichung berechnet werden (Gl. 5.5):



$$\text{ThSB} = \frac{(a + b/4 - c/2) \cdot 32}{12a + b + 16c} \quad \text{Gl. 5.5}$$

In Abb. 5.49 sind die theoretischen gegen die gemessenen Werte des Sauerstoffbedarfs für die untersuchten ϵ -Caprolacton-Lösungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die theoretischen und gemessenen Werte für Lösungen der Konzentration 10 mg/L, 25 mg/L und 50 mg/L ϵ -Caprolacton übereinstimmen. Das zeigt den vollständigen Abbau der entsprechenden ϵ -Caprolacton-Lösungen im BSB-Versuch. Für die ϵ -Caprolacton-Lösung der Konzentration 100 mg/L wurde ein Abbau von ca. 70 % festgestellt. Es ist zu vermuten, dass die Versuchsdauer nicht ausreichend war, um diese ϵ -Caprolacton-Menge vollständig abzubauen. Möglich sind auch hemmende oder toxische Effekt durch die erhöhte Konzentration an ϵ -Caprolacton. Da der biologische Abbau aber wie bei geringeren Konzentrationen bereits ab dem ersten Versuchstag eintrat, ist dies unwahrscheinlich.

5.5.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurden toxikologische Untersuchungen für die PCL-Suspensa und ϵ -Caprolacton durchgeführt. Zur Beurteilung der Toxizität der untersuchten Proben wurde der Leuchtbakterienhemmtest und die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in einer Verdünnungsreihe angewandt.

Die PCL-Suspensa und ϵ -Caprolacton zeigten generell ein toxisches Potential im Leuchtbakterienhemmtest (EC_{50} -Wert von reinem ϵ -Caprolacton: 7,2 mg/L; ϵ -Caprolacton-Konzentration in einem auf EC_{50} verdünnten PCL- Suspension: 9,7 mg/L).

Anhand der Ergebnisse über die Zusammensetzung der PCL-Suspensa kann abgeleitet werden, dass die Hemmwirkung durch das ϵ -Caprolacton verursacht wurde. Es wurde keine wesentliche Hemmwirkung der 6-Hydroxycapronsäure auf die Leuchtbakterien festgestellt.

Das Grundproblem bei der Aussage über die Toxizität der PCL-Suspension sowie des ϵ -Caprolactons mittels Leuchtbakterienhemmtest liegt zum einen in der sehr kurzen Versuchsdauer, die nur die akute Toxizität ermittelt. Zum anderen kann aus dem Verhalten der Leuchtbakterien nicht unbedingt auf Mischbiozönosen geschlossen werden, die z. B. in biologischen Filtern der Trinkwassergewinnung vorliegen.

In der Literatur liegen keine Vergleichsdaten zur Toxizität anderer Sorbentien im Leuchtbakterienhemmtest vor. Dies erschwert die Bewertung der in dieser Arbeit erhaltenen EC_{50} -Werte für die PCL-Suspensa.

Zur Beurteilung der Toxizität des ϵ -Caprolactons und der PCL-Suspensa sollten deswegen nicht nur Daten akuter Toxizität berücksichtigt werden. In Tab. 5.7 und Tab. 5.8 sind aus verschiedenen Literaturangaben weitere toxikologische Daten für ϵ -Caprolacton sowie LD₅₀-Werte für die bei der Wasseraufbereitung häufig verwendeten Sorbentien Aktivkohle, Lewatit EP 63 und Hypersil Macronet (Kap. 3.1) zusammengestellt. Für ϵ -Caprolacton wurden weder mutagene noch kanzerogene Wirkungen festgestellt (Tab. 5.7). ϵ -Caprolacton hat auf Kaninchenhaut keine reizende Wirkung. Es hat für *Pseudomonas putida* eine ca. 100-fach geringere Toxizität als für Leuchtbakterien. Anhand der Literaturangaben kann das Gefährdungspotential von ϵ -Caprolacton für das Ökosystem als gering eingestuft werden.

Laut Literaturangaben hat PCL eine niederwertige („low-order“) Toxizität. Ebenso ist keine schädliche Wirkung der PCL-Abbauprodukte auf Lebewesen bekannt (DOW 2001 a). Dang et al. (1996 und 1997) haben Zellkultur-Tests für PCL durchgeführt. Es wurde dabei kein toxischer Effekt gegenüber den verwendeten Zellen festgestellt.

Tab. 5.7: Toxikologische Daten für ϵ -Caprolacton (Solvay AG 2001; DOW 2001 b)

<i>Toxikologische Daten für Caprolacton</i>	
Chronische Toxizität	Kein mutagener Effekt (Maus) Kein kanzerogener Effekt (Maus)
Irritation	nicht irritierend (Kaninchenhaut)
Akute Ökotoxizität	LC ₅₀ : 280 mg/L (96 h) (Fisch, <i>Poecillia reticulata</i>) EC ₅₀ : 1260 mg/L (Bakterium, <i>Pseudomonas putida</i>)

Aus Tab. 5.8 lässt sich eindeutig feststellen, dass die LD₅₀-Werte für PCL und ϵ -Caprolacton im Vergleich mit anderen kommerziellen Sorbentien (Lewatit EP 63 und Hypersil Macronet) in der gleichen Größenordnung liegen.

Tab. 5.8: Daten zur akuten Toxizität (LD_{50} Letal Dosis in g/kg, bei Ratten) für Aktivkohle, Lewatit EP 63, Hypersil Macronet, PCL und ϵ -Caprolacton

Sorbent	Akute Toxizität, LD_{50} in g/kg (oral, Ratte)
Aktivkohle	> 10 ^a
Lewatit EP 63	> 2 ^b
Hypersil Macronet	> 5 ^c
PCL	> 8 ^d
ϵ -Caprolacton	> 2 ^e

(a) Begerow AG 1991; (b) Bayer AG 2002; (c) PuroliteAG 2002; (d) DOW 2001 a; (e) Solvay AG 2001

Als zweite Untersuchung wurde die Messung des BSB in einer Verdünnungsreihe durchgeführt. Bei den BSB-Versuchen wurde keine direkte Hemmwirkung des ϵ -Caprolactons festgestellt. Im Falle der höchsten untersuchten Konzentration des ϵ -Caprolactons von 100 mg/L wurde festgestellt, dass der Abbau in 28 Tagen nicht vollständig verlief.

Zusammenfassend lässt sich aus den BSB-V Versuchsergebnissen und dem Vergleich der Literaturangaben mit den Toxizitätswerten der unterschiedlichen Sorbentien ableiten, dass weder PCL-Suspensa noch ϵ -Caprolacton ein Gefährdungspotenzial für die Umwelt haben. Jedoch sollte in Fall von Trinkwasser gewährleistet sein, dass kein Eintrag der Freisetzungsergebnisse ins Trinkwasser auftritt. Eine Eliminierung der Freisetzungsergebnisse z. B. in biologischen Filtern sollte deswegen angestrebt werden. Im folgenden Kap. 5.6 wird auf die biologische Eliminierbarkeit näher eingegangen.

5.6. Bioeliminierbarkeit der PCL-Freisetzungsergebnisse

In Kap. 5.4 wurde festgestellt, dass ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure den Hauptanteil der PCL-Freisetzungsergebnisse bilden. Daher wurden für die Untersuchungen zur Bioeliminierbarkeit lediglich ϵ -Caprolacton-Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet, da in solchen Lösungen 6-Hydroxycapronsäure auch immer enthalten ist. Die verwendeten Lösungen stammten aus dem BSB-Versuch (Kap. 5.5.2). Dort wurden Lösungen der Konzentrationen 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L für 28 Tage im Respirometer mit Nährsalzmedium und PCL-abbauenden Bakterien inkubiert. Nach dem Bioabbau wurden

die ϵ -Caprolacton- und 6-Hydroxycapronsäure-Restkonzentrationen mittels LC/MS untersucht. In Abb. 5.50 sind die Konzentrationen von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure vor und nach dem Bioabbau dargestellt. In den ersten drei Versuchsansätzen (10 mg/L, 25 mg/L bzw. 50 mg/L ϵ -Caprolacton) wurde nach dem Bioabbau unter den eingesetzten Bedingungen kein ϵ -Caprolacton quantifiziert. Das deutet darauf hin, dass in diesen Versuchsansätzen das ϵ -Caprolacton durch Bakterien vollständig abgebaut wurde.

Bei dem höchstkonzentrierten Versuchsansatz (100 mg/L ϵ -Caprolacton) jedoch betrug die ϵ -Caprolacton-Konzentration nach dem Bioabbau noch 5,2 mg/L. Diese Tendenz stimmt mit den BSB-Versuchen überein. Somit ist davon auszugehen, dass ϵ -Caprolacton prinzipiell gut unter aeroben Bedingungen abbaubar ist. Bei höheren Konzentrationen ist allerdings eine längere Versuchsdauer nötig.

Wie in Kap. 5.4.3 dargelegt, ist 6-Hydroxycapronsäure das Hydrolyseprodukt von ϵ -Caprolacton. Es wurde bei dem Versuchsansatz mit der Ausgangskonzentration von 10 mg/L ϵ -Caprolacton nach dem Bioabbau keine 6-Hydroxycapronsäure quantifiziert. Jedoch wurden bei den anderen Versuchsansätzen (25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L) zwischen 0,5 mg/L und 5,8 mg/L 6-Hydroxycapronsäure gefunden. Generell wurde eine Zunahme der 6-Hydroxycapronsäure-Konzentration in den Proben mit zunehmender Ausgangs- ϵ -Caprolacton-Konzentration beobachtet, die auf die Hydrolyse von ϵ -Caprolacton zu 6-Hydroxycapronsäure zurückzuführen ist. Jedoch deutet die geringe Konzentration in den Versuchsansätzen mit 25 mg/L und 50 mg/L Ausgangskonzentration von ϵ -Caprolacton oder sogar die vollständige Abwesenheit von 6-Hydroxycapronsäure im Versuchsansatz mit 10 mg/L auf die Bioeliminierbarkeit von 6-Hydroxycapronsäure hin. Die Restkonzentration bei dem Versuchsansatz mit 100 mg/L Ausgangskonzentration von ϵ -Caprolacton betrug noch 5,8 mg/L 6-Hydroxycapronsäure. Das bedeutet, dass bei diesem Ansatz die Versuchszeit für einen vollständigen Abbau nicht ausreichte.

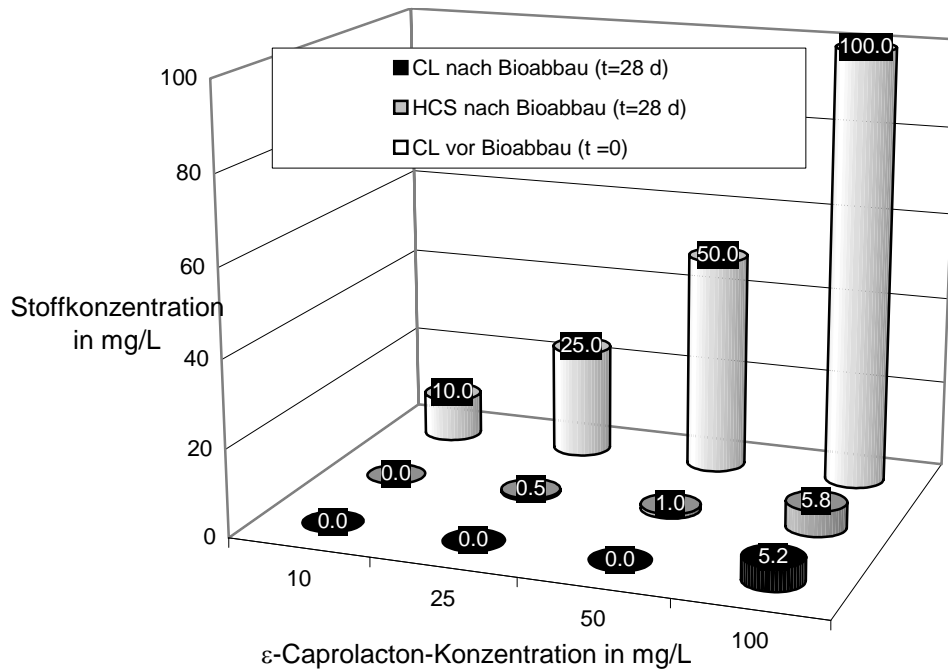


Abb. 5.50: ϵ -Caprolacton- und 6-Hydroxycapronsäure-Konzentrationen nach dem Bioabbau (BSB₂₈) in den ϵ -Caprolacton-Lösungen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (ϵ -Caprolacton: CL; 6-Hydroxycapronsäure (HCS))

Nach dem Bioabbau wurden der DOC-Gehalt der Proben im Hinblick auf den Anteil an 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton (die durch LC/MS-Messungen bestimmt wurden) bilanziert. In Abb. 5.51 sind die Bilanzierungsergebnisse dargestellt. Es wurde bei allen Proben eine deutliche Abnahme der DOC-Konzentration durch den Bioabbau festgestellt.

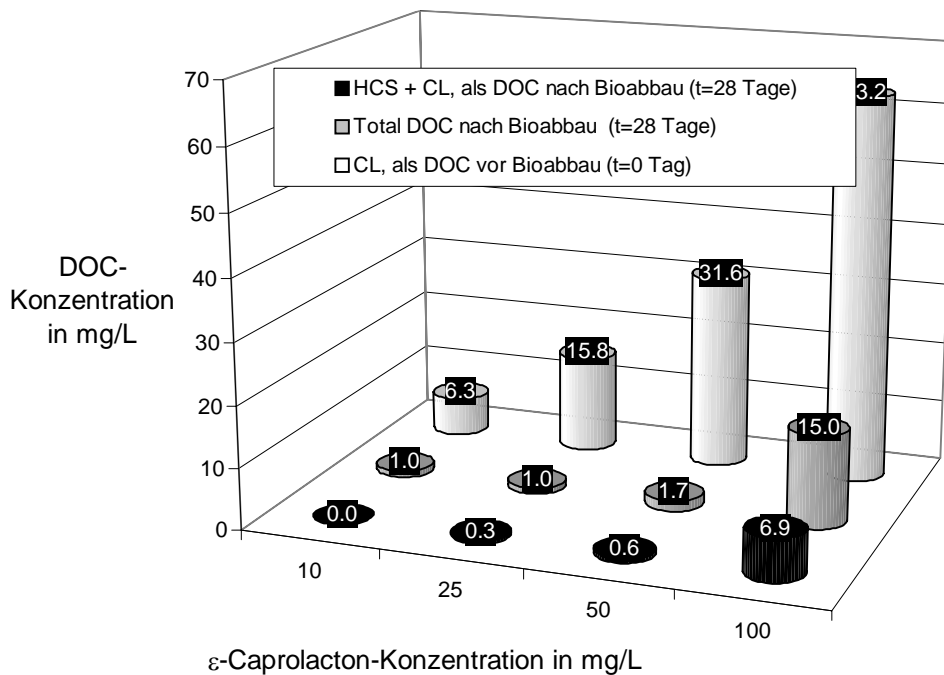


Abb. 5.51: Bilanz des gelösten Kohlenstoffs von ϵ -Caprolacton-Lösungen vor und nach Bioabbau (ϵ -Caprolacton: CL; 6-Hydroxycapronsäure (HCS))

Die DOC-Konzentration der Proben nach Bioabbau variierte zwischen 1,0 mg/L und 15,0 mg/L. Die DOC-Konzentration von 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton in den Proben nach Bioabbau betrug zwischen 0 mg/L und 6,9 mg/L. Der DOC-Anteil der 6-Hydroxycapronsäure und des ϵ -Caprolactons entspricht somit nicht der gesamten DOC-Menge. Dies deutet darauf hin, dass in den Proben auch andere Produkte nach dem Bioabbau im PCL-Suspension enthalten sind.

Um mehr Informationen über den unbekanntem DOC-Anteil in den Versuchsansätzen zu erhalten, wurden Größenausschlusschromatogramme aufgenommen (Abb. 5.52). Als Proben dienten die Versuchsansätze mit 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L Ausgangskonzentration von ϵ -Caprolacton nach dem Bioabbau (Kap. 5.5.2.). Wie bereits im Kap. 5.4 dargelegt, eluiert 6-Hydroxycapronsäure bei einer Retentionszeit von $t_r = 47$ min und ϵ -Caprolacton bei $t_r = 89$ min. Es wurde bei allen untersuchten Versuchsansätzen ein 6-Hydroxycapronsäure-Peak beobachtet. Dagegen wurde ϵ -Caprolacton nur bei dem Versuchsansatz mit 100 mg/L Ausgangskonzentration an ϵ -Caprolacton nachgewiesen. Die Anwesenheit von 6-Hydroxycapronsäure in allen Versuchsansätzen und von ϵ -Caprolacton in dem

Versuchsansatz mit der höchsten Ausgangskonzentration (100 mg/L) in den Größenausschlusschromatogrammen bestätigte die quantitativen Ergebnisse, die aus der LC/MS Messung erhalten wurden (Abb. 5.50).

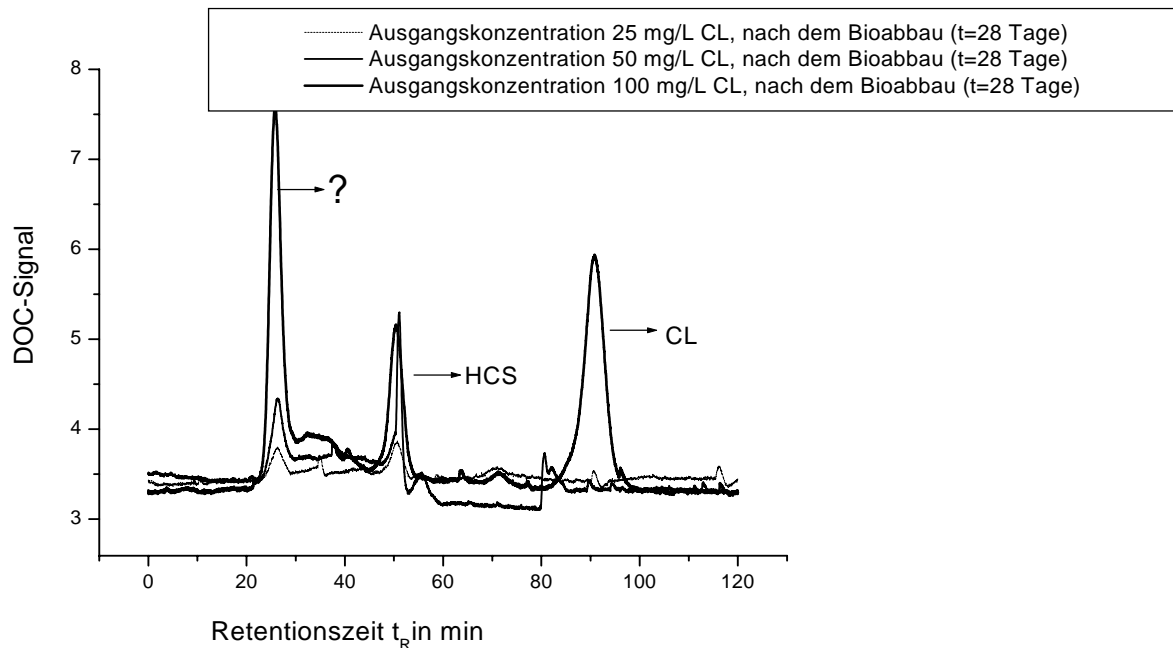


Abb. 5.52: Größenausschlusschromatogramme der ϵ -Caprolacton-Lösungen (Ausgangskonzentrationen: 25 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L) nach dem Bioabbau. (ϵ -Caprolacton: CL; 6-Hydroxycapronsäure (HCS))

Zusätzlich zu den Peaks für 6-Hydroxycapronsäure und ϵ -Caprolacton zeigten die Größenausschlusschromatogramme bei allen untersuchten Proben eine neue Fraktion mit unterschiedlichen Intensitäten bei einer Retentionszeit zwischen ca. $t_R=21$ min und $t_R=45$ min. Die Elution des unbekanntes Peaks bei der geringeren Retentionszeit gibt den Hinweis, dass in den Versuchsansätzen höhermolekulare Verbindungen vorhanden sein könnten. z. B. Dimere, Trimere und/oder Polymere. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es sich bei dem unbekanntes DOC-Anteil um durch mikrobiologische Aktivität entstandene Stoffwechselprodukte handelt.

Um zu prüfen, ob es sich bei dem unbekanntes DOC-Anteil um Stoffwechselprodukte handelt, wurden weitere Größenausschlusschromatogramme für ein anderes Substrat

aufgenommen. Als Probe diente aufgrund seiner leichten Abbaubarkeit Natriumacetat. Das Größenausschlusschromatogramm des Natriumacetats nach biologischem Abbau (28 Tage) ist in Abb. 5.53 dargestellt. Auch bei dieser Messung zeigte sich zusätzlich zu dem Natriumacetat-Peak eine Fraktion bei einer Retentionszeit von $t_r=23$ min. Bei dieser Retentionszeit eluieren insbesondere hochmolekulare Biopolymere, die von Bakterien ausgeschieden werden bzw. aus der Lysis von Zellen entstammen (Hesse 2001). Da beim Abbau organischer Substanzen auch die Bildung von Zellmasse erfasst, ist zu erwarten, dass letztendlich eine Restkonzentration von biogenen DOC nach biologischem Abbau auftritt.

Bei den DOC-Fractionen, die im Retentionszeitbereich zwischen 21 min und 45 min eluierten, ist davon auszugehen, dass hier weitere Stoffwechsel- oder Zwischenprodukte entstanden waren, die auch direkt aus dem Abbau des ϵ -Caprolactons stammen könnten.

Bei den Bilanzierungsuntersuchungen in Kap. 5.4.3 konnten in den Versuchreihen zwischen 10 % und 25 % des aus den PCL-Suspensa freigesetzten DOC-Anteils nicht mittels LC/MS-Untersuchungen identifiziert werden. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse spiegeln ebenfalls wider, dass aufgrund der mikrobiologischen Aktivität in den PCL-Suspensa Stoffwechselprodukte entstehen. Um jedoch eine genauere Aussage treffen zu können, wäre der Protein-Gehalt in den Proben zu untersuchen.

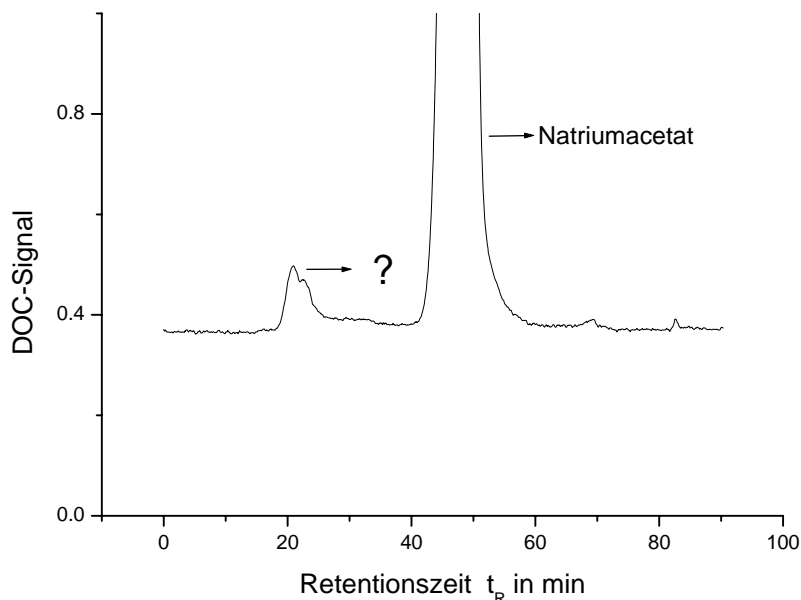


Abb. 5.53: Größenausschlusschromatogramme des Natriumacetats nach dem Bioabbau ($t=28$ Tage)

Zusammenfassend lässt sich aus den dargestellten Ergebnissen feststellen, dass die identifizierbaren Freisetzungserzeugnisse aus PCL (ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure) unter aeroben Bedingungen bioeliminierbar sind. Es entstehen Stoffwechselprodukte aufgrund der mikrobiologischen Aktivität in der Lösung.

5.7 Bioabbaubarkeit von β -Endosulfan im PCL-Granulat

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage, ob das an PCL sorbierte β -Endosulfan durch Mikroorganismen abgebaut werden kann. Zusätzlich wurde der Einfluss der β -Endosulfan-Beladung auf den PCL-Abbau untersucht. Hierzu wurde β -Endosulfan-beladenes PCL-Granulat im Respirometer inkubiert und es wurde der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) gemessen. Nach der Inkubation wurde die Verteilung des β -Endosulfans und/oder seiner Metaboliten im Medium sowie auch im PCL-Granulat untersucht. Zur Bestimmung der Analyten im Medium wurde die SPME-GC/ECD und zur Bestimmung im PCL-Granulat ein kombiniertes Verfahren aus Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion und GC/ECD (Abb. 4.2) eingesetzt.

5.7.1 Beladung des PCL-Granulats mit β -Endosulfan

Zwei Gramm PCL-Granulat wurden mehrere Male mit β -Endosulfan beladen. Es wurde eine Beladung von 1,265 mg/g nach 23 Versuchstagen erhalten. Am Ende des Beladungsversuches wurde das PCL-Granulat von der wässrigen Lösung abgetrennt.

5.7.2 PCL-Abbau

Die Inkubation der β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben fand in Respirometerflaschen statt. Die Abbauergebnisse der PCL-freien Kontrollproben, der schadstofffreien und der mit β -Endosulfan beladenen PCL-Proben sind in Abb. 5.54 dargestellt. Die BSB-Werte der Kontrollproben betrugen weniger als 3,5 mg/L.

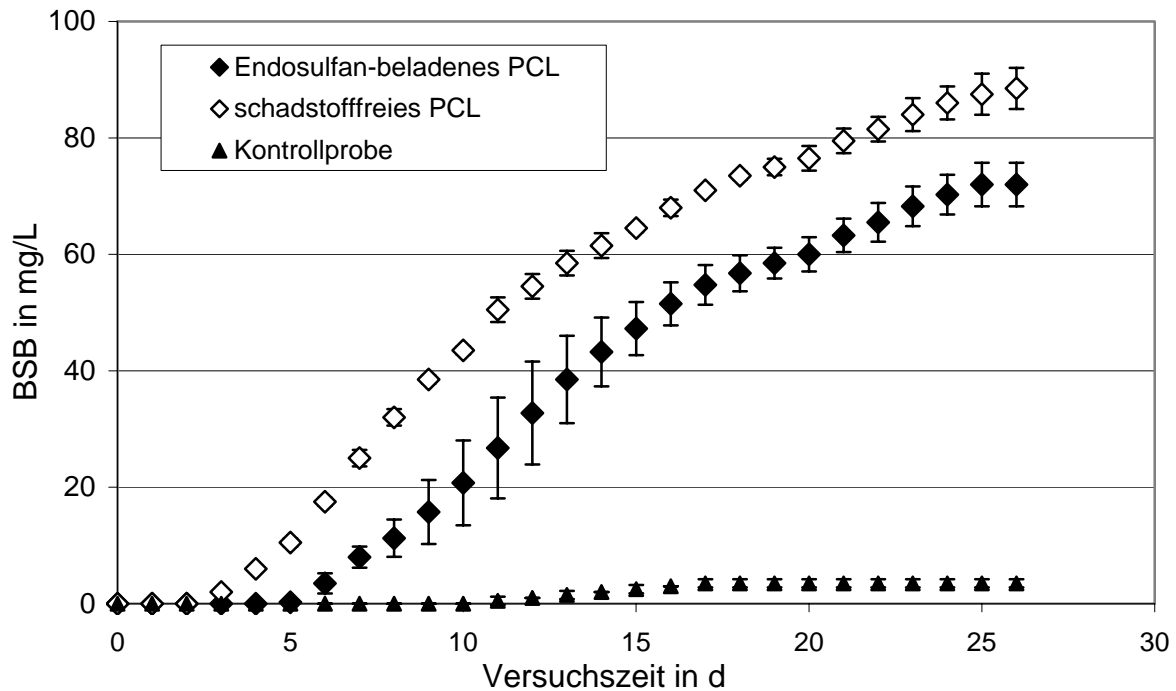


Abb. 5.54 : Gemessener biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB) für die schadstofffreien- und die mit β -Endosulfan beladenen PCL-Proben für einen Zeitraum von 26 Tagen

Mikrobiologische Aktivität zeigte sich erst nach drei Versuchstagen für die schadstofffreien und nach fünf Tagen für die mit β -Endosulfan beladenen PCL-Proben. Dies kann durch die Adaptationszeit für Bakterien erklärt werden. Es ist zu vermuten, dass bei den β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben die Adaptation, aufgrund der Hemmwirkung des Schadstoffes, 2 Tage länger dauert als bei den schadstofffreien PCL-Proben.

Nach einer gewissen Adaptationszeit der Bakterien für beide untersuchten PCL-Proben wurde bis zum Ende des Versuches (26 Tage) eine Zunahme bei den BSB-Werten festgestellt (Abb. 5.54). Die beiden Proben zeigten einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf. Nach einem Vergleich zwischen theoretischem und gemessenem Sauerstoffbedarf betrug der Abbau nach 26 Versuchstagen 1,0 % für die schadstofffreien- bzw. 0,83 % für die β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben. Es ist daher davon auszugehen, dass das PCL-Granulat generell relativ langsam abgebaut wird. Am Ende des Versuches betrug der BSB-Unterschied zwischen den schadstofffreien und den β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben ca. 18 %.

5.7.3 β -Endosulfan-Bilanzierung

Nach der Inkubationszeit wurde die Massenverteilung des β -Endosulfans und seiner Metabolite im Medium und im PCL-Granulat untersucht. Die Versuchsbedingungen sind im Kap. 4.9 beschrieben. Die Bestimmung des β -Endosulfans und/oder seiner Metabolite im Medium wurde mittels SPME-GC/ECD (Kap. 4.3.1) und im PCL-Granulat mittels eines kombinierten Verfahrens aus Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion und GC/ECD (Kap. 4.4.3) untersucht. Die Kalibrierungskurven für β -Endosulfan und seiner Metabolite nach der Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Untersuchung ist im Anhang A3.2 dargestellt.

Nach 26 Versuchstagen wurde eine ca. 98 ± 2 % ige Massenbilanzierung des β -Endosulfans erhalten. Es wurden $0,1 \pm 0,03$ % (ca. $5 \mu\text{g/L}$) der an PCL sorbierten Endosulfan-Menge im Medium mittels Gelpermeationschromatographie/UV-Vis und SPME-GC/ECD quantifiziert. Der Rest des Endosulfans ($98 \pm 2\%$) wurde im PCL-Granulat gefunden. Es wurden weder im Medium noch im PCL Metabolite des β -Endosulfans (Endosulfanether, Endosulfanlacton und Endosulfansulfat) detektiert. Das deutet darauf hin, dass unter diesen Versuchsbedingungen kein cometabolischer Abbau von Endosulfan stattfindet.

Es ist zu vermuten, dass ein geringer Anteil des β -Endosulfans ($0,1$ %) durch den Abbau des PCL-Granulats freigesetzt wurde. Hinsichtlich der Frage der Bioabbaubarkeit des β -Endosulfans lässt sich schließen, dass β -Endosulfan im PCL-Granulat unter den gewählten Bedingungen nicht biologisch abgebaut werden konnte.

5.7.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Bioeliminierbarkeit von β -Endosulfan im PCL-Granulat untersucht. Es wurde eine Messmethode entwickelt, um das β -Endosulfan aus dem PCL-Granulat abzutrennen (Kap. 5.2.3).

Die Versuche ergaben, dass bei β -Endosulfan-beladenen PCL-Proben das Endosulfan die mikrobiologische Aktivität hemmt. Jedoch sind die Kurvenverläufe der Auftragung des BSB über die Zeit für schadstofffreies und β -Endosulfan-beladenes PCL ähnlich.

Bei den gewählten Versuchsbedingungen wurde kein cometabolischer Abbau des β -Endosulfans während des Bioabbaus von PCL festgestellt. Es sollten jedoch in späteren Arbeiten mit anderen Versuchsbedingungen die Bedingungen für einen eventuellen cometabolischen Abbau ermittelt werden.

6 Gesamtzusammenfassung und Ausblick

6.1 Gesamtzusammenfassung

Die anthropogene Verschmutzung der verfügbaren Oberflächen- und Grundwasserreserven ist eine Bedrohung für die menschliche Gesundheit. Besonderes Augenmerk verdient dabei die ständig wachsende Belastung durch Pestizide und deren Abbauprodukte sowie durch Düngemittel. Das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Rohwasser geht oft mit erhöhten Nitratwerten einher. Obwohl die Wasseraufbereitung inzwischen einen sehr hohen technischen Stand erreicht hat, besteht bei der Entfernung von Nitrat und organischen Schadstoffen weiterhin ein erheblicher Verbesserungsbedarf. Dies gilt besonders für die Entwicklung von einfachen und kostengünstigen Kombinationsverfahren für den Einsatz in Schwellen- und Entwicklungsländern. Die simultane Entfernung beider Schadstoffe (Pestizide und Nitrat) in einer Reaktoreinheit ist wünschenswert, bisher technisch aber noch nicht verwirklicht. Die Verwendung von bioabbaubaren Polymeren (BDP) zur simultanen Entfernung von Nitrat und Pestiziden bei der Wasseraufbereitung bietet sich als einfaches und kostengünstiges neues Verfahren an. Dabei dienen die BDP bei der Denitrifikation als Substrate (Kohlenstoff- und Energiequelle) für die Bakterien. Gleichzeitig können die Schadstoffe am BDP sorbieren und somit aus der Wasserphase entfernt werden.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Einsatzes des bioabbaubaren Polymers Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) bei der Wasseraufbereitung zur Entfernung von organischen Schadstoffen wie z.B. Pestiziden.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasste sich mit der Untersuchung der *Sorptionskapazität* und des *Sorptionsmechanismus* von PCL für unterschiedliche Schadstoffe. Dazu wurden verschiedene umweltrelevante organische Verbindungen (β -Endosulfan, α -Endosulfan, Endosulfansulfat, Endosulfanether, Endosulfanlacton, Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol, Atrazin, Terbutylazin, Diuron, Ofloxacin, 2-Nitrophenylelessigsäure, 4-Nitrobenzylalkohol und Orange II) ausgewählt. Der Schwerpunkt wurde wegen seiner Persistenz und seines toxischen Potentials auf β -Endosulfan und seine Metaboliten gelegt. Für die Bestimmung der ausgewählten Substanzen wurden analytische Methoden entwickelt und optimiert. Die Sorptionskapazität von PCL für die ausgewählten Schadstoffe wurde mit den kommerziell erhältlichen Sorbentien Lewatit EP 63 und Aktivkohle verglichen. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss von DOM (gelöste, natürliche organische

Wasserinhaltsstoffe) auf die Sorption untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wurde PCL im Hinblick auf Porenstruktur, morphologische Struktur und Sorptionsverhalten von Schadstoffen mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden (Hg-Porosimetrie, Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie, Ultrazentrifugation und Laser-induzierte Breakdown-Detektion) charakterisiert. Im letzten Teil der Arbeit wurden schließlich die *Freisetzungsprodukte* aus PCL und deren Bioabbaubarkeit und Toxizität untersucht.

Sorptionseigenschaften von PCL

- ❖ Die Sorptionskapazität von PCL hängt maßgeblich von der Polarität des Sorptivs ab. Es wurde eine Zunahme der Sorptionskapazität von PCL mit zunehmenden $\lg K_{OW}$ -Werten der Sorptive festgestellt. PCL zeigte aufgrund seines hydrophoben Charakters für hydrophobe Schadstoffe wie Lindan oder β -Endosulfan eine beträchtliche Sorptionskapazität.

- ❖ Trotz mehrerer Beladungszyklen (23) des PCL mit β -Endosulfan konnte die maximale Beladungskapazität des PCL mit β -Endosulfan experimentell nicht ermittelt werden. Nach 23 Versuchstagen wurde ein Beladungswert von 2,493 mg β -Endosulfan je g PCL erhalten. Am Ende des Versuches (23 Tage) wies eine geringe Rest- β -Endosulfan-Konzentration in der Lösung darauf hin, dass die Beladungskapazität von PCL mit β -Endosulfan noch nicht erschöpft war. Dies ließ sich darauf zurückführen, dass die Sorption von Schadstoffen an PCL nicht nur auf die Oberflächensorption begrenzt ist. Es wurde festgestellt, dass die Schadstoffe mit der Zeit in das PCL-Innere eindringen können. Es wurde eine Methode zur Ermittlung der räumlichen Verteilung des Schadstoffes im PCL-Granulat entwickelt. Sie beruht auf dem kombinierten Einsatz von Gelpermeationschromatographie mit UV-Vis-Detektion und GC-ECD (Gaschromatographie mit Electron Capture Detector). Die Gelpermeationschromatographie mit UV-Vis-Detektion wurde zur Abtrennung des PCL und die GC-ECD zur Bestimmung des Endosulfans eingesetzt. Zusätzlich deuten die Übereinstimmungen der PCL/Wasser-Verteilungskoeffizienten-Werte (K_{PW}) für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schadstoffe mit den für Arzneimittel publizierten Werten darauf hin, dass bei der Sorption von Schadstoffen an PCL eine diffusionskontrollierte Einlagerung wie bei der Sorption von Arzneimitteln an Polymeren

zu erwarten ist. Die erhaltenen Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass bei der Sorption an PCL die Absorption neben der Adsorption eine entscheidende Rolle spielt.

- ❖ Bei der Aufnahme der Sorptionsisothermen wurde im Falle von PCL keine konkurrierende Sorption mit DOM beobachtet, anders als bei Aktivkohle und Lewatit EP 63. Auch dies deutet darauf hin, dass bei der Sorption an PCL nicht nur die Adsorption eine Rolle spielt, wie bei der Aktivkohle.

Charakterisierung

- ❖ Die Innen- und Oberflächenmorphologie von PCL-Granulat wurde mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) und REM (Rasterelektronenmikroskopie) untersucht. Die mit beiden Messmethoden erhaltenen Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie von Oberflächen- und Innenbereich bei originalem PCL-Granulat unterschiedlich ist. Das Granulatkorn hat aufgrund des Verarbeitungsprozesses eine unporöse (glatte) Oberfläche, im Vergleich dazu ist das Innere porös. Anhand von TEM-Aufnahmen wurden im Inneren von originalem PCL charakteristische Sphärolith- und Lamellenstrukturen beobachtet. Die Durchmesser der Sphärolithe lagen zwischen ca. 20 μm und 40 μm und die Dicke der lamellenartigen Strukturen im PCL im nm-Bereich. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Literaturdaten.

Die Oberfläche von PCL-Granulat aus einer Denitrifikationssäule ist aufgrund des mikrobiologischen Abbaus porös. Die Anwesenheit von sphärolithischen Strukturen wurde bei diesen Proben mittels REM bestätigt. Die Übereinstimmung bei den REM- und TEM-Messungen zeigt, dass weder bei den TEM- noch bei den REM-Untersuchungen physikalische Artefakte in nennenswerten Ausmaß entstanden waren.

- ❖ Das genaue Porenvolumen von PCL konnte weder mit der Hg- porosimetrie noch mit Hilfe von TEM-Aufnahmen ermittelt werden. Hg- porosimetrie und TEM lieferten aufgrund der Druckinstabilität von PCL und wegen Kontrastunterschieden innerhalb der amorphen Bereiche von PCL bei den Aufnahmen keine zuverlässigen Ergebnisse im Hinblick auf das Porenvolumen.

- ❖ Der Vergleich der TEM-Aufnahmen für schadstofffreie und schadstoffbeladene PCL-Proben liefert Hinweise zum Sorptionsverhalten von β -Endosulfan. Der Unterschied zwischen β -Endosulfan-beladenen und β -Endosulfan-freien PCL-Proben besteht in der Anlagerung einer kristallinen Substanz am Rande der amorphen Bereiche bei den β -Endosulfan-beladenen Proben. Es wird angenommen, dass diese kristallartigen Erscheinungen durch eine Einlagerung von β -Endosulfan zustande gekommen sind. Um mögliche Artefakte bei den Untersuchungen (TEM und Probenvorbereitung) auszuschließen, wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ablagerungen und der Einfluss von PCL-abbauenden Bakterien untersucht. Durch Anwendung der LIBD und der analytischen Ultrazentrifugation wurde auf eventuelle Artefakte bei der Probenvorbereitung geprüft. Es wurde festgestellt, dass in den für die Arbeit gewählten Konzentrationsbereichen (ca. 250 $\mu\text{g/L}$) in wässriger Lösung keine β -Endosulfan-Kristalle vorliegen. Zusätzlich wurde anhand eines Vergleichs zwischen den Aufnahmen von PCL-abbauenden Bakterien mit Aufnahmen der Ablagerungen in den eingearbeiteten PCL-Proben festgestellt, dass es sich bei den Ablagerungen nicht um PCL-abbauende Bakterien handeln kann. Hinweise zur chemischen Zusammensetzung des kristallinen Präzipitates wurden aus Elektronenenergieverlust-Spektroskopie-Messungen erhalten. Der ähnliche Verlauf der Spektren des β -Endosulfan-Standards und der schadstoffbeladenen PCL-Probe deutet darauf hin, dass es sich bei der kristallinen Ablagerungen auf dem Polymer im Wesentlichen um β -Endosulfan handelt.
- ❖ Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass im Polymer β -Endosulfan-Kristalle entstanden sind. β -Endosulfan liegt wahrscheinlich zuerst in gelöster Form in den amorphen Bereichen des PCL vor sowie in den kleinen Wassermengen im PCL. Wenn durch mehrmalige Zugabe von β -Endosulfan die Löslichkeit (im PCL sowie im Wasser) überschritten wurde, könnte eine lokale Kristallisation von β -Endosulfan in den amorphen Bereichen von PCL bzw. im Wasser aufgrund der spezifischen morphologischen Struktur von PCL eingesetzt haben. Wenn ein amorpher Bereich im Granulat über die Löslichkeit von β -Endosulfan im Wasser bzw. PCL hinaus beladen wird, könnte der Transport des β -Endosulfans innerhalb des PCL aufgrund der schweren Zugänglichkeit der anderen Bereiche des PCL (kristalline Bereiche) erschwert sein. Dies könnte die lokale Sättigung der amorphen Bereiche des PCL verursachen. Jedoch ist es möglich, dass es weitere unbekannte Artefakte (z.B. während des Einbettungsprozesses für die TEM-

Untersuchung) geben könnte, die im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden konnten. Die sehr kleine Größe (im nm-Bereich) und niedrige Konzentration des unbekanntes Kristalls im Polymer ließ die Anwendung der Röntgenstrukturanalyse nicht zu, die sonst eine weitere Aufklärung über mögliche während des Einbettungsprozesses entstandene Artefakte hätte bieten können. Deswegen erlauben die Ergebnisse keine klare Beantwortung, ob β -Endosulfan-Kristalle im Polymer aufgrund der lokalen Sättigung oder durch Artefakte entstehen.

Freisetzungsprodukte

- ❖ Im Hinblick auf einen Einsatz von PCL in der Wasseraufbereitung sind Informationen über eventuell freigesetzte Substanzen erforderlich. In PCL-Suspensa wurde eine Freisetzung von DOC in die Lösung festgestellt. Zwei Freisetzungsprodukte aus PCL wurden mittels Größenausschlusschromatographie und LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) charakterisiert und identifiziert. Es handelt sich um ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure. In einem Versuchsansatz mit einem PCL/Lösungs-Verhältnis von 80 g/L wurde nach 126 Versuchstagen eine vollständige Hydrolyse von ϵ -Caprolacton zu 6-Hydroxycapronsäure festgestellt. Dies entspricht dem Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur. Nach einer Bilanzierung der freigesetzten Produkte wurde festgestellt, dass ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure in den Versuchsreihen 75 bis 90 % des DOC-Anteils ausmachen. Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie wurde festgestellt, dass der nicht identifizierte DOC-Anteil auf Stoffwechselprodukte von mikrobiologischer Aktivität herrührt.

- ❖ Zur Beurteilung der Toxizität von PCL und seinen Freisetzungsprodukten wurden der Leuchtbakterienhemmtest und Sauerstoffverbrauchsmessungen eingesetzt. Die PCL-Suspensa und ϵ -Caprolacton zeigten generell ein toxisches Potenzial im Leuchtbakterienhemmtest (EC_{50} -Wert von reinem ϵ -Caprolacton: 7,2 mg/L; ϵ -Caprolacton-Konzentration in einer auf EC_{50} verdünnten PCL-Suspension: 9,7 mg/L). Es konnte gezeigt werden, dass die Hemmwirkung der PCL-Suspensa nicht durch die 6-Hydroxycapronsäure sondern durch das ϵ -Caprolacton verursacht wurde.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffsbedarfs (BSB) in einem Respirometer wurde dagegen keine direkte Hemmwirkung des ϵ -Caprolactons festgestellt. Für ϵ -Caprolacton-Lösungen der Konzentrationen 10 mg/L, 25 mg/L und 50 mg/L wurde ein vollständiger Abbau festgestellt. Dagegen betrug der Abbaugrad bei einem Versuchsansatz mit 100 mg/L Ausgangskonzentration an ϵ -Caprolacton nur 70 %. Dies wurde auf die hier nicht ausreichende Versuchsdauer (28 Tage) zurückgeführt.

Das Grundproblem bei der Bewertung der mit Hilfe des Leuchtbakterienhemmtests erhaltenen Toxizität liegt zum einen in der sehr kurzen Versuchsdauer, die nur die akute Toxizität ermittelt. Zum anderen kann aus dem Verhalten der Leuchtbakterien nicht unbedingt auf Mischbiozöosen geschlossen werden, wie sie z. B. in biologischen Filtern der Trinkwassergewinnung vorliegen.

Zusätzlich wurde in dieser Arbeit die Bioeliminierbarkeit der Freisetzungprodukte aus PCL unter aeroben Bedingungen gezeigt. Das deutet darauf hin, dass die Toxizität der Freisetzungprodukte aus PCL durch den biologischen Abbau von ϵ -Caprolacton reduziert werden kann. Des Weiteren liegt das Hydrolysegleichgewicht von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure vollständig auf der Seite der nicht toxischen 6-Hydroxycapronsäure. Es folgt als Konsequenz, dass weder PCL noch seine Freisetzungprodukte (ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure) ein Gefährdungspotenzial für die Umwelt besitzen.

6.2 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit erwachsen von Fragestellungen, die zu weiteren Untersuchungen Anlass geben.

- ❖ Nutzung und Entsorgungsmöglichkeit für ein mit Pestizid-beladenes PCL: Wenn das PCL-Granulat mit Schadstoffen beladen ist, stellt sich die Frage, ob es zur „kontrollierten Wirkstofffreisetzung“ im Boden geeignet ist. Bei dieser Anwendung wird PCL als Trägersubstanz verwendet. Während des Bioabbaus werden die Pestizide im Boden freigesetzt. Dabei wären die Freisetzungsraten von Pestiziden und die Abbauraten von PCL im Boden zu untersuchen.

- ❖ Cometabolischer Abbau: Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei den gewählten Versuchsbedingungen kein cometabolischer Abbau von β -Endosulfan während des Bioabbaus von PCL festgestellt. Weitere Versuche wären durchzuführen, um die Bedingungen für einen eventuellen cometabolischen Abbau zu ermitteln.

7 Literaturverzeichnis

Ackerman, A. H. und Hurtubise, R. J. (2000): The effects of adsorption of solutes on glassware and teflon in the calculation of partition coefficients for solid-phase microextraction with 1PS paper. *Talanta*, 52, 853-861.

Adamson, A. W. (1967): Physical chemistry of surface. Wiley Verl., New York.

Agarwal, S. und Pal, T. K. (2001): Studies on adsorption characteristics of drug removal by activated charcoal. *Indian Chem. Engr., Section A*, 43, 172-175.

Albanis, T. A.; Hela, D. G.; Sakellarides, T. M.; Konstantinou, I. K. (1998): Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 823, 59-71.

Alexander, H. (1997): Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie. Druckhaus Beltz, Stuttgart.

Arthur, C. L. und Pawliszyn, J. (1990): Solid phase micro extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148.

Aspelin, A. L. (1997): Pesticides industry sales and usage, 1994 and 1995 market estimates. US EPA, Washington, DC.

ASTM-D4284 (1994): Standard test method for determining pore volume distribution of catalysts by mercury intrusion porosimetry. ASTM Committee, 05.03(D-18).

Attia, A. A.; Girgis, B. S.; Khedr, S. A. (2003): Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H_3PO_4 in the removal of dyes and phenolics. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 78, 611-619.

Augustin, T. (1994): Neue Entwicklungen von Adsorberharzen und deren Einsatzgebiete für die Anreicherung von organischen Stoffen aus gewerblichen und industriellen Abfällen. *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser*, 147(44), 1-14.

Azanova, V. und Hradil, J. (1999): Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 41, 163-175.

Baker, J. L. (1992): Effects of tillage and crop residue on field losses of soil-applied pesticides. In: Schnoor, J. L. (Hrsg.): Fate of pesticides and chemicals in the environment. John-Wiley & Sons. Inc., New York, 175-187.

Bao, Y. T.; Samuel, N. K. P.; Pitt, C. G. (1988): The prediction of drug solubilities in polymers. *J. Polymer Sci., Part C: Polymer Letters*, 26, 41-46.

Barceló, D. (1993): Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *J. Chromatogr. A*, 643, 117-143.

Barceló, D. und Hennion, M.-C. (1995): On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, 318, 1-41.

Barceló, D. und Hennion, M.-C. (1997): Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Elsevier, Amsterdam.

Barham, P. J. (1991): Crystallisation and morphology of semicrystalline polymers. In: Cahn, Robert W., Haasen P., Kramer E. J. (Hrsg.): Materials science and technology: A comprehensive treatment. VCH, Weinheim, 153-212.

BASF (1993): Technische Informationsblätter, Farbstoffe.

Bathen, D. und Breitbach, M. (2001): Adsorptionstechnik. Springer Verl., Heidelberg.

Batista, S.; Silva, E.; Galhardo, S.; Viana, P.; Cerejeira, M. J. (2002): Evaluation of pesticide contamination of ground water in two agricultural areas of Portugal. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 601-609.

Bayer AG (1997): Lewatit[®] – Adsorberpolymere, Technische Information OC/I 20830.

Bayer AG (2002): Lewatit[®] – Adsorberpolymere, Sicherheitsblatt, 863037/02.

Beekmans, L. G. M. und Vancso, G. J. (2000): Real-time crystallization study of poly(ϵ -caprolactone) by hot-stage atomic force microscopy. *Polymer*, 41, 8975-8981.

Begerow AG (1991): Aktivkohle Sicherheitsblatt, 91/155/EG.

Beitz, H.; Schmidt, H.; Herzel, F. (1994): Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: Börner, H. (Hrsg.): Pesticides in ground and surface water. Springer Verl., Berlin Heidelberg, 1-57.

Benedict, C. V.; Cameron, J. A.; Huang, S. J. (1983 a): Poly(ϵ -caprolactone) degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast. *J. App. Polym. Sci.*, 28, 335-342.

Benedict, C. V.; Cook, W. J.; Jarrett, P.; Cameron, J. A.; Huang, S. J.; Bell, J. P. (1983 b): Fungal degradation of poly(ϵ -caprolactone). *J. App. Polym. Sci.*, 28, 327-334.

Benedusi, L.; Caretta, G.; Collivignarelli, C.; Dacaro, C.; Del Flate, G.; Riganti, V. (1993): Experiences of bad odor removal from wastewater treatment plants using biofilters. *Ingegneria Ambientale*, 22, 271-284.

Bernazeau, F.; Mandra, V.; Charles, P.; Anselme, C.; Bersillon, J.-L.; Cirsee, L.; Le Pecq, F. (1996): Pesticides removal on activated carbon: Competitive adsorption with natural organic matter. *Water Supply*, 14, 43-48.

- Bettis J. R. (1992): Correlation among the laser-induced breakdown thresholds in solids, liquids and gases. *Appl. Opt.*, 31, 3448-3452.
- Bever, J.; Stein, A.; Teichmann, H. (1995): Allgemeine Grundlagen der biologischen Abwasserreinigungsverfahren. In: Bever, J.; Stein, A.; Teichmann, H. (Hrsg.): Weitgehende Abwasserreinigung. Oldenbourg Verl., München, 23-38.
- Bliefert, C. (1994): Umweltchemie. VHC Verl., Weinheim.
- Boeninger, M. (1980): The carcinogenicity and metabolism of azo dyes, especially those derived from benzidine. Publication no: 80-119. US Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health.
- Boley, A.; Schick, V.; Müller, W.-R. (1999): Application of biodegradable polymers low-tech denitrification system for drinking water treatment. Poster: International Conference on Biopolymer Technology, Coimbra, Portugal, 29.09.–1.10.1999.
- Boley, A.; Müller, C.; Wiss, K.; Müller, W.-R. (2001): Denitrifying with Poly(ϵ -caprolactone) in aquaculture. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wirtsch.*, 166, 217-228.
- Boley A.; Müller, C.; Lebreuz H.; W.-R. Müller (2002): Entwicklung von Einfachtechnologien zur Nitrat- und Pflanzenschutz- und Behandlungsmittel Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wirtsch.*, 167, 73-86.
- Boley, A.; Mergaert, J.; Müller, C.; Lebreuz, H.; Cnockaert, M.; Müller, W.-R.; Swings, J. (2003): Denitrification and pesticide elimination in drinking water treatment with the biodegradable polymer poly(ϵ -caprolactone). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31, 195-203.
- Boyd-Boland, A. and Pawliszyn, J. (1995): Solid-phase microextraction of nitrogen-containing herbicides. *J. Chromatogr. A*, 704, 163-172.
- Boyd-Boland, A.; Magdic, S.; Pawliszyn J. (1996): Simultaneous determination of 60 pesticides in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 121, 929-938.
- Bratanova, Z. und Vassilev, K. (2001): Pesticide residues in ground and surface water in Bulgaria. *Fresenius Environ. Bull.*, 10, 401-404.
- Braun, D.; Cherdron, H.; Ritter, H. (1999): Praktikum der Makromolekularen Stoffe. Wiley-VCH, Weinheim.
- Brückner-Nieder, U.; Frimmel, F. H.; Hüttig, J.; Kümmerer, K. (2003): Verhalten von Arzneimittel in der Wasseraufbereitung: Untersuchungen zur Elimination von Fluorchinolonen und platinhaltigen Zytostatika. *Vom Wasser*, 100, 155-168.
- Bundschuh, T.; Knopp, R.; Winzenbacher, R.; Kim, J. I.; Köster, R. (2001): Quantification of aquatic nano particles after different steps of Bodensee water purification with laser-induced breakdown detection (LIBD). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 29, 7-15.

- Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J. (1994): Materials science and technology: A comprehensive treatment, Volume 2B. VCH, Weinheim.
- Carpy, S. A.; Kobel, W.; Doe, J. (2000): Health risk of low-dose pesticides mixtures: A review of the 1985-1998 literature on combination toxicology and health risk assessment. *J. Toxicol. and Environ. Health, Part B*, 3, 1-25.
- Carrera, G.; Fernandez, P.; Grimalt, J.; Ventura, M.; Camarero, L.; Catalan, J.; Nickus, U.; Thies, H.; Psenner, R. (2002): Atmospheric deposition of organochlorine compounds remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2581-2588.
- Cepuder, P. und Shukla, M. K. (2002): Groundwater nitrate in Austria: A case study in Tullnerfeld. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 64, 301-315.
- Cerejeira, M. J.; Viana, P.; Batista, S.; Pereira, T.; Silva, E.; Valério, M. J.; Silva, A.; Ferreira, M.; Silva-Fernandes, A. M. (2003): Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Wat. Res.*, 37, 1055-1063.
- Cerkvenik, V.; Doganoc, D. Z.; Jan, J. (2000): Evidence of some trace elements, organochlorine pesticides and PCBs in Slovenian cow's milk. *Food Technol. Biotechnol.*, 38, 155-160.
- Chee, K.; Wong, K.; Lee, K. (1999): SPME for the determination of organochlorine pesticides in natural waters. In: Pawliszyn, J. (Hrsg.): Application of solid phase microextraction. Royal Society of Chemistry, Letchworth, 212-225.
- Chen, D. R.; Bei, J. Z.; Wang, S. G. (2000): Poly(ϵ -caprolactone) microparticles and their biodegradation. *Poly. Degrad. and Stab.*, 67, 455-459.
- Chovanec, A. (1995): Pesticides in the aquatic environment – Experiences from Austrian monitoring programmes. *Toxicol. and Environ. Chem.*, 51, 205-220.
- Cohen, S. Z. (1990): Pesticides in ground water: An overview. In: Hutson, D.; Roberts, R. (Hrsg.): Environmental fate of pesticides. John Wiley and Sons. Ltd., New York, 13-24.
- Comly H. (1945): Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. *Amer. Med. Assoc. J.*, 129,2, 112-116.
- Coombes, A. G. A.; Rizzi, S. C.; Williamson, M.; Barralet, J. E.; Downes, S.; Wallace, W. A. (2004): Precipitation casting of poly(ϵ -caprolactone) for applications in tissue engineering and drug delivery. *Biomaterials*, 25, 315-325.
- Cornel, P. (1994): Herstellung, Reaktivierung und Eigenschaften von Aktivkohlen. DVGW Informationsveranstaltung, Kassel.
- Cowie, J. M. G. (1997): Chemie und Physik der synthetischen Polymere. Vieweg Verl., Braunschweig.

Cyr, P.; Suri, R. S. P.; Helmig, E. D. (2002): A pilot scale evaluation of removal of mercury from pharmaceutical wastewater using granular activated carbon. *Wat. Res.*, 36, 4725-4734.

Dang, M.; Birchler, F.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. (1996): Toxicity screening of biodegradable polymers. I. Selection and evaluation of cell culture test methods. *J. Environ. Poly. Degrad.*, 4, 197-203.

Dang, M.; Birchler, F.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. (1997): Toxicity screening of biodegradable polymers. II. Evaluation of cell culture test with medium extract. *J. Environ. Poly. Degrad.*, 5, 49-56.

Dasgupta, A.; Wahed, A.; Culton, L.; Olsen, M.; Wells, A.; Actor, J. K. (2002): Activated charcoal is more effective than equilibrium dialysis in removing Chinese medicines Chan Su and Dan Shen from serum and activated charcoal also prevents further absorption of these agents from G.I. tract in mice: Monitoring the effect in clinical laboratory by measuring digoxin activity in serum. *Clinica Chimica Acta*, 324, 51-59.

De Dardel, F. und Arden, T. (2001): Ion exchangers—structures of ion-exchanger reins. Encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.

De Prado, R.; Lopez-Martinez, N.; Gimenez-Espinosa, R. (1997): Herbicide-resistant weeds in Europe: Agricultural, physiological and biochemical aspects. In: De Prado, R.; Jorin, J.; Garcia-Torres, L. (Hrsg.): Weed and crop resistance to herbicides. Kluwer Publ., Dordrecht, 17-27.

Dedek, W.; Weil, L.; Feistel, L. (1992): Wofatit – Adsorberpolymere für die organische Spurenanalytik. *Vom Wasser*, 78, 155-164.

Dedek, W.; Weil, L.; Nießner, R. (1996): Extraction of pesticides from soil by methanol-aceton-water in dependence upon $\log K_{ow}$. *Fresenius Environ. Bull.*, 5, 241-247.

Deger, A. B.; Gremm, T. J.; Frimmel, F. H. (2000): Problems and solutions in pesticide analysis using solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography ion-trap mass spectrometry detection (GC/MS). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 28, 292-299.

Deger, A. B.; Gremm, T. J.; Frimmel, F. H.; Mendez, L. (2003): Optimization and application of SPME for the gas chromatographic determination of endosulfan and its major metabolites in the ng L^{-1} range in aqueous solutions. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, 61-68.

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (1990): Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser. Mitteilung XVI der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel.

DIN 66-133 (1993): Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion.

DIN 32645 (1993): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. In: Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (Hrsg.): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Beuth Verl., Berlin.

DIN EN 12903 (1999): Pulver-Aktivkohle.

DIN EN 12915 (1999): Granulierte Aktivkohle.

Doring, S.; Schulze, S.; Werner, P. (1999): Elimination of chlororganic compounds by adsorption and simultaneous microbiological degradation on activated carbon. *Biologische Abwasserreinigung*, 12, 187-195.

DOW Chemical Company (2001 a): Product Information about Tone Polymers.

DOW Chemical Company (2001 b): Product Information about Tone ECEQ Monomer.

Einsele, U. (1990): Introduction to polymer physics. Springer Verl., Berlin.

Elafi, A.; Rahman, M.; Abdennebi, E. H. (2001): Organochlorine pesticide residues in breast milk from women living in Tripoli, Libya. *Fresenius Environ. Bull.*, 10, 349-352.

Electron Microscopy Science (2003): Technical data sheet about LR-White.

Elias, H.-G. (1981): Makromoleküle. Hüthig und Wepf, Basel.

EPA-600/4-900/027 (1991): Methods for measuring the aquatic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. In: Weber, C. I.

EPA-830.7550 (1996): Product properties test guidelines. Partition coefficient (n-octanol/water), shake flask method.

EU-INCO-Projekt ERBIC18CT970167 (1997): Development of a simple technology in drinking water treatment for nitrate and pesticide removal.

European Parliament and Council Decision establishing the List of Priority Substances in the field of Water Policy (2000): 2000/0035, Brussels, 07.02.2000.

EU-Trinkwasserrichtlinie (1980): 80/778/EEC, No. L229, Brussels.

EU-Trinkwasserrichtlinie (1998): Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1999 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Abl. EG Nr. L 330 S.32).

Federal Republic of Germany Exchange of Information according to article 12(2) (2001): List of authorized plant protection products, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Fernandez, M. J.; Garcia, C.; Garcia-Villanova, R. J.; Gomez, J. A. (1996): Evaluation of liquid-solid extraction with a new sorbent and liquid-liquid extraction for multiresidue pesticides, determination in raw and finished drinking waters. *J. Agr. Food Chem.*, 44, 1790-1795.

Ferraro, F. (1987): Ionenaustausch und Spezialadsorber. Technische Merkblatt der Firma Rohm & Haas, Deutschland.

Fettig, J. (1985): Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische aus wäßrigen Lösungen an Aktivkohle. Dissertation, Universität Karlsruhe.

Fielding, M.; Barceló, D.; Helweg, A.; Galassi, S.; Torstensson, L.; van Zoonen, P.; Wolter, R.; Angeletti, G. (1992): Pesticides in ground and drinking water. Commission of the European Communities Water Pollution Report-No: 27.

Finizio, A.; Vighi, M.; Sandroni, D. (1997): Determination of n-octanol/water partition coefficient (K_{OW}) of pesticide critical review and comparison of methods. *Chemosphere*, 34, 131-161.

Flegler, S. L.; Heckman, J. W.; Klomparens, K. L. (1995): Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen. Spektrum Verl., Heidelberg.

Freundlich, H. (1906): Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470.

Frimmel, F. H. und Christman, R. F. (1988): Humic substances and their role in the environment. John Wiley und Sons, Chichester.

Frimmel, F. H.; Assemacher, M.; Kumke, M.; Specht, C.; Abbt-Braun, G.; Gräbe, G. (1999): Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers. Part I: Adsorption behavior of selected model compounds. *Chem. Engineering and Processing*, 38, 601-610.

Frimmel, F. H.; Assemacher, M.; Kumke, M.; Specht, C.; Abbt-Braun, G.; Gräbe, G. (2001): Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers. Part II: Adsorption behavior of industrial wastewater. *Chem. Engineering and Processing*, 41, 731-736.

Fuchs, F. (1985 a, b, 1986): Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen. Teil I: *Vom Wasser*, 64, 129-144, Teil II: *Vom Wasser*, 65, 93-105, Teil III: *Vom Wasser*, 66, 127-136.

Funk, W.; Dammann, V.; Vonderheid, C.; Oehlmann, G. (1985): Statistische Methoden in der Wasseranalytik. VCH, Weinheim.

Geissler, A. und Schoeler, H. F. (1993): Atmospheric deposition of pesticides and nitrophenols in the Rhine/Sieg-area (Germany). *Vom Wasser*, 80, 357-370.

Gembicki, S.; Oroskar, A.; Johnson, J. (1991): Adsorption, liquid separation. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, Wiley Verl., New York.

Geyer, H. J.; Scheunert, I.; Bruggemann, R.; Langer, D.; Korte, F.; Kettrup, A.; Mansour, M.; Steinberg, C. E. W.; Nyholm, N.; Muir, D. C. G. (1997): Half-lives and bioconcentration of lindane (γ -HCH) in different fish species and relationship with their lipid content. *Chemosphere*, 35, 343-351.

Glauert, A. M. und Lewis P. R. (1998): Biological specimen preparation for transmission electron microscopy. Portland Press, London.

Goldberg, D. (1995): A review of the biodegradability and utility of poly(ϵ -caprolactone). *J. Environ. Poly. Degrad.*, 3, 61-67.

Golet, E. M.; Alder, A. C.; Hartmann, A.; Ternes, T. A.; Giger, W. (2001): Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chem.*, 73, 3632-3638.

Goodhew, P. J. und Humphreys, F. J. (1991): Elektronenmikroskopie - Grundlagen und Anwendung. McGraw-Hill, London.

Gorecki, T. (1999): Solid versus liquid coating. In: Pawliszyn, J. (Hrsg.): Application of solid phase microextraction. Royal Society of Chemistry, Letchworth, 92-108.

Greene, J. C. und Baughman, G. L. (1996): Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. *Textile Chemist and Colorist*, 28, 23-30.

Gremm, T. J.; Deger, A.; Frimmel, F. (2001): Poly(ϵ -caprolacton) – Ein neues Adsorbens zur Entfernung prioritärer Schadstoffe bei der Wasseraufbereitung. Wasserchemische Gesellschaft –Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: Kurzreferate der Jahrestagung 2001 Bad- Wildungen, 335–337.

Grimalt, J. O.; Fernandez, P.; Berdie, L.; Vilanova, R.; Catalan, J.; Psenner, R.; Hofer, R.; Appleby, P.; Rosseland, B. O.; Lien, L.; Massabau, J. C.; Battaabee, R. W. (2001): Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2690-2697.

Grohmann, A. und Petersohn, D.; (2000): Sichere Wasserversorgung einer Grossstadt ohne Desinfektion am Beispiel Berlins. *Schriftenreihe des Vereins für Wasser Boden und Lufthygiene*, 108, 53-70.

Gruber, E. (1980): Polymerchemie. Steinkopff, Darmstadt.

Gustafson, D. I. (1989): Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.

Guyot, C. (1994): Strategies to minimize the pollution of water by pesticides. In: Börner, H. (Hrsg.): Pesticides in ground and surface water. Springer Verl., Heidelberg, 87-152.

Häfner, M. (1995): Über die Auslösung von hohen Pflanzenschutzmittel-Belastungen im Trinkwasser durch die Wasserwerke selbst. *Gesunde Pflanzen*, 47, 251-258.

Hahn, E. T. (2000): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von Zusammensetzungsfluktuationen in epitaktischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.

Hang, X.; Nanqin, L.; Frank, W. (2004): Compilation, evaluation and selection of physical-chemical-properties data for α -, β - and γ -Hexachlorocyclohexane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49, 173-185.

Hatcher, P. G. und Spiker, E. C. (1988): Selective degradation of plant biomolecules. In: Frimmel, F. H.; Christman, R. F. (Hrsg.): Humic substances and their role in the environment. Wiley Verl., Chichester, 57-74.

- Hauser, W. und Bundschuh, T. (2000): Verfahren zur Bestimmung der Größe von Partikeln in einer Lösung. Patent DE 198 33 339 C1 (Internat. Public. No.: WO 00/06993), München.
- Hayat, M. A. (2000): Principles and techniques of electron microscopy, biological applications. Cambridge University Press, Cambridge.
- Heberer, T. und Stan, H. -J. (1998): Pharmaceutical residues in the aquatic systems. *Wasser und Boden*, 50, 20-24.
- Heberer, T.; Schmidt-Bäumler, K.; Stan, H.-J. (1998): Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 26, 272-278.
- Heberer, T. und Dünnebier, U. (1999): DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2346-2351.
- Hedges, J. (1988): Polymerization of humic substances in natural environments. In: Frimmel, F. H.; Christman, R. F. (Hrsg.): Humic substances and their role in the environment. Wiley Verl., Chichester, 45-57.
- Heidenreich, R. D. (1964): Fundamentals of transmission electron microscopy. Interscience Publ., New York.
- Heijman, S. G. J.; Siegers, W.; Sterk, R.; Hopman, R. (2002): Prediction of breakthrough of pesticides in GAC-filters and breakthrough of colour in ion-exchange-filters. *Water Sci. and Technol.: Water Supply*, 2, 103-108.
- Heimendahl, M. (1970): Einführung in die Elektronenmikroskopie: Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern. Vieweg, Braunschweig.
- Heintz, A. und Reinhardt, G. (1990): Chemie und Umwelt. Vieweg und Sohn Verl., Braunschweig/Wiesbaden.
- Hesse, S. (2001): Anwendung von Biofilm-Reaktoren für die Charakterisierung der biologischen Eliminierbarkeit von Abwasserinhaltsstoffen. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Hiemenz, P. C. (1984): Polymer chemistry: The basic concepts. Dekker, New York.
- Himanshu, P. (1999): Fertilizer und nitrat pollution in India. *Royal Society of Chemistry*, 237, 228-239.
- Hobby, R.; Köhler, J.; Gimbel, R. (1996): Use of PAC to remove pesticides and organic matter in special adsorbers and in conventional filters. *Water Supply*, 14, 187-200.
- Hocquet, S.; Draye, A.-C.; Dosiere, M.; Koch, M. H. J. (2002): Lamellar morphology of narrow molecular weight fractions of poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 43, 240-241.

Höll, W. H. (1988): Treatment of drinking water by the Carix Ion Exchange Process: Experiences from years of operation of the first Full-Scale CARIX Plant. 49th Int. Water Conference, 80-85.

Honda, Y. und Osawa, Z. (2002): Microbial denitrification of wastewater using biodegradable poly(ϵ -caprolactone). *Poly. Degrad. and Stab.*, 76, 321-327.

Hopman, R.; Siegers, W. G.; Kruithof, J. C. (1995): Organic micropollutant removal by activated carbon fiber filtration. *Water Supply*, 13, 257-261.

Hörner, G. und Sontheimer, H. (1986): Adsorption of chlorinated hydrocarbons on activated carbons and their regeneration by thermal desorption. *Vom Wasser*, 66, 177-196.

Hörold, S.; Vorlop, K. D.; Tacke, T.; Sell, M. (1993): Development of catalyst for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today*, 17, 21-30.

Hu, R.; Elia, D.; Berthion, J.-M.; Poliak, S. (2001): Determination of triazines and amides in water using solid phase microextraction coupled with GC/MS. *Chromatographia*, 53, 306-310.

Huang, W.; Smith, C. J.; Walcott, C. J.; Grainger, J.; Patterson, D. G. (2002): Comparison of sample preparation and analysis using solid-phase extraction and solid-phase microextraction to determine monohydroxy PAH in urine by GC/HRMS. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22, 339-351.

Huber, A.; Bach, M.; Frede, H. G. (2000): Pollution of surface waters with pesticides in Germany: Modeling non-point source inputs. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 80, 191-204.

Huber, S. und Frimmel, F. H. (1991): Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Anal. Chem.*, 63, 2122-2130.

Huber, S. und Frimmel, F. H. (1994): Direct gel chromatographic characterization and quantification of marine dissolved organic carbon using high-sensitivity DOC detection. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1194-1197.

Huber, S. und Frimmel, F. H. (1996): Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC/DOC): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser*, 86, 277-290.

Jankowska, H.; Swiatkowski A.; Choma J. (1991): Active Carbon. Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, New York.

Jennings, V. L.; Rayner-Brandes, M. H.; Bird, D. J. (2001): Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): A comparison of three commercial systems. *Wat. Res.*, 35, 3448-3456.

Jiang, Y.; Luo, Y.; Fan, Z.; Wang, X.; Xu, J.; Guo, B.; Li, L. (2003): Observation of banded spherulites and lamellar structures by atomic force microscopy. *Sci. in China, Series B: Chemistry*, 46, 152-159.

Jimenez, J. J.; Bernal, J. L.; del Nozal, M. J.; Rivera, J. (1997): Determination of pesticide residues in waters from small loughs by solid-phase extraction and combined use of gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection and high-performance liquid chromatography with diode array detection. *J. Chromatogr. A*, 778, 289-300.

Junker-Buchheit, A. und Witzendacher, M. (1996): Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 737, 67-74.

Jürges, G. (2002): Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Lokalisation der Plasmamembran H^+ -ATPase in submersen Makrophyten. Dissertation, Universität Karlsruhe.

Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Radhika, M.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S. (2003): Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technol.*, 87, 129-132.

Kannan, N. und Meenakshisundaram, M. (2002): Adsorption of Congo Red on various activated carbons. *Water, Air and Soil Pollution*, 138, 289-305.

Kaur, I.; Kumar, A.; Duraja, P. (1997): Separation of endosulfan and its metabolites by GC and HPLC. *Biomed. Chromatogr.*, 11, 33-35.

Korichiro, M. und Kohei, S. (1998): Biodegradable polymer filter for water denitrification. Patent-no: JP 10165733, Tokyo Koho Japan.

Kowalzik, A. und Pilchowski, K. (1999): Untersuchung zur adsorptiven Abtrennung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen aus Huminstoffhaltigen Wässern mit neuartigen Adsorberpolymeren und Aktivkohlen. Teil I: Isothermen und Kinetik der Adsorption. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 27, 79-86.

Krause, C.; Chutsch, M.; Englert, N. (1989): Pentachlorophenol exposure through indoor use of wood preservatives in the Federal Republic of Germany. *Environ. Internat.*, 15, 443-447.

Kümmel, R. und Worch, E. (1990): Adsorption aus wäßrigen Lösungen. VEB Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie Leipzig.

Kümmerer, K. (2001 a): Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45, 957-969.

Kümmerer, K. (2001 b): Pharmaceuticals and diagnostic agents, as well as disinfectants, in the environment. Some basic considerations. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 3, 269-276.

- Ladd, M. F. C. und Palmer, R. A. (1993): Structure determination by X-ray crystallography. Plenum Press, New York.
- Lange, R. H. und Blödorn (1981): Das Elektronenmikroskop: TEM + REM. Thieme Verl., Stuttgart.
- Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- LAWA (1995): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit Nitrat.
- LAWA (1997): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit Pflanzenschutzmittel.
- Lawes, G. (1987): Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Wiley Verl., Chichester.
- Lechner, M. D.; Gehrke, E. H.; Nordmeier, K. (1993): Makromolekulare Chemie. Birkhäuser, Stuttgart.
- Lefevre, C.; Tidjani, A.; Vander Wauven, C.; David, C. (2002): The interaction mechanism between microorganisms and substrate in the biodegradation of poly(ϵ -caprolactone). *J. App. Polymer Sci.*, 83, 1334-1340.
- Legrand, P.; Barratt, G.; Mosqueira, V.; Fessi, H.; Devissaguet, J. P. (1999): Polymeric nanocapsules as drug delivery systems. *Pharma Sciences*, 9, 411-418.
- Lehn, H. und Flaig, H. (2002): Questions of how to implement methods of reducing nitrate pollution of groundwater. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wirtsch.*, 167, 33-72.
- Lema, M. (1999): Anwendung von Poly(ϵ -caprolacton) zur Entfernung von Pestiziden bei der Trinkwasseraufbereitung. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- LEO Electron Microscopy (2000): Handbook, LEO "In Column" EFTEM mit Omega-Spektrometer.
- LFU (Landesanstalt für Umweltschutz) Bericht (2000): Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2000.
- LHG (2002): Produkt Informationen Blätter für Aktivkohle .
- Li L.; Zhou L.; Zhang Y. (1998): Study on the pollution caused by benzene hexachloride and dichloro-ethane in drinking water in Xian. *Environment and Health*, 15, 208 - 209.
- Li, Y. und Zhang, J. B. (1999): Agricultural diffuse pollution from fertilizers and pesticides in China. *Water Sci. Technol.*, 39, 25-32.
- Loos, R.; Gahr, A.; Weil, L.; Nießner, R. (1999): Anwendung des Adsorberpolymers Lewatit EP 63 zur Trinkwasseraufbereitung im Vergleich zur Aktivkohle. *Vom Wasser*, 92, 117-135.

Magdic, S. und Pawliszyn, P. B. (1996): Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction. *J. Chromatog. A*, 723, 111-122.

Majumdar, D. und Gupta, N. (2000): Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders. *Indian J. Environ. Health*, 42, 28-39.

Mantoura, R. F. C. und Riley, J. P. (1975): The analytical concentrations of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 76, 97-106.

Marchese, S.; Perret, D.; Gentili, A.; Curini, R.; Pastori, F. (2003): Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 58, 263-269.

Martin, M. J.; Artola, A.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. (2003): Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 94, 231-239.

Martin-Gullon, I. und Font, R. (2001): Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Wat. Res.*, 35, 516-520.

Masque, N.; Galia, M.; Marce, R. M.; Borrell, F. (1997): Solid-phase extraction of phenols and pesticides in water with a modified polymeric resin. *Analyst*, 122, 425-428.

Matsui, Y.; Iwaki, K.; Uematsu, M.; Yuasa, A. (2002 a): Pesticide removal by GAC preloaded with natural organic matter. *Water Sci. and Technol.: Water Supply*, 2, 147-154.

Matsui, Y.; Knappe, D. R. U.; Iwaki, K.; Ohira, H. (2002 b): Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3432-3438.

Merck (2001): Produkt Informationen Blätter für Aktivkohle

Mergaert, J.; Boley, A.; Cnockaert, M.; Müller, W.-R.; Swings, J. (2001): Identity and potential functions of heterotrophic bacterial isolates from a continuous-upflow fixed-bed reactor for denitrification and drinking water with bacterial polyester as source of carbon and electron donor. *System Appl. Microbiol.*, 24, 303-310.

Meyer, M. T. und Thurman, E. M. (1996): Herbicide metabolites in surface water and groundwater. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, April 2-7, 1995. ACS Publisher, Washington DC.

Miles, J. R. W. und Moy, P. (1979): Degradation of endosulfan and its metabolites by a mixed culture of soil microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 23, 13-19.

Mills, G. R. (1998): Application of an online liquid chromatographic system for the determination of polar herbicides in drinking water within a routine laboratory. *J. Chromatogr. A*, 813, 63-70.

- Mourabit, F.; Ouassini, A.; Azmani, A.; Müller, W.-R (2002 a): Nitrate occurrence in the groundwater of the Loukkos perimeter. *J. Environ. Monit.*, 4, 127-130.
- Mourabit, F.; Deger, A. B.; Gremm, T. J.; Ouassini, A.; Frimmel, F. H. (2002 b): Reduction of matrix-effects in pesticide analysis with gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC/ITD-MS) by clean-up processes. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 30(2-3), 108-116.
- Mouton, Y. und Leroy, O. (1991): Ofloxacin. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 1, 57-74.
- Mudrack, K. und Kunst, S. (1994): *Biologie der Abwasserreinigung*. Gustav Fischer, Jena.
- Mull, R. (1995): *Pflanzenschutzmittel im Grundwasser*. Springer Verl., Heidelberg.
- Müller, C. (2000): *Denitrifikation und Pestizidelimination im Trinkwasser mit biologisch abbaubaren Polymeren*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Müller, U.; Hess, F.; Worch, E. (1996): Impact of organic matter adsorbability on micropollutant removal by activated carbon. *Aqua*, 45(6), 273-280.
- Müller, W.-R.; Heinemann, A.; Silut, B. (1991): Nitrate elimination from drinking water by denitrification. *Abfallwirtschaft*, 49, 317-338.
- Müller, W.-R.; Heinemann, A.; Wurmthaler, J. (1992 a): Aspects of PHA as a hydrogen donor for denitrification in water treatment process. *Water Supply*, 10, 79-90.
- Müller, W.-R.; Wurmthaler, J.; Heinemann, A. (1992 b): Biologische Nitratelimination in kleinen Wasserwerken. *Wasser Abwasser Praxis*, 5, 231-235.
- Müller, W.-R.; Müller, C.; Boley, A.; (2001): Treating drinking water with biodegradable polymers, simple method for denitrification and removing organic pollutant. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wirtsch.*, 166, 197-216.
- Neubauer, B. (2000): *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von Gruppe III-Nitrid-Heterostrukturen*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Nitschke, L. und Schüssler, W. (1998): Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 36, 35-41.
- Nowak, B. und Sunderam, R. I. M. (1991): Toxicity and bioaccumulation of endosulfan to mosquitofish, *Gambusia affinis*. *Verh. Int. Verl. Limnol.*, 24, 2327-2329.
- Okafor, A. E.; Brown, C. W.; Bide, M. J. (1999): UV-visible system for identifying dye mixtures in the environment. *Textile Chemist and Colorist*, 31, 13-16.
- Overath, H. (1986): *Biologische Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung: Stand der Technik und Zukunftsperspektiven*. *GIT Supp.*, 5, 50-58.
- Palade, G. E. (1952): A study of fixation for the electron microscopy. *J. Exp. Med.*, 95, 285-298.

Paschke, A.; Popp, P.; Schürmann, G. (1998): Water solubility and octanol/water-partitioning of hydrophobic chlorinated organic substances determined by using SPME/GC. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 52-57.

Paschke, A. und Schürmann, G. (2000): Concentration dependence of the octanol-water partition coefficient for the isomers of hexachlorocyclohexane. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 72, 84-88.

Pathak, H. (1999): Fertilizer and nitrate pollution in India. *Royal Society of Chemistry*, 237, 228-239.

Patterson, B. M.; Davis, G. B.; McKinley, A. J. (2002): Laboratory column experiments using polymer mats to remove selected VOCs, PAHs, and pesticides from ground water. *Spring*, 22, 99-106.

Paugam, L.; Taha, S.; Cabon, J.; Dorange, G. (2003): Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration. *Desalination*, 152, 271-274.

Pawliszyn, J. (1999): Application of solid phase microextraction. Royal Society of Chemistry, Letchworth.

Perdue, E. M. (1988): Chemical composition structure and metal binding properties. In: Hessen, D. O.; Tranvik, L. J. (Hrsg.): Aquatic humic substances. Springer Verl., Berlin, 41-61.

Pesticide Manual (1994): 10th Edition, Crop Protection Publications, United Kingdom.

Petri, H. (1987): Nitrat und Nitrit. In: Aurand, U.; Hässelbarth, G. N.; Schumacher, W.; Steuer, W. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung, Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. Schmidt Verl., Berlin.

Pimentel, D. und Levitan, L. (1986): Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. *Bioscience*, 36, 86-91.

Pinter, A.; Torok, G.; Borzsonyi, M.; Surjan, A.; Csik, M.; Kelecsenyi, Z.; Kocsis, Z. (1990): Long-term carcinogenicity bioassay of the herbicide atrazine in F344 rats. *Neoplasma*, 37, 533-544.

Pitt, C. G.; Andray, A. L.; Bao, Y. T.; Samuel, N. K. P (1986): Estimation of rates of drug diffusion in polymers. In: Lee, I. P.; Good, W. R. (Hrsg.): Controlled release technology. American Chemical Society, Washington, 49-70.

Pitt, C. G.; Bao, Y. T.; Andrady, A.; Samuel, P. N. (1988): The correlation of polymer-water and octanol-water coefficients: Estimation of drug solubilities in polymers. *Int. J. Phar.*, 45, 1-11.

Pitt, C. G. (1990 a): Non-Microbial degradation of polyesters: Mechanisms and modifications. In: Vert, M.; Feijen, J.; Albertsson, A.; Scott, G.; Chiellini, E. (Hrsg.): Biodegradable polymers and plastics. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- Pitt, C. G. (1990 b): Poly(ϵ -caprolactone) and its copolymers. In: Chasin, M.; Langer, R. (Hrsg): Biodegradable Polymers as drug delivery systems. Marcel Dekker, New York, 71-120.
- Pöhlmann, K. (2000): Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und SiC-Einkristallen mit dem Rasterkraftmikroskop. Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe.
- Puig, D.; Barceló, D. (1996): Comparison of different sorbents materials for online-liquid-solid extraction followed by liquid chromatographic determination of priority phenolic compounds in environmental waters. *J. Chromatog. A*, 733, 371-381.
- Purolite AG (2002): Hypersil Macronet Material Sicherheitsblatt.
- Quinn, T. J. F. (1970): X-Ray-Electrons and crystalline materials. Butterworth and Co. Publishers, London.
- Rashid, M. A. (1985): Geochemistry of marine humic compounds. Springer Verl., New York.
- Ravve, A. (2000): Principles of polymer chemistry. Kluwer, New York.
- Reimer, L. und Pfefferkorn, G. (1977): Rasterelektronenmikroskopie. Springer Verl., Heidelberg.
- Reimer, L.; Zepke, U.; Moesch, J.; Schulze-Hillert, S.; Ross-Messemer, M.; Probst, W.; Weimer, E. (1992): A reference handbook of standard data for identification and interpretation of electron energy loss spectra and for the generation of electron spectroscopic images. Carl Zeiss Electron Optics Division, Oberkochen.
- Reimer, L. (1997): Transmission electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis. Springer Verl., Berlin.
- Reimer, L. (1998): Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis. Springer Verl., Berlin.
- Rheinfeld, D. (1980): Beeinflussung der Formqualität während des Spritzgießprozesses. In: Verein Deutscher Ingenieure. (Hrsg.): Spritzgiesstechnik. VDI-Verl., Düsseldorf, 1-14.
- Ro, K. S. und Chung, K. H. (1994): Pesticides and herbicides. *Water Environ. Res.*, 66, 432-433.
- Rohmann, U. und Sontheimer, H. (1985): Nitrat im Grundwasser. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- Rönnefahrt, K. W. und Wagner, A. (1985): Experiences in nitrate elimination from drinking water using biological processes. *Schriftenreihe WAR*, 22, 107-116.
- Roskamp, E.; Horn, W.; Ullrich, D.; Seifert, B. (1999): Present DDT and lindane indoor concentrations after extensive use of wood preservatives in attics in the past. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 4, 354-360.

- Rouquerol, J. (1982): Adsorption at the gas solid and liquid solid interface. Elsevier, Amsterdam.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. (1994): Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1739-1758.
- Rutkowska, M.; Jastrzbska, M.; Janik, H. (1998 a): Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) in seawater. *Reactive and Functional Polymers*, 38, 27-30.
- Rutkowska, M.; Derszewska, A.; Jastrzebska, M.; Janik, H. (1998 b): Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) in plant treatment active sludge. *Pol. Macromolecular Symposia*, 130, 199-204.
- Saleh, F. Y.; Dickson, K. L.; Rodgers, J. H. (1982): Fate of lindane in the aquatic environment: Rate constants of physical and chemical processes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1, 289-297.
- Sawyer, L. C. und Grubb, D. T. (1996): Polymer microscopy. Chapman and Hall Verl., London.
- Schick, V. (1998): Denitrifikation von Trinkwasser mit biologisch abbaubaren Polymeren im kontinuierlichen Festbettverfahren. Diplomarbeit, Universität Stuttgart.
- Schneider, M. und Ballschmiter, K. (1995): Transformation experiments with two chiral endosulfan metabolites by soil microorganisms-chiral HRGC on lipophilic cyclodextrin derivatives. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352, 759-762.
- Schowalter, M. (2000): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung des Einflusses der Gitterverspannung auf die Zusammensetzung von InGaN. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Schweinsberg, F.; Abke, W.; Rieth, K.; Rohmann, U.; Zullei-Seibert, N. (1999): Herbicide use on railway tracks for safety reasons in Germany?. *Toxicol. Letters*, 107, 201-205.
- Senesi, N. (1993): Nature of interactions between organic chemicals and dissolved humic substances and the influence of environmental factors. In: Beck, A. J.; Jones, K. C.; Hayes, M. H. B.; Mingelgrin, U. (Hrsg.): Organic substances soil and water: Natural constituents and their influences on contaminant behaviour. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 73-101.
- Shanley, A. (1997): Adsorbents keep their edge. *Chemical Engineering*, 12, 61-64.
- Shindo, D. und Oikawa, T. (2002): Analytical electron microscopy for material science. Springer Verl., New York.
- Shrestha, R. K. und Ladha J. K. (2002): Nitrate pollution in groundwater and strategies to reduce pollution. *Water Sci. and Technol.*, 45(9), 29-35.
- Sigma-Aldrich (2004): Produkt Informationen Blätter für Lewatit EP 63.

Singh, B. und Gupta, A. (2002): Monitoring of pesticide residues in different sources of drinking water of Jaipur, India. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 69, 49-53.

Solvay AG (2001): Material safety data sheet for CAPA[®] Monomer.

Sommer, C.; Bürger, H.; Häusler K.; Popov, G. (1997): Charakterisierung von vernetzten Polymeren. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 246, 137-168.

Sontheimer, H.; F. Frick; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.

Sontheimer, H.; Fuchs, F.; Haist-Gulde, B.; Johannsen, K.; Frimmel, F. H. (1990): Huminstoffe und Adsorption. *Vom Wasser*, 75, 183-200.

Spurr, A. (1969): A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *J. Ultrastr. Res.*, 26, 31-43.

Stackelberg, D. (1999): Biological fixed-bed denitrification of groundwater with degradable substrates. Schriftenreihe WAR, 114, Darmstadt.

Starnecker, A. (1999): Untersuchung der Kinetik des aeroben Bioabbaus von Kunststoffen am Beispiel von Polycaprolacton. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 15, Nr. 209, VDI Verl., Düsseldorf.

Stevenson, F. J. (1982): Humus chemistry: Genesis, compositions, reactions. Wiley Verl., New York.

Stewart, D. K. R. und Cairns, K. G. (1974): Endosulfan persistence in soil and uptake by potato tubers. *J. Agr. Food Chem.*, 22, 984-986.

Stien, J.; Werres, F.; Balsaa, P.; Overath, H. (2001): Pflanzenschutzmittel im Trink- und Oberflächenwasser. Erich-Schmidt Verl., Berlin.

Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. (1994): Organische Chemie. VHC, Weinheim.

Svedberg, T. und Pedersen, K. O. (1940): Die Ultrazentrifuge: Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. Steinkopff Verl., Dresden.

Sudhakar, Y. und Dikshit, A. K. (1999 a): Kinetics of endosulfan sorption on to wood charcoal. *J. Enviro. Sci. and Health*, B34, 587-615.

Sudhakar, Y. und Dikshit, A. K. (1999 b): Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *J. Environ. Sci. and Health*, B34, 97-118.

Sunderam, R. I. M.; Cheng, D. H. M.; Thompson, G. B. (1992): Toxicity of endosulfan to native and introduced fish in Australia. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11, 1469-1476.

- Sunderam, R. I. M.; Thompson, G. B.; Chapman, J. C.; Cheng, D. M. H. (1994): Acute and chronic toxicity of endosulfan to two Australian Cladocerans and their applicability in deriving water quality criteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 27, 541-545.
- Svetlansky, I.; Liskova, A.; Foltan, V.; Langsadt, L.; Kremery, V. (2001): Increased consumption of fluoroquinolones is not associated with resistance in *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* in the community. *J. Antimicrobial Chemotherapy*, 48, 457-458.
- Syracuse Research Corporation Web-Page (2004): <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.
- Tai, M. H.; Saha, B.; Streat, M. (1999): Characterisation and sorption performance of a Hypersol-Macronet polymer and an activated carbon. *Reactive and Functional Polymers*, 41, 149-161.
- Ternes, T. (2001): Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. *Wasser und Boden*, 53, 9-14.
- Thacker, M. V.; Vaidya, M.; Sipani, M.; Kalra, A. (1997): Removal technology for pesticide contaminants in potable water. *J. Environ. Sci. Health*, 32, 483-496.
- Thomas, J. D. (1997): The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biol.*, 38, 1-36.
- Thurman, E. M. (1985): Organic geochemistry of natural waters. Nijhoff/Junk Publishers, Dordrecht.
- Thurman, E. M. und Mills, M. S. (1998): Solid phase extraction: Principles and practice. Wiley Verl., New York.
- Tieke, B. (1997): Makromolekulare Chemie, eine Einführung. VCH, Weinheim.
- Tolls, J. (2001): Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review.
- TrinkwV (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasser Verordnung 21.5.2001, BGBl. 2001, I, 24, 959-980.
- Ulbig, P. (1999): Grundlagen der Adsorption. Begleitende Vorlesungsunterlagen an der Universität Dortmund.
- Umweltbundesamt (2001): List of the persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3397-3406.
- Valor, I.; Perez, M.; Cortada, C.; Apraiz, D.; Molto, J.; Font, G. (2001): SPME of 52 pesticides and polychlorinated biphenyls: Extraction efficiencies of the SPME coatings poly(dimethylsiloxane), polyacrylate, poly(dimethylsiloxane)-divinylbenzene, carboxen-poly(dimethylsiloxane) and carbowax-divinylbenzene. *J. Sep. Sci.*, 24, 39-48.
- Van Natta, F. J.; Hill, F. J.; Carruthers, W. H. (1934): Studies of polymerization and ring formation. ϵ -Caprolacton and its polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 455-457.

- Vas, G. und Vekey, K. (2004): Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J. Mass Spectrometry*, 39, 233-254.
- Vidal, M.; Arrebola, F.; Fernandez, A.; Rams, M. (1998): Determination of endosulfan and its metabolites in human urine using gas-chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatog. B*, 719, 71-78.
- Vilanova, R.; Fernandez, P.; Martinez, C.; Grimalt, J. (2001): Organochlorine pollutants in remote mountain lake waters. *J. Environ. Qual.*, 30, 1286-1295.
- Wagner, T.; Bundschuh, T.; Schick, R.; Schwartz, T.; Köster, R. (2002): Investigation of colloidal water content with laser-induced breakdown detection during drinking water purification. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 30, 266-274.
- Wan, M. T.; Szeto, S.; Price, P. (1995): Distribution of endosulfan residues in the drainage waterways of the lower fraser valley of British Columbia. *J. Environ. Sci. Health*, 30, 401-433.
- Wang, L.; Wang, B.; Wang, D.; Zhang W.; Yang, Y.; Du, Y.; Kong, Q. (2002): Performance of advanced water treatment for removing Fe, Mn and organic pollutant from raw water. *J. Water Supply*, 51, 209-216.
- Washburn, E. W. (1921): Dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17, 374-375.
- Webb, P. A. und Orr, C. (1997): Analytical methods in fine particle technology. Micrometrics Instrument Corporation, Norcross.
- Wedler, G. (1970): Adsorption. Verl., Chemie, Weinheim.
- Weigel, S.; Kallenborn, R.; Hühnerfuss, H. (2004): Simultaneous solid-phase extraction of acid, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1023, 183-195.
- Werner, M. (1994): Pesticide pollution of ground- and public drinking waters caused by artificial groundwater recharge or bank filtration. Underestimated sources for water contamination. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, 196, 338-359.
- Wilken, R. D.; Ternes, T. A.; Heberer, T. (2000): Pharmaceuticals in sewage, surface and drinking water in Germany. *NATO Science Series 2: Environ. Security*, 66, 227-240.
- Winkler, K.; Radeke, K. H.; Stach, H. (1996): Adsorptions-/Desorptionsverhalten organischer Wasserstoffe an einem Adsorberpolymer. *Chem. Tech.*, 48, 249-257.
- Winter, R. (1998): Adsorption von Pestiziden an bioabbaubaren Polymeren. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Wizgall, R. (2002): Drugs and hormones in water. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wirtsch.*, 168, 7-23.

Yakabe, Y. und Tadokoro, H. (1993): Assessment of biodegradability of poly(ϵ -caprolactone) by MITI test method. *Chemosphere*, 27, 2169-2176.

Yakabe, Y. und Kitano, M. (1994): Evaluation of biodegradability of biodegradable plastics in activated sludge. In: Doi, Y.; Kitano, M. (Hrsg): Biodegradable plastics and polymers, 331-336.

Yokota, H.; Kiyonaga, H.; Kaniwa, H.; Saisho, N. (2000): Adsorption of endotoxin on glass in the presence of rhIL-11. *Jornal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 22, 757-761.

Yong, J.; Luo, Y.; Fan, Z.; Wang, X.; Xu, J; Guo, B. (2003): Observation of banded spherulites and lamellar structure by atomic force microscopy. *Sci. in China*, 46, 152-159.

Young, R.; Lopez-Avila, V.; Beckert, W. F. (1996): On-line determination of organochlorine pesticides in water by solid-phase microextraction and gas-chromatography with electron capture detection. *J. High Resol. Chromatogr.*, 19, 247-256.

Yun, G.; Cheng, X.; Jian, X.; Wu, T.; Pi, Y. (2000): Removal of organic pollutants in municipal wastewater for artificial groundwater recharge. *Tsinghua Sci. and Tech.*, 5, 333-337.

Zhang Z.; Chen W.; Ha L. (2001): Evaluation and fate of the organochlorine pesticides at the waters in Jiulong river estuary. *Environ. Sci.* 22, 88-92.

Zhu, Z. L. und Chen, D. L. (2002): Nitrogen fertilizer use in China-Contributions to food production, impacts on the environment and best management strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 117-127.

Zimmer, G. (1988): Untersuchungen zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern. Dissertation, Universität Karlsruhe.

Zwiener, C.; Gremm, T. J.; Frimmel, F. H. (2001): Pharmaceutical residues in the aquatic environment and their significance for drinking water production. In: Kümmerer, K. (Hrsg.): Pharmaceuticals in the Environment. Springer Verl., 81-89.

8 Anhang

Anhang 0 Abkürzungen und Formelzeichen

Liste der Abkürzungen

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
AFM	Atomic Force Microscopy
AK	Aktivkohle
BDP	Biodegradable Polymer
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CL	ϵ -Caprolacton
DAD	Diodenarray Detector
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOM	Dissolved Organic Matter
E I	α -Endosulfan
E II	β -Endosulfan
EC ₅₀	Konzentration mit 50 % Effekt
EE	Endosulfanether
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EL	Endosulfanlacton
EPA	Environmental Protection Agency
ES	Endosulfansulfat
EU	Europäischen Union
FD	Fluoreszenzdetektor
GC/ECD	Gas Chromatography/Electron Capture Detector
GC/MS	Gas Chromatography/Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HA	Humic Acid
H ₃₀	Prozentuale Hemmwirkung auf die Lichtemission nach 30 min Kontaktzeit
HCH	Hexachlorcyclohexan
HCS	6-Hydroxycapronsäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC ₅₀	Konzentration, die bei 50 % der exponierten Tiere bei einmaliger (kurzzeitiger) Applikation letal wirkt
LC/DOC/UV	Liquid Chromatography-Dissolved Organic Carbon-/UV-Detection
LC/MS	Liquid Chromatography/Massenspektrometrie
LD ₅₀	Dosis, die bei 50 % der exponierten Tiere bei einmaliger (kurzzeitiger) Applikation letal wirkt

LFER	Linear Free Energy Relationship
LIBD	Laser-induzierte Breakdown-Detektion
LLE	Liquid-Liquid Extraction
LR-White	London Resin-White
LSER	Linear Solvation Energy Relationship
MAC	Maximum Admissible Concentration
NOSS	Natural Organic Solid Substrate
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PDMS	Polydimethylsiloxane
PDMS/DVB	Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene
POP	Persistent Organic Pollutants
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid-Phase Microextraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ThSB	Theoretischer Sauerstoffbedarf
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UV/Vis	Ultra Violet/Visible
WHO	World Health Organisation

Liste der Formelzeichen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
Θ	Kontaktwinkel des Quecksilbers zur Oberfläche	
ρ	Massenkonzentration	kg/L
ρ^0	Ausgangskonzentration	kg/L
ρ_L^0	Ausgangskonzentration des Analyten in der Lösung	kg/L
ρ_L^∞	Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in der flüssigen Phase	kg/L
ρ_{PCL}^∞	Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs im PCL	kg/L
γ	Oberflächenspannung	N/m
\mathcal{N}	Aktivitätskoeffizient in der flüssigen Phase	
\mathcal{N}_{PCL}	Aktivitätskoeffizient in der PCL-Phase	
ΔE	Energieverlust	eV
D	Porendurchmesser	nm
K_F	Freundlich-Konstant	kg / kg \cdot (kg/L) ⁻ⁿ
K_{FW}	Faser/Flüssigphase-Verteilungskoeffizient	

K_{PW}	PCL/Wasser-Verteilungskoeffizient	
K_{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient	
L	Flüssigkeitsvolumen	L
m	Sorbensmasse	kg
m_F	Absolute Analytmenge auf der Faser	kg
m_P	Sorbierte Masse des Sorptivs an PCL	kg
m/z	Massenzahl (Masse/Ladungszahl)	
n	Freundlich-Exponent	
p	Druck	Pa
q	Beladung	kg/kg
q^∞	Beladung im Gleichgewicht	kg/kg
s_L	Löslichkeit des Sorptivs in der flüssigen Phase	mg/mL
s_{PCL}	Löslichkeit des Sorptivs in PCL	mg/mL
T	Temperatur	°C
t_R	Retentionszeit der Substanz	min
V_L	Volumen der flüssigen Phase	L
V_F	Volumen der Faserbeschichtung	L
V_{PCL}	Volumen des PCL	L

Anhang 1 Formeln

A1.1 Mathematische Formeln

A1.1.1 Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

x : Analysenwert

\bar{x} : Mittelwert der Analysewerte

n : Anzahl der Analysenwerte

A1.1.2 Nachweisgrenze (NG)

$$NG = s_{x0} \cdot t_{n-2; 1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x - \bar{x})^2}}$$

s_{x0} : Verfahrensstandardabweichung

t : Studentfaktor

n_1 : Anzahl der Probenmessungen

n_2 : Anzahl der Kalibrierpunkte

\bar{x} : Mittelwert der Analysewerte

x : Analysenwert

α : Signifikanzzahl ($\alpha=0,01$)

A1.1.3 Zentrifugationsdauer

$$t = \frac{18\eta / (\rho - \rho_0) 4\pi^2}{d^2 (U / 60)^2} \ln \frac{r}{r_0}$$

t : Zentrifugationsdauer in min

η : Viskosität in mPa s bzw. 0,001002

ρ : Dichte des Teilchens in kg/L

ρ_0 : Dichte des Mediums in kg/L

d : Durchmesser des Teilchens in nm

U : Drehzahl in min^{-1}

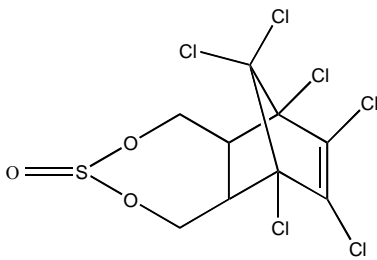
r : Endentfernung des Teilchens vom Achsmittelpunkt in cm

r_0 : Endentfernung des Teilchens vom Achsmittelpunkt in cm

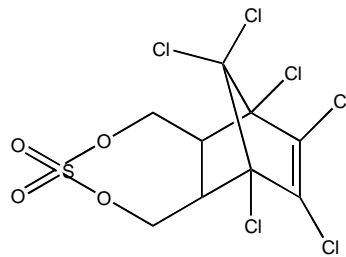
A1.2 Chemische Formeln

A1.2.1 Strukturformeln der untersuchten Analyten

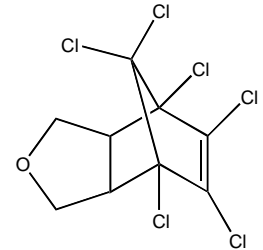
(i) Pestizide und einige Metabolite



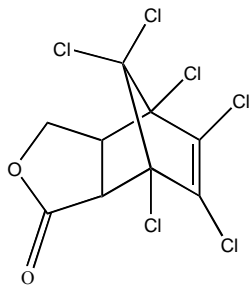
Endosulfan



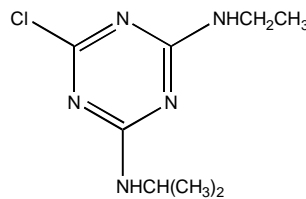
Endosulfansulfat



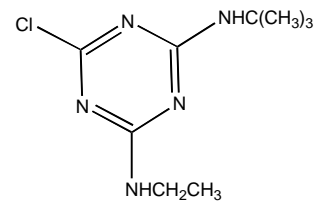
Endosulfanether



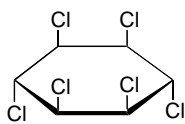
Endosulfanlacton



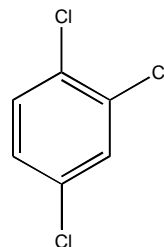
Atrazin



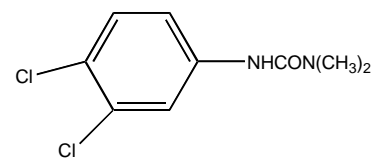
Terbutylazin



Lindan

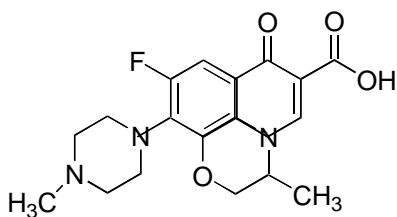


1,2,4-Trichlorobenzol



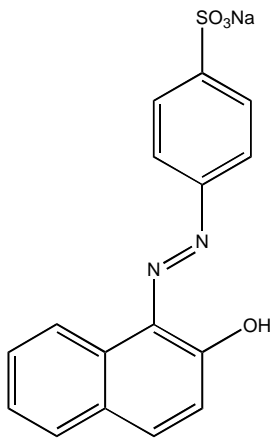
Diuron

(ii) Arzneimittel

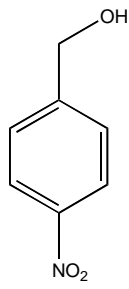


Ofloxacin

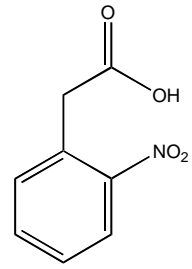
(iii) Farbstoffe



Orange II

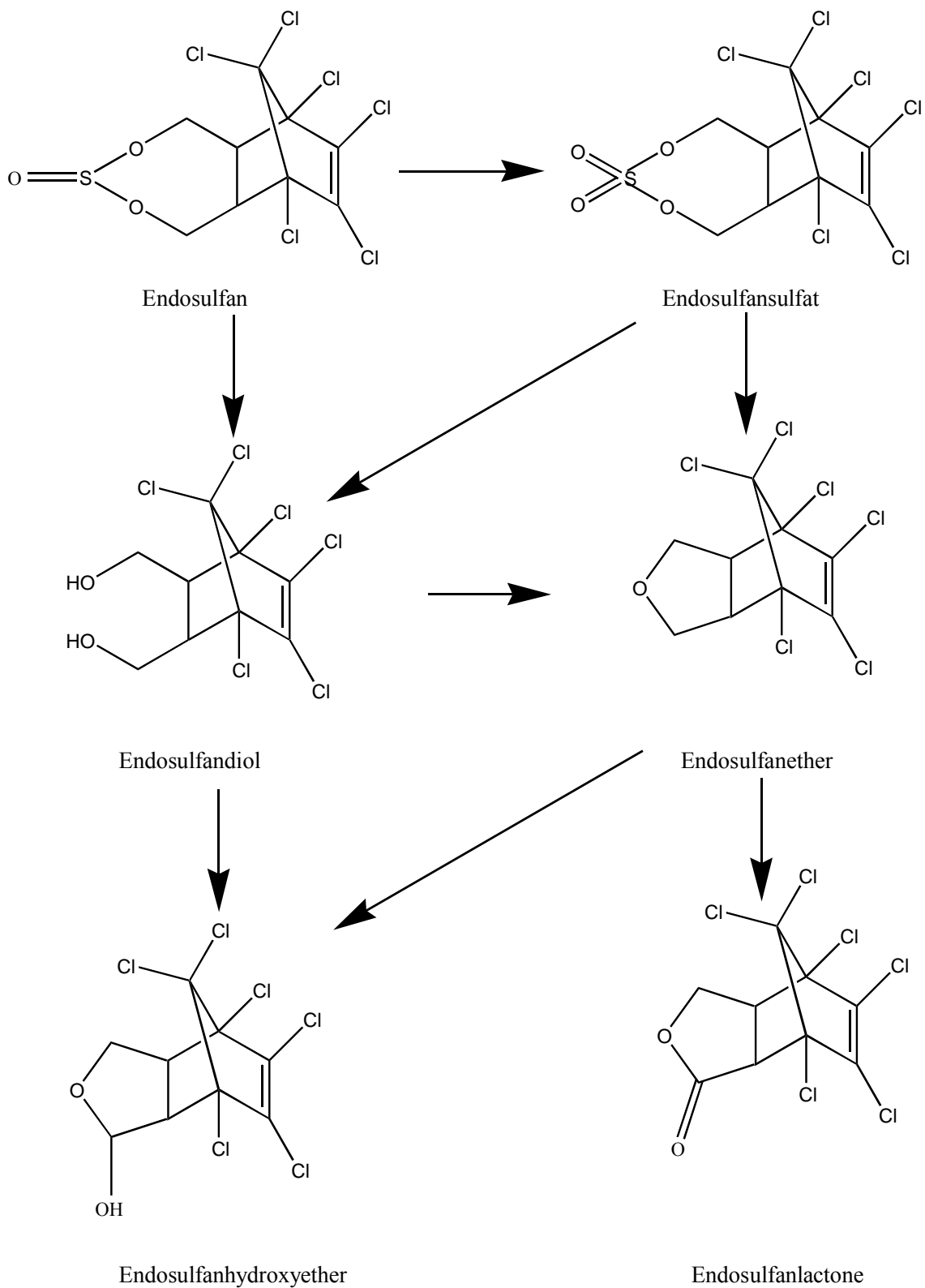


4-Nitrobenzylalcohol

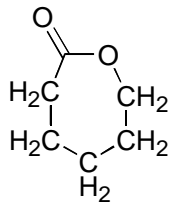


2-Nitrophenylacetic acid

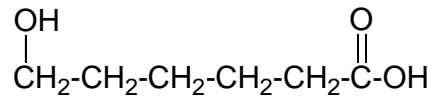
A1.2.2 Der biochemische Abbau von Endosulfan



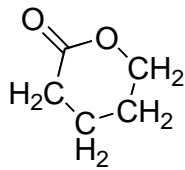
A1.2.3 4C- und 5C-Lactone und ihre Hydroxysäuren



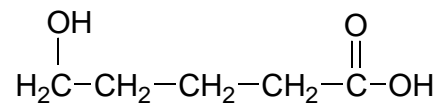
ϵ -Caprolacton



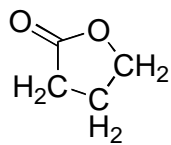
6-Hydroxycapronsäure



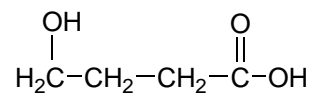
δ -Valerolacton



5-Hydroxyvaleriansäure



γ -Butyrolacton



4-Hydroxybuttersäure

Anhang 2 Experimenteller Teil

A2.1 GC/ECD-Parameter für die Bestimmung von Endosulfan und seine Metabolite mittels SPME

Injector (Hewlett Packard, HP 6890 Series)

Modus: splitless (10 min)

Druck: 8 psi (55,16 kPa)

Temperatur: 220 °C

GC (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Trennsäule: DB-5.625MS (30 m x 0.32 mm x 0.5 µm, J&W)

Trägergas: N₂ (5.0)

Temperaturprogramm:	60 °C	für 3 min
mit 15 °C/min	250 °C	für 8 min
mit 20 °C/min	290 °C	für 4 min

Detektor (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Temperatur: 300 °C

Anodeflow : 6,0 mL/min

Make-up Flow: 60 mL/min

Autosampler (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Vor Injektion: 3 Spülungen mit Lösemittel

2 Spülungen mit Probe

5 Probe-Pullups

1 s Haltezeit

Injektion: 1 µL Probenvolumen

1 µL Luftvolumen

Nach Injektion: 1 s Haltezeit

4 Spülungen mit Lösemittel

A2.2 GC/ECD-Parameter für die Bestimmung von Lindan und 1,2,4-Trichlorbenzol mittels SPME

Injector (Hewlett Packard, HP 6890 Series)

Modus: splitless (10 min)

Druck: 8 psi (55,16 kPa)

Temperatur: 260 °C

GC (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Trennsäule: DB-5.625MS (30 m x 0.32 mm x 0.5 µm, J&W)

Trägergas: N₂ (5,0)

Temperaturprogramm:	60 °C	für 3 min
mit 15 °C/min	250 °C	für 4 min
mit 30 °C/min	290 °C	für 2 min

Detektor (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Temperatur: 300 °C

Anodeflow : 6,0 mL/min

Make-up Flow: 60 mL/min

Autosampler (Hewlett Packard, HP 6890 Series):

Vor Injektion: 3 Spülungen mit Lösemittel

2 Spülungen mit Probe

5 Probe-Pullups

1 s Haltezeit

Injektion: 1 µL Probenvolumen

1 µL Luftvolumen

Nach Injektion: 1 s Haltezeit

4 Spülungen mit Lösemittel

A2.3 GC/MS-Parameter für die Bestimmung von Atrazin und Terbutylazin mittels SPME

Injector (Optic2, Ai, Cambridge)

Modus: splitless (1 min)

Anfangsdruck: 8 psi (55,16 kPa)

Enddruck: 14 psi (96,53 kPa)

Temperatur: 230 °C

GC (GCQ, Finnigan MAT):

Trennsäule: DB-5.MS (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm, J&W)

Trägergas: He (5,0)

Temperaturprogramm:	65 °C	für 2 min
mit 30 °C/min	165 °C	für 7 min
mit 6 °C/min	200 °C	für 11 min
mit 25 °C/min	225 °C	für 3 min

Detektor (GCQ, Finnigan MAT):

Ionisierung: EI

Quellentemperatur: 175 °C

Modus: full scan

Polarität: +

Massenbereich: 50 bis 550

Sekunden je scan: 0,4

Autosampler (CTC Analytics, Liquid Sampler A 200 SE):

vor Injektion: 3 Spülungen mit Lösemittel

2 Spülungen mit Probe

5 Probe-Pullups

Injektion: 1 µL Probenvolumen

1 µL Luftvolumen

nach Injektion: 1 s Haltezeit

4 Spülungen mit Lösemittel

A2.4 HPLC-Parameter für die Bestimmung von Diuron und Ofloxacin

Gerät: Hewlett Packard mit LC 1090

Bedingungen	Diuron	Ofloxacin
Injektionsvolumen	100 µL	200 µL
Eluenten	Solvent A: 50 % (H ₂ O/0,5 mmol HAc) Solvent B: 50 % (ACN)	Solvent A: (ACN) Solvent B: H ₃ PO ₄ + NaOH
Flußrate	1 mL/min	1 mL/min
Gradient	Isokratisch	Gradient: t: 0 min, Solvent A: 10 %, Solvent B 90 % t: 20 min, Solvent A: 90 %, Solvent B 10 %
Detektor	Diode Array Detector (DAD)	Fluoreszenzdetektor (FLD)
Wellenlänge	254 nm	Anregungswellenlänge: 290 nm Emissionswellenlänge: 501 nm

A2.5 Analytische Ultrazentrifuge

Gerätetyp:	SORVALL [®] ULTRA PRO [®] 80 Superspeed Centrifuge
Fa.:	Kendro Laboratory Products, Newton, Connecticut, USA
Maximale Betriebsgeschwindigkeit:	80 000 min ⁻¹
Bereich der einstellbaren Betriebstemperatur:	0 bis + 40 °C
Vakuum:	2,67 Pa
Dimensionen:	Höhe = 117 cm Breite = 107 cm Tiefe = 81 cm
Gewicht:	635 kg
Rotor:	
Typ:	SORVALL [®] T-865
Fa.:	Kendro Laboratory Products, Newton, Connecticut, USA
Spezifikationen:	
Maximale Betriebsgeschwindigkeit:	65 000 min ⁻¹
Relative Centrifugal Force (RCF):	r _{max.} , 9,1 cm \triangleq 429.459 x g r _{mittel} , 6,47 cm \triangleq 305 340 x g r _{min.} , 3,84 cm \triangleq 181 222 x g
Tube Angle:	23,5°
Rotor, Durchmesser:	19,5 cm
Rotor, Gewicht:	8,3 kg
Tube:	
Typ:	SORVALL [®] 03719
Fa.:	Kendro Laboratory Products, Newton, Connecticut, USA
Spezifikationen:	
Kapazität:	28 mL
Material:	Polycarbonat
Maximale Betriebsgeschwindigkeit:	45 000 min ⁻¹

A2.6 Laser-induzierte Breakdown-Detektion

Laser: Fa. Continuum Surelite I

Energiemesser: Fa. Newport 818J-09B

Kuvette: Quarz, BTE I&V GmbH & Co. KG, Grosswalbur

Mikroskop: Fa. Lecia, Bensheim

Vergrößerung: 10- bis 70-Fach

A2.7 LC/MS-Parameter für die Bestimmung von ϵ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure

HPLC	Trennsäule:	XTerra™ MS C ₁₈ , Temperatur konstant 35 ± 2°C
	Eluenten:	A: 0,1 % Essigsäure in Wasser B: 0,1 % Essigsäure in Acetonitril
	Gradientenprogramm:	5 min isokratisch bei 60 % A
	Flussrate:	0,3 mL/min
	Injektionsvolumen:	20 µL
ESI	Nebulizer gas flow:	1,23 L/min
	Curtain gas flow:	1,73 L/min
	Dry gas flow:	6 L/min
	Dry gas temperature	450 °C
	IS	+5500 V für ϵ -Caprolacton -4500 V für 6-Hydroxycapronsäure
MS/MS	Multiple reaction mode (MRM), Ionenübergänge:	
	m/z 151,1 → m/z 68,7 für ϵ -Caprolacton	
	m/z 131,0 → m/z 82,5 für 6-Hydroxycapronsäure	
	Collision gas thickness:	2,29·10 ¹⁷ cm ⁻²

A2.8 ICP/OES-Messparameter für die Bestimmung des Metallgehalts

Gerät: Varian Vista-Pro CCD simultaneous ICP-OES

Probenvolumen: 10 mL

Plasma-Leistung: 1,5 kW

Plasmagasfluss: 15 mL/min

Hilfsgasfluss: 0,75 mL/min

Wiederholungen: 4

φ (HNO₃)= 1 % (65 % Suprapur Fa. Merck)

A2.9 Zusammensetzung des Harzes für die Einbettung

Vinylcyclohexan:	80 g
DER 736:	32 g
Nonenylsuccinic anhydride:	208 g
Dimethylaminoethanol:	1,6 g

A2.10 Zusammensetzung der Nährsalze

Lösung A: 8,5 g/L KH₂PO₄, 21,75 g K₂HPO₄, 33,4 g/L Na₂HPO₄ · 2H₂O, 0,5 g/L NH₄Cl
(Zugabe von 2,5 mL je 250 mL Probe)

Lösung B: 22,5 g/L MgSO₄ · 7H₂O

Lösung C: 36,4 g/L CaCl₂ · 2H₂O

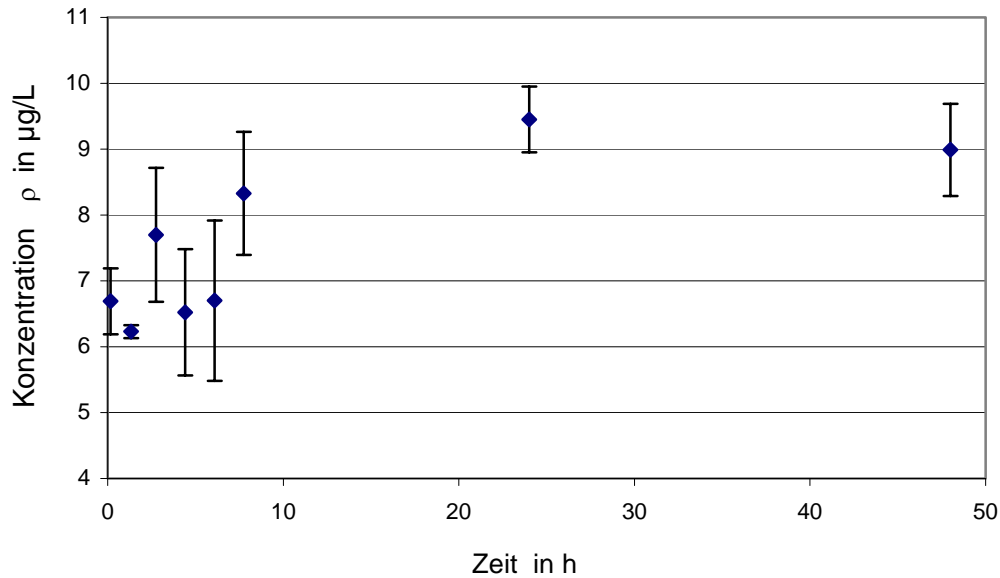
Lösung D: 0,25 g/L FeCl₃ · 6H₂O, versetzt mit einem Tropfen HCl_{konz}

(Zugabe der Lösungen B, C und D jeweils 0,25 mL je 250 mL Probe)

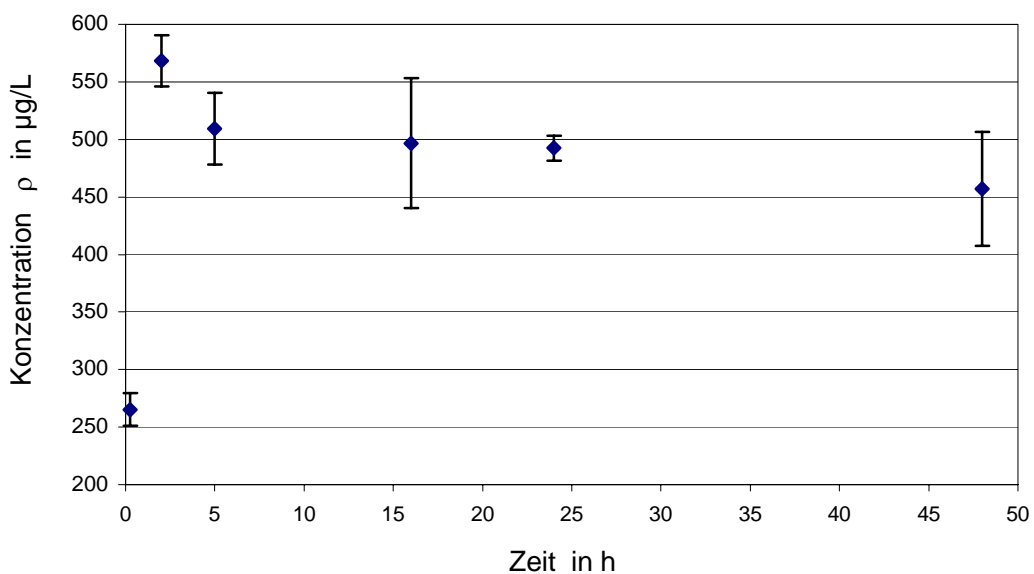
Anhang 3 Ergebnisteil

A3.1 Schadstoffsorption an den Gefäßwänden

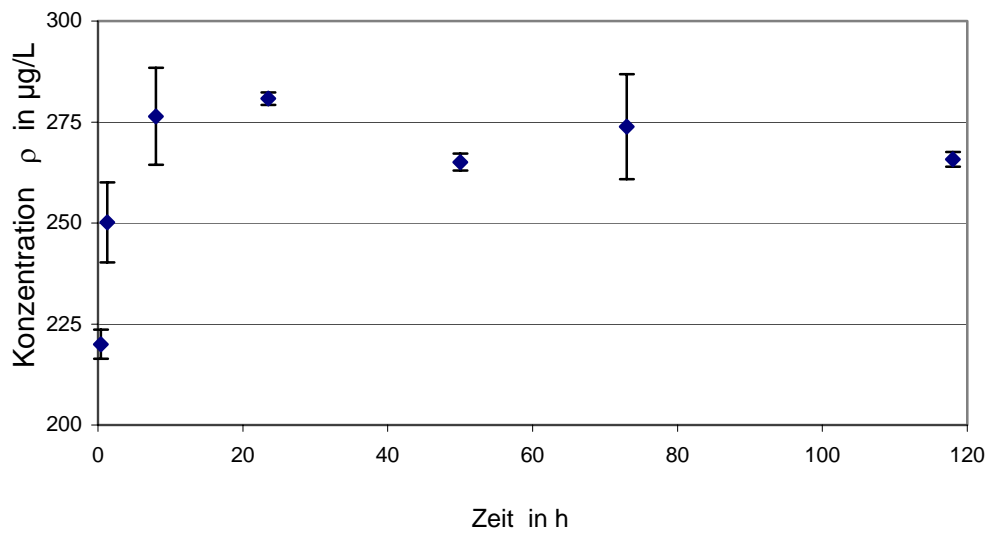
Sorption von α -Endosulfan an der Probegefäßwand. Ausgangskonzentration: 10,4 $\mu\text{g/L}$, Probevolumen: 200 mL (benetzte Oberfläche: ca. 36 cm^2), Standardabweichungen zwischen 2 % und 18 %, Gleichgewichtseinstellung nach 24 h



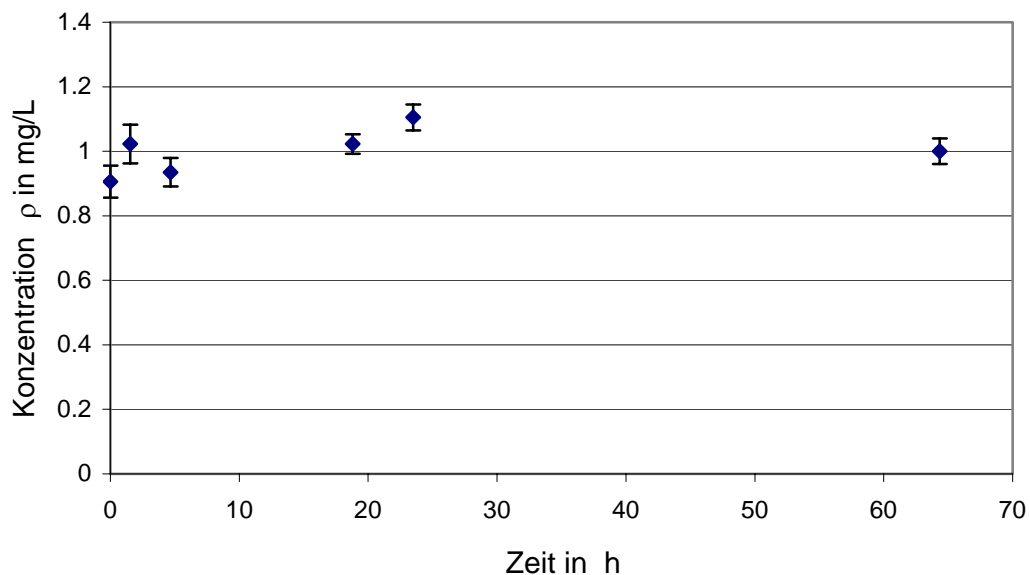
Sorption von Atrazin an der Probegefäßwand. Ausgangskonzentration: 558 $\mu\text{g/L}$, Probevolumen: 200 mL (benetzte Oberfläche: ca. 36 cm^2), Standardabweichungen zwischen 2 % und 19 %, Gleichgewichtseinstellung nach 5 h



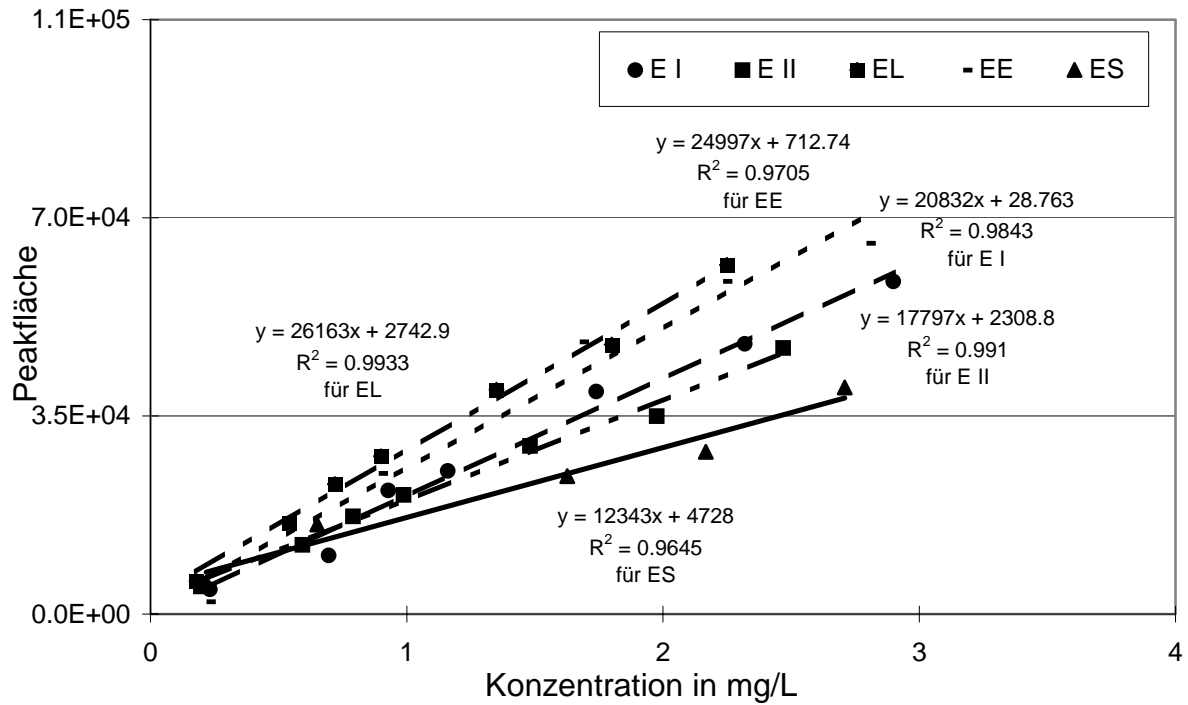
Sorption von 1,2,4-Trichlorbenzol an der Probegefäßwand. Ausgangskonzentration: 280 $\mu\text{g/L}$, Probevolumen: 200 mL (benetzte Oberfläche: ca. 36 cm^2), Standardabweichungen zwischen 2 % und 5 %, Gleichgewichtseinstellung nach 2 h



Sorption von 2-Nitrophenylelessigsäure an der Probegefäßwand. Ausgangskonzentration: 1 mg/L, Probevolumen: 200 mL (benetzte Oberfläche: ca. 36 cm^2), Standardabweichungen zwischen 5 % und 7 %, keine nennenswerte Sorption



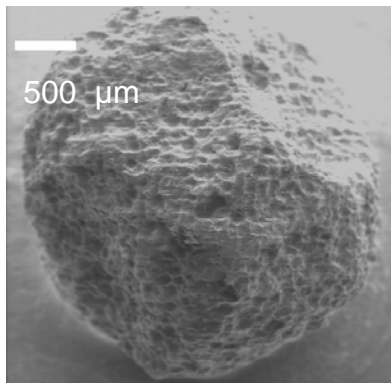
A3.2 Kalibrierkurven für die Gelpermeationschromatographie/UV-Vis-Detektion



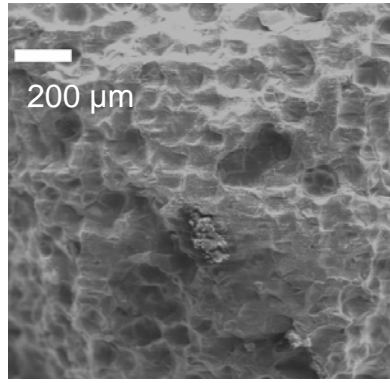
α -Endosulfan (E I), β -Endosulfan (E II), Endosulfanether (EE), Endosulfanlacton (EL) und Endosulfansulfat (ES)

A3.3 REM-Aufnahmen

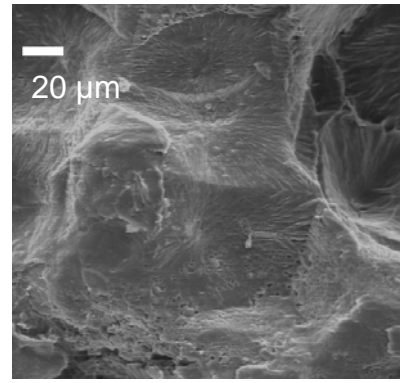
Probe 2 aus der Denitrifikationssäule (Abb. 5.28) mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) 30; (b) 70; (c) 500; (d) 5000



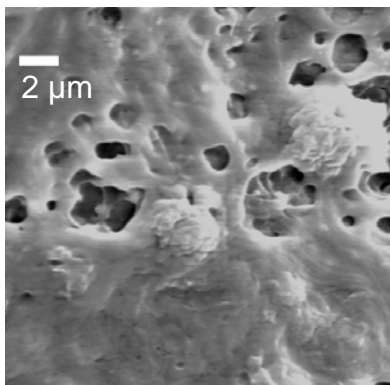
(a)



(b)

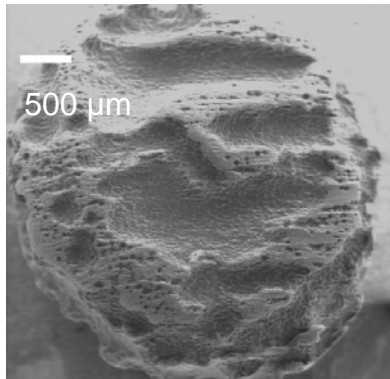


(c)

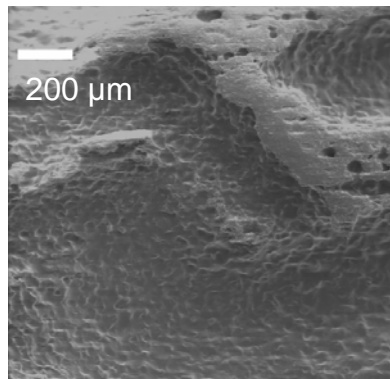


(d)

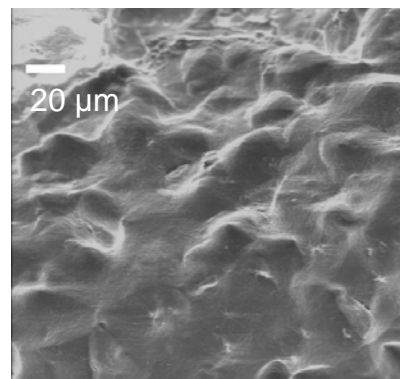
Probe 3 aus der Denitrifikationssäule (Abb. 5.28) mit unterschiedlicher Vergrößerung: (a) 25; (b) 70; (c) 500; (d) und (e) 5000



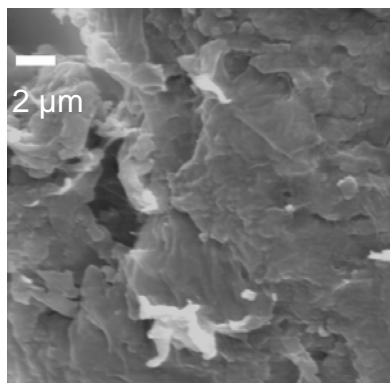
(a)



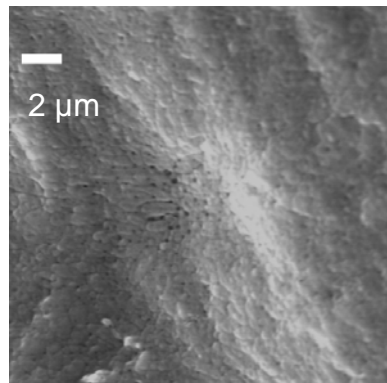
(b)



(c)



(d)



(e)

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 Iopromod, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe
von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 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