

Band 54

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung
geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination
cyanobakterieller Zellen und Toxine**

Markus Ziegmann

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2011

Markus Ziegmann

Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 54

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Karlsruhe 2011

ISSN: Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
 am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
 Engler-Bunte-Ring 1
 D-76131 Karlsruhe
 Tel.: +49-(0)721-608-44309
 Fax: +49-(0)721-699154
 E-mail: gu drun.abbt-braun@kit.edu
 <http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: Cyanobakterienblüte (*Microcystis aeruginosa*) im Rinderfeldsee am 10. Juli 2006.

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2011 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

**Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung
geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination
cyanobakterieller Zellen und Toxine**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Markus Ziegmann
aus Karlsruhe

Referent:	Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. C. Posten
Tag der mündlichen Prüfung:	04.07.2011

Vorwort

Die Arbeit entstand am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (TH), welche im Laufe der Arbeit umstrukturiert wurde zum Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die Arbeit wurde unter anderem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projektes „Einfluss von Eutrophierung und Zersetzung organischer Substanz sowie von aufbereitungstechnischen Gegenmaßnahmen auf die Wasserqualität“ und von der Willy-Hager-Stiftung im Rahmen des Projektes „Entfernung von Problemstoffen aus Abwässern mit Hilfe von Membranverfahren und Fotokatalyse“ sowie vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches finanziell gefördert.

Die Erstellung der Arbeit wäre allerdings ohne die Unterstützung und Hilfestellungen einer Schar von Personen nicht möglich gewesen, die ich an dieser Stelle ausdrücklich erwähnen möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Fritz H. Frimmel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur Anfertigung der Dissertation bedanken. Ihre Führung durch die Promotion war geprägt von fachlichen Anregungen, auch über das eigentliche Themengebiet hinaus, ohne dabei die nötigen Freiheiten für ein selbstständiges wissenschaftliches Arbeiten zu beschneiden.

Herrn Prof. Clemens Posten danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die fachlichen Diskussionen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen Diskussionen, die inhaltlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich Margit Müller, die mich im Rahmen von Projektarbeit fachlich an die Hand genommen hat. Heiko Schwegmann und Carsten Jobelius sowie Ulrich Lankes und Angela Klüpfel, euch gilt mein herzlicher Dank dafür, dass ihr euch die gesamte Arbeit bzw. einige Kapitel in der Rohfassung angetan habt. Danken möchte ich zudem Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun für die Umschiffung diverser bürokratischer Klippen und die organisatorische Bewältigung des institutionellen Alltags.

Ein herzliches Dankeschön auch an all die Helferlein, die in unermüdlicher Laborarbeit zur Datenerfassung beigetragen haben. Im Einzelnen möchte ich Elly Karle und Raphael Peschke (HPLC-UV und HPLC-MS/MS inkl. Probenvorbereitung), Dominic Bandara (AOX,

Isothermen), Ulrich Reichert (Expressbestellungen und Unmengen von Kulis), Axel Heidt (THM und viele praktische Tipps), Reinhard Sembritzki (Metalle), Matthias Weber (SEC-UV/OCD, DOC) und Dunja Haak (EDV) erwähnen.

Weiterhin gilt mein Dank meinen Studis Apostolos Mavroudis, Patrick Mayer, Hernan Meier, Selin Erkisi, Sebastian Pfitzenmeier, Bastian Fuchs, Ying Zhang, Johannes Ruppert, Jörn Fröhlich, Inga Schumilov, Stephan Mala, Amri Chouba, Stefan Schönherr und Philipp Miltner und meinen Hiwis Keyong Zhang, Stefan Rummler und Hajo Bitter. Die Zusammenarbeit mit euch allen hat viel Freude gemacht und euch hoffentlich in ähnlichem Maße vorangebracht wie mich.

Danke auch den Mitarbeitern der diversen Werkstätten, vor allem Freddy Herbst und Stefan Herbel, für den Bau und die Verkabelung diverser Labor- und Pilotanlagen. Ihr habt mir des Öfteren gezeigt, dass man jahrelange praktische Erfahrung im Vorlesungssaal nicht wettmachen kann.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Nicole bedanken. Durch die Geburt unseres Sohnes Silas hast du mir das größte Geschenk meines Lebens gemacht. Zwar hat der kleine Mann die Fertigstellung der Arbeit mit allen ihm zur Verfügung stehenden Mitteln verzögert, aber vor allem in den letzten Monaten hast du mir stets den Rücken freigehalten, um die Arbeit zu Papier zu bringen.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Elisabeth und Gerhard danken. Ihr habt mir während der langen Zeit von Studium und Promotion immer das Gefühl von Vertrauen und Sicherheit gegeben.

Das Wasser ist ein freundliches Element für den,
der damit bekannt ist und es zu behandeln weiß.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Cyanobakterien	7
2.1.1	<i>Microcystis aeruginosa</i>	9
2.1.2	<i>Planktothrix rubescens</i>	10
2.2	Mikrocystine (MCs)	10
2.3	Pharmazeutisch aktive Substanzen (PhACs)	14
2.3.1	Clofibrinsäure	15
2.3.2	Carbamazepin	16
2.3.3	Iomeprol	17
2.4	Analytik	18
2.4.1	Summenparameter	18
2.4.1.1	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene	18
2.4.1.2	Organischer Kohlenstoff	18
2.4.2	Größenausschlusschromatographie	19
2.4.3	Fluoreszenzspektroskopie	20
2.4.4	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	22
2.4.5	Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay (ELISA)	24
2.5	Aufbereitungsprozesse	24
2.5.1	Membranfiltration	24
2.5.2	Adsorption an Aktivkohle	27
2.5.3	Heterogene Photokatalyse	31
2.5.3.1	Titandioxid	34
2.5.3.2	Hybridprozess	36
2.5.4	Chlorung	38
3	Materialien und Methoden	39
3.1	Verwendete Chemikalien	39
3.1.1	Mikrocystine	39
3.1.2	Pharmazeutisch aktive Substanzen	39
3.1.3	Titandioxid (TiO ₂)	39
3.1.4	Pulveraktivkohle (PAK)	40
3.2	Kultivierung der Cyanobakterien	40
3.3	Probengewässer	41
3.3.1	Rinderfeldsee	41
3.4	Analytik	43
3.4.1	Grundparameter	43

3.4.2	Summenparameter.....	43
3.4.2.1	Organischer Kohlenstoff.....	43
3.4.2.2	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene.....	43
3.4.3	Trübung.....	44
3.4.4	Größenausschlusschromatographie.....	44
3.4.5	Fluoreszenzspektroskopie.....	45
3.4.6	Kernresonanzspektroskopie.....	45
3.4.7	Optische Emissionsspektroskopie.....	46
3.4.8	Quantifizierung der PhACs.....	46
3.4.9	Quantifizierung der MCs.....	47
3.4.9.1	LC-ESI-MS/MS.....	47
3.4.9.2	ELISA.....	48
3.4.9.3	Anreicherung.....	48
3.4.10	Bestimmung der Biomasse.....	49
3.5	Methodik der Aufbereitung.....	50
3.5.1	Ermittlung fluoreszenzaktiver Marker (nach Zellaufschluss).....	50
3.5.2	Membranfiltration.....	51
3.5.2.1	Flachkanalmodulanlage.....	51
3.5.2.2	Hohlfasermodulanlage.....	54
3.5.2.3	Rührzellen.....	55
3.5.3	Chlorung.....	55
3.5.4	Hybridprozess.....	56
3.5.4.1	Charakterisierung der Konglomeration von TiO ₂ /PAK.....	56
3.5.4.2	Adsorption.....	57
3.5.4.3	Photokatalyse.....	58
4	Ergebnisse und Diskussionen.....	63
4.1	Beurteilung von Cyanobakterien mittels Fluoreszenzspektroskopie.....	63
4.1.1	Excitation Emission Matrices.....	65
4.1.2	Synchron Scans.....	70
4.1.3	Verschiebung der Signalmaxima.....	72
4.1.4	Vergleich von Fluoreszenzintensitäten und Toxingehalt.....	73
4.2	Fraktionierung der Cyanobakterienblüte vom Rinderfeldsee.....	79
4.2.1	Charakterisierung der modifizierten Proben.....	80
4.2.2	Rückhalt von MCs.....	83
4.2.3	Untersuchung der strukturellen Veränderungen.....	86
4.2.3.1	Größenausschlusschromatographie.....	86
4.2.3.2	Festkörper-NMR.....	91
4.3	Membranfiltration von MCs.....	98
4.3.1	Nanofiltration.....	98
4.3.2	Ultrafiltration.....	100

4.4	Induzierte Toxinfreisetzung	103
4.4.1	Querstromfiltration.....	103
4.4.2	Scherkraftversuche.....	109
4.5	Chlorung von MCs	113
4.6	Hybridprozess zur photokatalytischen Entfernung von MCs	116
4.6.1	Wiederfindung von TiO ₂	117
4.6.2	Konglomeration von TiO ₂ /PAK.....	117
4.6.2.1	Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie.....	117
4.6.2.2	Charakterisierung mittels Isothermen	119
4.6.2.3	Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie	121
4.6.3	TiO ₂ -Rückhalt	122
4.6.3.1	Einfluss der Trenngrenze.....	122
4.6.3.2	Einfluss der PAK-Konzentration	125
4.6.4	Adsorption an PAK	127
4.6.4.1	Adsorption von PhACs.....	127
4.6.4.2	Adsorption von MCs.....	129
4.6.5	Photokatalyse	130
4.6.5.1	Photokatalytischer Abbau von PhACs.....	130
4.6.5.2	Photokatalytischer Abbau von MCs	138
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
5.1	Zusammenfassung.....	143
5.2	Ausblick	152
	Literaturverzeichnis.....	153
	Verzeichnis der Abbildungen.....	167
	Verzeichnis der Tabellen	173
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	175
	Anhang	181
	Anhang zu Abschnitt 3.2.....	181
	Anhang zu Abschnitt 3.4.9.1.....	182
	Anhang zu Abschnitt 3.5.4.3.....	183
	Anhang zu Abschnitt 4.1.1.....	184
	Anhang zu Abschnitt 4.2.3.2.....	185
	Anhang zu Abschnitt 4.4.1.....	186
	Anhang zu Abschnitt 4.6.2.1.....	188
	Anhang zu Abschnitt 4.6.2.3.....	191

1 Einführung

Cyanobakterien besiedeln die Erde bereits seit mehr als 3,5 Milliarden Jahren. Sie zählen damit zu den ältesten Lebensformen überhaupt. An der Form des Lebens, wie es heute auf der Erde existiert, hatten sie entscheidenden Anteil, da sie durch ihr massenhaftes Auftreten vor ca. 2,5 Milliarden Jahren die ersten großvolumigen Sauerstoffproduzenten darstellten und somit für die Entstehung der Sauerstoffatmosphäre verantwortlich sind. Mittlerweile gibt es weltweit mehrere tausend Arten. Cyanobakterien sind ubiquitär, sie kommen sowohl terrestrisch als auch aquatisch vor. Dabei sind sie in der Lage sich extremen Umweltbedingungen anzupassen. Man findet sie in Wüsten genauso wie im Gebirge oder im ewigen Eis, solitär oder mit Pilzen zu Flechten lichenisiert. Der Großteil der Organismen lebt jedoch in Oberflächengewässern, sowohl im Meer als auch im Süßwasser, sogar in heißen Quellen.

In ariden Gebieten, aber auch in unseren Breiten, gehören Oberflächengewässer zu den wichtigsten Quellen zur Trinkwasseraufbereitung. Diese Gewässer sind jedoch im Gegensatz zu Grundwässern den verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt. So gelangen z.B. bei Starkregenereignissen hohe Frachten an Stickstoff und Phosphor aus der Landwirtschaft in diese Gewässer und führen zu einer Eutrophierung (Chambers et al. 2006). Bei geeigneten Außentemperaturen und ausreichender Sonneneinstrahlung kann es in der Folge zu einer schlagartigen Vermehrung von phototrophen Mikroorganismen kommen, den sogenannten Algenblüten. Diese können aus Algen im engeren Sinne und hierbei vor allem aus einzelligen Arten bestehen oder aber aus Cyanobakterien. Aufgrund einiger biologischer Besonderheiten, wie der Möglichkeit Luftstickstoff zu fixieren, Phosphat zu speichern oder ihren Auftrieb zu regulieren, besitzen Cyanobakterien bei bestimmten Bedingungen einen Selektivitätsvorteil. So können sie bei speziellen Nährstoff-, Licht- oder Temperaturverhältnissen gegenüber den echten Algen einen dominanten Status erlangen (Chorus und Bartram 1999). Viele dieser Cyanobakterien produzieren Geruchs- und Geschmackstoffe oder Toxine, darunter Neurotoxine und Hepatotoxine, die in der Wasseraufbereitung mit traditionellen Methoden schlecht entfernt werden und somit zu Beschwerden von Verbrauchern oder sogar zu deren Gefährdung führen können.

Dadurch ergeben sich im Sinne der Gewässernutzung zwei Kernpunkte, zum Einen eine möglichst zeitnahe Erfassung von Cyanobakterienblüten und zum Anderen wirkungsvolle Maßnahmen, sowohl zur Aufbereitung des kontaminierten Rohwassers, als auch zur

Vermeidung zukünftiger Blüten. Die verschiedenen Kernpunkte sind in Abbildung 1.1 aufgegliedert.

Der erste und wichtigste Schritt liegt in einer sensitiven und zeitnahen Erfassung und Abschätzung von Ausmaß und Gefährdungspotential einer Blüte. Wenn Gewässer als Trinkwasserquelle genutzt werden sollen, ist ein kontinuierliches Beobachtungsprogramm der Algen- oder Cyanobakterienarten und ihrer Stoffwechselprodukte unabdingbar. Dasselbe gilt mit Einschränkungen auch für Badegewässer. Bislang werden häufig mikroskopische Methoden zur Bestimmung jeglicher planktonischer Spezies und ihrer Zellkonzentration angewandt. Diese Methoden wurden bereits von Utermöhl 1958 entwickelt. Sie sind sehr spezifisch, bedeuten jedoch einen enormen experimentellen Aufwand qualifizierter Arbeitskräfte, was zur Folge haben kann, dass nach Auswertung der Analysen und Detektion der Mikroorganismen bzw. ihrer Stoffwechselprodukte eine angemessene Reaktion zeitlich nicht mehr möglich ist.

Als Ersatzparameter für die Erfassung der Zellzahlen wird oft der Gehalt an Chlorophyll *a* (Chl *a*) verwendet, der eine grobe Einschätzung der Biomasse des phototrophen Planktons liefert. Dieser Parameter ist leicht zu messen und kann relativ zeitnah bestimmt werden, sei es mittels chromatographischer Methoden (Schmid et al. 1998) oder mittels Fluoreszenzspektroskopie (Welschmeyer 1994). Allerdings kann damit keinerlei Aussage über die Zusammensetzung der Phytoplanktongemeinschaft getroffen werden. Um solcherlei Informationen zu erhalten, können sogenannte Markerpigmente verwendet werden (Schmid et al. 1998). Diese Markerpigmente sammeln Licht in Regionen, in denen weder Chl *a* noch Chl *b* eine Absorption aufweisen. Anschließend wird die so gewonnene Energie transferiert zu einer Kernantenne, in der spezialisierte Chlorophyll-Moleküle Biomasse aufbauen. Die Markerpigmente der Cyanobakterien sind Phycobiliproteine, hauptsächlich Phycocyanin (PC) und Phycoerythrin (PE). Das Verhältnis zwischen Chl *a* und den verschiedenen Phycobiliproteinen variiert zwischen den verschiedenen Spezies, woraus auch verschiedene Fluoreszenz- und Reflexionsspektren resultieren. Allerdings können durch veränderte Licht- und Nährstoffverhältnisse innerhalb einer Spezies Fluktuationen auftreten, beispielsweise in der Konzentration der Phycobiliproteine (Fujita 1997, Seppälä und Balode 1998, Subramaniam et al. 1999a, Simis et al. 2005), wodurch nicht zu vernachlässigende spektrale Schwankungen hervorgerufen werden. Sowohl Fluoreszenz- als auch Reflexionsspektren stellen geeignete Methoden für ein kontinuierliches Gewässermonitoring dar. Reflexionsspektren können hierbei auch für die Fernerkundung von Cyanobakterien

verwendet werden (Subramaniam et al. 1999b, Metsamaa et al. 2006), was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher betrachtet wird.

Ein Vorteil der Fluoreszenzspektroskopie ist, dass Cyanobakterien neben den verschiedenen Markerpigmenten weitere fluoreszierende Substanzen mit aromatischen oder chinoiden Strukturen produzieren, die z.B. als abschließender Elektronenakzeptor dienen (Nitschke und Rutherford 1991). Henrion et al. 1997 konstatieren, dass sich während der verschiedenen Wachstumsphasen von Algen bzw. Cyanobakterien lediglich die Intensität der fluoreszierenden Substanzen ändert, nicht aber das Muster des Fluoreszenzspektrums. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, mit einer Analyse der Hauptkomponenten der Fluoreszenz die Zusammensetzung der Phytoplanktongemeinschaft eines Gewässers zu charakterisieren. Einige Arbeitsgruppen haben hierzu Untersuchungen angestellt (z. B. Beutler et al. 1998, Gregor und Maršálek 2004) allerdings wie schon erwähnt basierend auf der Annahme, dass die Fluoreszenzspektren unabhängig vom physiologischen Status der Zellen sind.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, diese Annahme und den Einfluss des Alters einer Cyanobakterienpopulation auf das Fluoreszenzspektrum der extrazellulären und intrazellulären Substanzen zu überprüfen und zu beurteilen. Eine mögliche Veränderung des spektralen Musters kann prinzipiell für die frühzeitige Entdeckung von cyanobakteriellen Blüten verwendet werden. Veränderungen im Fluoreszenzspektrum können am besten anhand von Anregungs-Emissions-Matrizes (Excitation Emission Matrices, EEMs) beurteilt werden, da einzelne Anregungs- oder Emissionsspektren auch nur eindimensionale Verschiebungen der Wellenlängen im Laufe des Wachstums aufzeigen können. Die Aufnahmen von EEMs sind jedoch, je nach Auflösung, sehr zeitaufwändig. Daher wurde im Rahmen der Arbeit auch die Anwendung von Synchronscans (SyncScans) als schnell und leicht zu messender Ersatzparameter untersucht. Diese Technik wurde bereits von Ferrari und Mingazzini 1995 und Mingazzini 2001 für die Charakterisierung von algenbürtigen organischen Substanzen verwendet. Um eine weitere Verkürzung der Analyseprozedur zu erreichen, wurde die Option der direkten Erfassung nicht aufgeschlossener cyanobakterieller Zellen in Suspension untersucht, sowohl mittels EEM, als auch mittels SyncScan. Diese Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie kann einen wichtigen Schritt zur zeitnahen und kostengünstigen Erfassung des Wachstums von Algen und Cyanobakterien in Oberflächenwässern bedeuten, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden.

Durch den Vergleich mit den gemessenen Konzentrationen an Mikrozystinen in der Cyanobakterienkultur wurde ein erster Versuch unternommen, die sehr selektiven und

sensitiven fluoreszenzspektroskopischen Analysen von höher konzentrierten Stoffwechselprodukten in den verschiedenen Wachstumsphasen einer Cyanobakterienpopulation mit deren Toxinproduktion in Verbindung zu setzen.

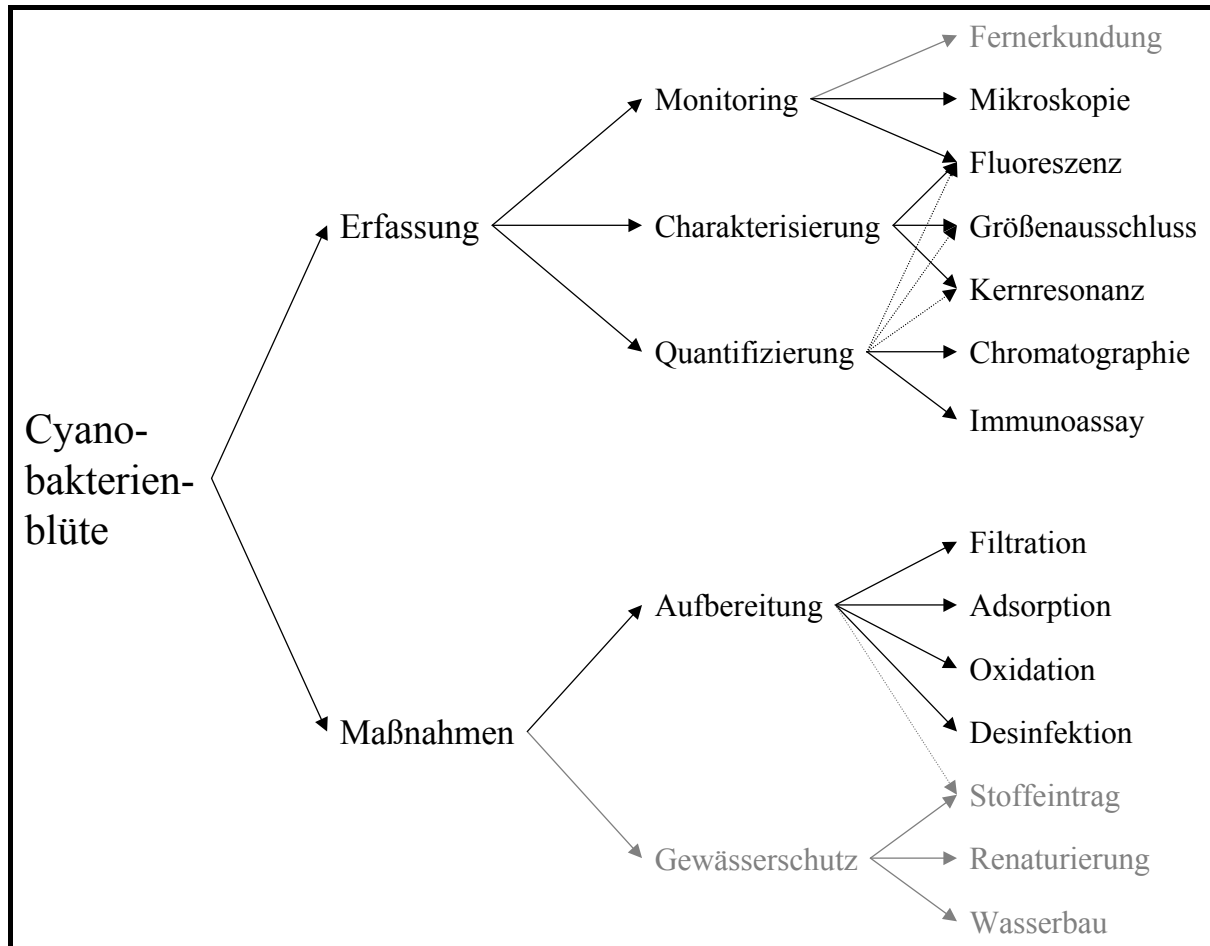


Abbildung 1.1: Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

Das zweite Thema von zentraler Bedeutung hinsichtlich cyanobakterieller Blüten begründet sich auf adäquaten Gegenmaßnahmen. Gemäß dem Prinzip des Multi-Barrieren-Systems, welches bezüglich der Wasserversorgung in Deutschland Anwendung findet, gilt es trotz verbesserter Gewässerqualität und zurückgehender Ausbreitung von Algen- und Cyanobakterienblüten sicherzustellen, dass im Falle einer Blüte die Aufbereitung zu sauberem Trinkwasser gewährleistet ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anwesenheit von Zellen in den Aufbereitungsanlagen einerseits operationelle Probleme verursachen kann und eine vollständige Entfernung der Zellen mit konventionellen Methoden wie Flockung und anschließender Sedimentation nicht gewährleistet ist (Chen et al. 2009, Chorus und Bartram 1999). Andererseits liegt ein Hauptaugenmerk auf der Entfernung der erwähnten

Stoffwechselprodukte wie Geruchs- und Geschmacksstoffe und Toxine. Diesbezüglich wurden in den letzten Jahren viele verschiedene physikalische Aufbereitungsprozesse untersucht, wie z. B. Flockung und Adsorption. Cyanobakterielle Toxine zeigen in der Regel eine hohe Adsorption an Aktivkohle (Schmidt et al. 2002). Der Einsatz von Aktivkohle, besonders die diskontinuierliche Nutzung von Pulveraktivkohle birgt jedoch bekannte Nachteile. Nach erfolgter Beladung muss das Adsorbens abgetrennt und extern regeneriert oder verbrannt werden, was stets mit erhöhten Kosten verbunden ist. Eine gute Möglichkeit zur Abtrennung der Pulveraktivkohlepartikel und gleichzeitig ein weiteres physikalisches Verfahren zur Entfernung sowohl von cyanobakteriellen Zellen als auch von deren Toxinen stellt die Membranfiltration dar. Zu den untersuchten oxidativen Verfahren gehören Ozonung und Chlorung sowie erweiterte Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOP), bei denen durch Kombination verschiedener Reagenzien oder durch den Einsatz eines Photokatalysators OH-Radikale gebildet und zur Reinigung genutzt werden. Für einige dieser Verfahren haben sich nur unzureichende Eliminationsleistungen ergeben, andere haben z. T. erfolgreiche Resultate bezüglich der Entfernung der Toxine erbracht, sind allerdings mit hohen Kosten verbunden. So bietet die Photokatalyse mit Titandioxid eine Option, für die bereits ein vollständiger Abbau nachgewiesen werden konnte. Diesem Prozess mangelt es jedoch an ökonomischer Effizienz, da die Notwendigkeit energiereicher Strahlung und die Adsorption des zu oxidierenden Schadstoffes an der Titandioxidoberfläche maßgebliche limitierende Faktoren darstellen.

Neben den Untersuchungen zur zeitnahen Erfassung von Cyanobakterienblüten war somit die Evaluierung möglicher Aufbereitungsschritte zur Entfernung sowohl von Zellen als auch von deren Stoffwechselprodukten ein Kernpunkt dieser Arbeit. Als Vertreter der physikalischen Aufbereitung wurde die Membranfiltration ausgewählt. Ein vollständiger Rückhalt lebender Cyanobakterienzellen stellt zwar technisch keine Herausforderung dar, allerdings gilt es zu beachten, dass eine ungünstige Betriebsart mit hoher mechanischer Beanspruchung des Fluids eine unerwünschte Freisetzung von Toxinen zur Folge haben kann. Diesbezüglich fanden Filtrationsexperimente sowie Scherkraftversuche mit Cyanobakterienkulturen Anwendung. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Entfernung von Microcystinen mittels Membranverfahren anhand von Untersuchungen an Modellösungen differenziert betrachtet und eine mehrstufige Membranfiltration einer realen Cyanobakterienblüte von *Microcystis aeruginosa* mit unterschiedlichen Porengrößen vorgenommen. Zur Charakterisierung der entstehenden Deckschichten dienten die Methoden der Kernresonanzspektroskopie und der

Elementaranalyse und zur Charakterisierung der wässrigen Fraktionen die Größenausschlusschromatographie. Zudem wurde auch hier der Rückhalt der Membranen bezüglich cyanobakterieller Toxine (Mikrocystine) untersucht.

Verfahren zur oxidativen Behandlung mikrocystinhaltiger Wässer fanden in der Chlorung und der Photokatalyse mit TiO_2 Betrachtung. Um der bereits erwähnten Limitierung des photokatalytischen Abbaus aufgrund mangelnder Adsorption entgegenzuwirken, wurde eine Kombination von nanoskaligem TiO_2 und Pulveraktivkohle mit anschließender Entfernung der Partikel mittels Membranfiltration untersucht. Hierbei stand die Evaluierung eines synergistischen Effektes bezüglich der photokatalytischen Effizienz aufgrund der Entstehung von gemischten Oberflächen im Vordergrund. In diesem Prozess kann sowohl das Problem der zeit- und kostenintensiven Regenerierung von Pulveraktivkohle als auch das der limitierten Zuführung der Schadsubstanzen an die Katalysatoroberfläche behoben werden. Die Schlüsselparameter für eine hohe Effizienz dieses Prozesses sind bislang jedoch nicht geklärt und die verschiedenen Mikrocystine stellen eine strukturell sehr homogenen Gruppe dar. Daher wurden zunächst Versuchsreihen mit einer strukturell heterogenen Auswahl an aufbereitungsrelevanten Modellkontaminanten durchgeführt. Für diese mechanistischen Untersuchungen fanden zwei pharmazeutisch aktive Substanzen, namentlich Carbamazepin und Clofibrinsäure und das Diagnostikum Iomeprol Anwendung. Nach Optimierung der Randbedingungen wurde der Prozess zur Entfernung von Mikrocystinen angewendet und evaluiert.

2 Grundlagen

2.1 Cyanobakterien

Cyanobakterien sind im Volksmund auch als Blaualgen bekannt, sie müssen jedoch nicht zwangsläufig blau sein. Auch sind sie trotz makroskopischer Ähnlichkeit taxonomisch nicht den Algen, sondern den Bakterien zuzuordnen. Als prokaryotische Organismen besitzen sie keinen echten Zellkern, also keine Kernmembran, kein endoplasmatisches Retikulum, keine Mitochondrien und keine Plastiden. Die vierschichtige Zellwand besteht hauptsächlich aus Murein, einem Peptidoglykan aus N-Acetylglucosamin bzw. einer N-Acetylmuraminsäure mit Peptidseitenketten. Obwohl Cyanobakterien keine Plastiden besitzen, sind sie dennoch photoautotrophe Organismen, also in der Lage Photosynthese zu betreiben. Diese findet an oder in den an der Thylakoidmembran sitzenden Photosystemen I und II statt. Neben Chlorophyll *a* (Chl *a*) besitzen Cyanobakterien noch weitere Markerpigmente, hauptsächlich die Phycobiline Phycocyanin (PC) und Phycoerythrin (PE), aber kein Chlorophyll *b*. Durch die aus den verschiedenen Pigmenten zusammengesetzten Antennenkomplexe sind sie im Gegensatz zu anderen photoautotrophen Organismen, deren Antennenkomplexe nur Chlorophylle und Carotinoide enthalten, in der Lage, auch Licht im Bereich der Grünlücke zwischen 500 und 600 nm zu absorbieren und damit die Sonnenenergie wesentlich effizienter zu nutzen. Die in den Antennenkomplexen gewonnene Energie wird wie bei anderen photoautotrophen Organismen an die Kernantennen in den Photosystemen weitergeleitet und in der Folge zum Aufbau von Biomasse verwendet.

Cyanobakterien können sowohl einzellig als auch in mehrzelligen Filamenten, sogenannten Trichomen oder in Ausnahmefällen in Kolonien auftreten. Sie besitzen zwar keine Geißeln oder Flagellen zur Fortbewegung, sie sind aber in der Lage, ihren Auftrieb mittels Gasvakuolen zu regulieren und sich somit durch vertikale Migration in Wasserschichten mit optimalen Temperatur- und Lichtverhältnissen aufzuhalten. Zudem können trichome Arten eine Eigenbewegung entwickeln und dabei eine Geschwindigkeit von bis zu $10 \mu\text{m s}^{-1}$ erreichen (Raven et al. 2006).

Durch Bildung von sogenannten Volutinkörnern, hochmolekularen Polyphosphatspeichern, können Cyanobakterien einen temporären Phosphatmangel im Gewässer ausgleichen. In Verbindung mit der Möglichkeit des Auf- und Abstiegs durch Auftriebsregulierung sind sie in der Lage, die Phosphatspeicher in tieferen Wasserschichten aufzubauen und in lichtdurchfluteten Schichten umzusetzen. Sie sind auch im Vergleich zu anderen photoautotrophen Organismen eher fähig, NH_4^+ -N zu verstoffwechseln. Außerdem sind einige trichome Arten in der Lage, Heterozysten zur Fixierung von Luftstickstoff auszubilden. Somit

werden Cyanobakterien bei Nährstoffmangel, besonders bei Unterschreitung eines molaren N:P-Verhältnisses von 16:1 (Teubner et al. 1999) oder bei einem Mangel an NO_3^- -N favorisiert. Bei erhöhter Temperatur und eingeschränkten Lichtverhältnissen, beispielsweise durch erhöhte Trübung, kann es in der Folge zu einer Cyanobakterienblüte kommen, sowohl in marinen als auch in lakustrinen Gewässern. Die Zelldichten liegen dabei mindestens bei mehreren 10^6 Zellen L^{-1} . Allerdings weisen einige Cyanobakterienarten eine geringe Zellstabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung auf und sind somit auf geringe Turbulenzen im Wasserkörper angewiesen (Chorus und Bartram 1999).

Wenn es in einem Gewässer, das zur Trinkwasserversorgung verwendet wird, zur Cyanobakterienblüte kommt, können große operationelle Probleme bei der Aufbereitung entstehen. So kann durch die Ausscheidung von cyanobakteriellen Stoffwechselprodukten die Effizienz der Flockung deutlich vermindert werden (Chen et al. 2009). Außerdem können die Zellen durch eine Flockung mit anschließender Sedimentation nicht immer vollständig entfernt werden, weil die Flocken sich aufgrund der Gasvakuolen nicht absetzen. In diesem Fall kann durch eine Flotation Abhilfe geschafft werden (Chorus und Bartram 1999). Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass fädige Cyanobakterien sich durch die Eigenbewegung aus bereits gebildeten Flocken befreien können. Somit können je nach Flockungsmittel und Spezies in der Regel nur zwischen 50 und 95% der Zellen entfernt werden (Drikas et al. 2001, Schmidt et al. 2002).

Durch eine Vielzahl der von Cyanobakterien produzierten Stoffwechselprodukte wie Toxine oder Geruchs- und Geschmacksstoffe können zudem Probleme in Bezug auf eine mögliche Gefährdung bzw. eine mangelnde Akzeptanz seitens der Verbraucher entstehen. Diese Stoffwechselprodukte werden sowohl aktiv während des Wachstums ausgeschieden, als auch während des Absterbens (Zellyse) freigesetzt. Da die Zellstruktur von Cyanobakterien im Vergleich zu anderen Mikroorganismen wie z.B. Kieselalgen sehr fragil ist, können verschiedene konventionelle Wasseraufbereitungsmethoden mit hoher mechanischer Beanspruchung der wässrigen Phase dazu führen, dass eine vermehrte Lyse induziert wird (Schmidt et al. 2002). Dabei besteht vor allem die Gefahr, dass Toxine freigesetzt werden, die gesundheitsschädlich oder sogar tödlich für Menschen und andere Lebewesen sein können. Vergiftungsfälle von Menschen und Tieren sind schon seit Ende des 17. Jahrhunderts bekannt (Carmichael 1994). Die dafür verantwortlichen Toxine können anhand ihrer Struktur nach Kategorien geordnet werden, hauptsächlich in Neurotoxine (Alkaloide) und Hepatotoxine (zyklische Peptide). Zu Letzteren gehören die Nodularine (Pentapeptide) und die Mikrozystine (Heptapeptide).

Aufgrund des hohen Gefährdungspotentials wurden in den letzten Jahrzehnten in Deutschland große Anstrengungen unternommen, die dazu führten, dass Cyanobakterienblüten deutlich rückläufig sind. Dies wurde erreicht durch Investitionen im Bereich des Gewässerschutzes. Dabei liegt vor allem die Reduzierung des Eintrags allgemein bekannter Eutrophierungsparameter wie Stickstoff und Phosphor, aber neuerdings auch die Rolle von Mikronährstoffen wie Eisen (Downs et al. 2008) im Fokus.

2.1.1 *Microcystis aeruginosa*

M. aeruginosa ist die im Süßwasser am meisten verbreitete Art. Sie gehört zu den einzelligen, sphärischen Cyanobakterien, kann jedoch Kolonien aus Tausenden einzelner Zellen bilden. Der Durchmesser einer einzelnen Zelle beträgt etwa 5 µm. Vitale Zellen erscheinen grün, erst nach dem Absterben werden die Phycobiline, hauptsächlich PC, sichtbar und die Algenmasse wird blau. In Abbildung 2.1 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer realen Cyanobakterienblüte von *M. aeruginosa* vom Rinderfeldsee (siehe Abschnitt 3.3.1) zu sehen.

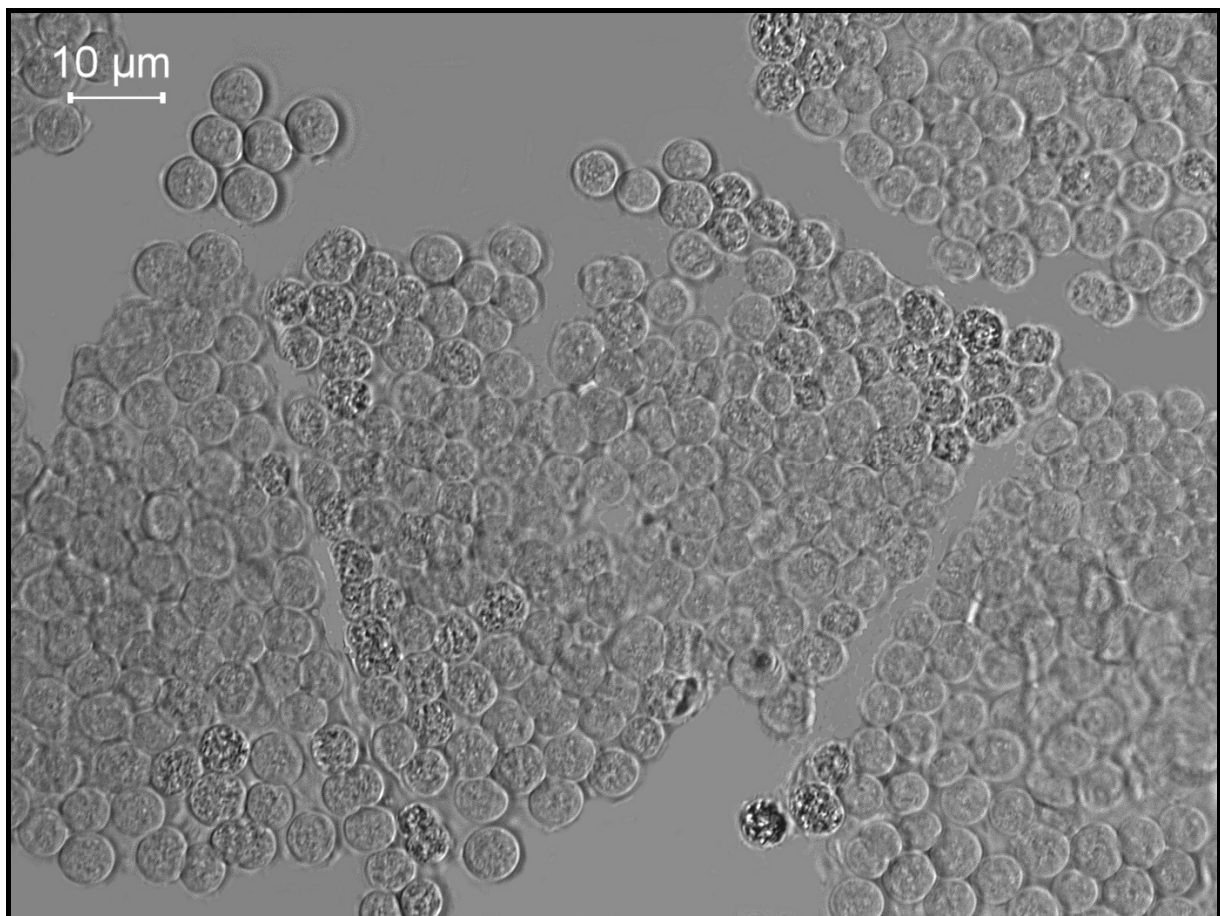


Abbildung 2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme von Zellagglomeraten von *Microcystis aeruginosa*.

2.1.2 *Planktothrix rubescens*

P. rubescens ist ebenfalls eine Süßwasserart. Sie gehört zu den trichomen Arten, bildet also Fäden aus mehreren aneinandergereihten Zellen aus. PE ist das dominierende Pigment dieser Art, was ihr den Trivialnamen Burgunderblutalge verlieh. *P. rubescens* ist an schwaches Licht und tiefere Temperaturen angepasst, weswegen sie meist in größeren Gewässern vorkommt und sich dort vornehmlich in der Temperatursprungschicht aufhält. Durch gezielte Auftriebsregulierung entsprechend den Witterungsverhältnissen oder durch jahreszeitliche Durchmischung der Wasserschichten kommen die Zellfäden an die Oberfläche und können bei entsprechender Zellzahl einen See in kürzester Zeit blutrot erscheinen lassen. In Abbildung 2.2 ist ein Zellfaden einer Laborkultur von *P. rubescens* mit einer Gesamtlänge von etwa 60 µm, bestehend aus 26 Einzelzellen, zu sehen. Solche Zellfäden können bis zu mehreren Millimetern Länge erreichen. *P. rubescens* gehört zur Ordnung der *Oscillatoriales*, welche alle Gattungen an Cyanobakterien enthält, die zu einer Eigenbewegung fähig sind.

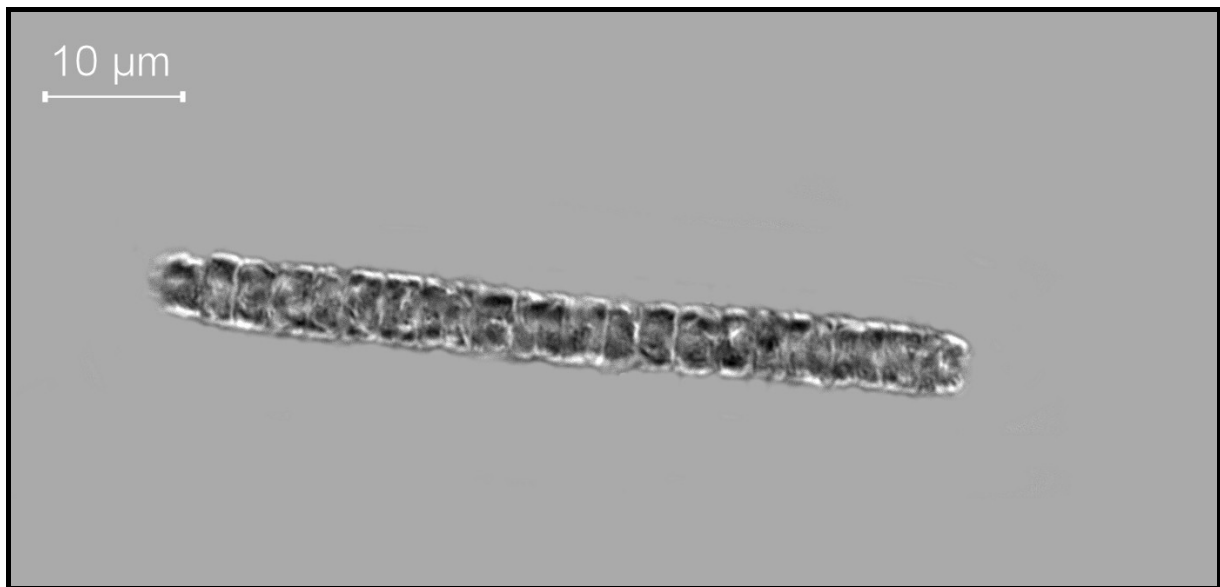


Abbildung 2.2: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Zellfadens von *Planktothrix rubescens*

2.2 Mikrocystine (MCs)

Die bekanntesten und am weitesten verbreiteten sowie in den höchsten Konzentrationen auftretenden cyanobakteriellen Toxine sind die Mikrocystine (MCs). Sie wurden erstmals bei einer Blüte von *M. aeruginosa* isoliert, worauf auch ihr Name zurückzuführen ist. Mikrocystine sind zyklischen Heptapeptide die aus fünf weitestgehend unvariablen und zwei variablen Aminosäuren bestehen. Letztere sind in den Positionen 2 und 4 verankert. Die gebräuchlichen Abkürzungen dieser variablen Aminosäuren dienen der Namensgebung der

verschiedenen Varianten. Insgesamt sind bislang über 90 Modifikationen bekannt (Welker und von Dohren 2006). Charakteristisch ist für alle MCs die Aminosäure ADDA (3-Amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyl-4,6-DecaDienoic Acid, s. Abbildung 2.3) in Position 5 des Heptapeptidringes.

Der Grund für die aufwändige Produktion dieser Toxine ist bislang nicht restlos geklärt. Diesbezügliche Studien sind sehr widersprüchlich. Es scheint gesichert, dass bei Fischen durch (erzwungene) gastrointestinale Aufnahme von MC-produzierenden Cyanobakterien die gleichen Effekte auftreten wie bei Säugetieren (Tencalla et al. 1994). Allerdings liegen Cyanobakterien nicht im Beuteschema von Fischen. Bei in Wasser gelösten MCs konnte dieser Effekt auf Fische nicht nachgewiesen werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bei hohen Zellkonzentrationen MC-produzierender Arten die Population von herbivorem Zooplankton deutlich abnahm, was einen verringerten Fraßdruck zur Folge hatte (Hansson et al. 2007). Die Mechanismen hierzu sind jedoch bislang noch nicht geklärt.

MC-LR, das weltweit am häufigsten auftretende MC und damit die Leitsubstanz dieser Wirkstoffgruppe, besitzt die variablen Aminosäuren Leucin (L) in Position 2 und Arginin (R) in Position 4. Es hat einen Durchmesser von ca. 27,5 Å (kalkuliert mittels ACD/Labs). Seine chemische Struktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

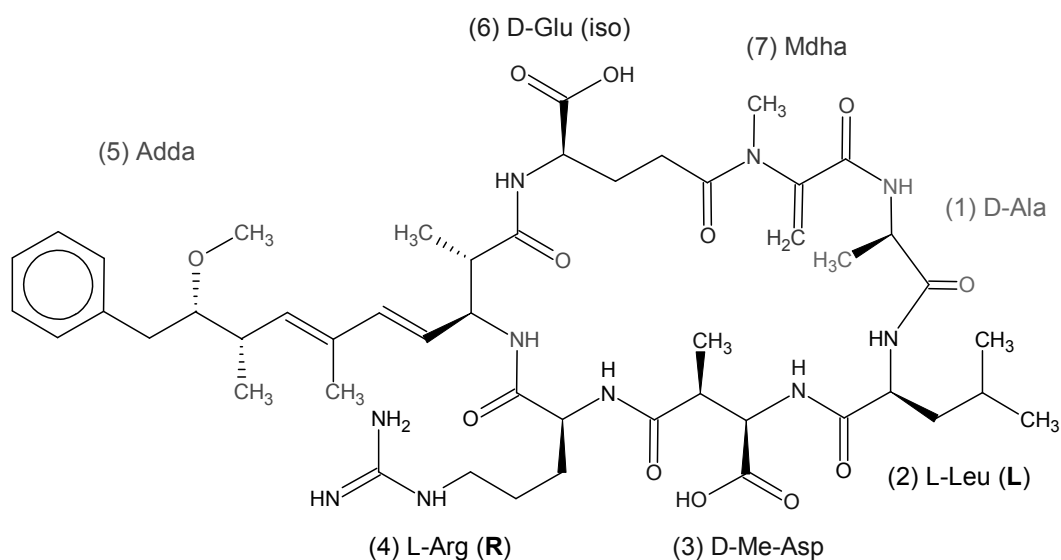


Abbildung 2.3: Struktur von MC-LR, produziert von *M. aeruginosa*.

P. rubescens produziert außerdem große Mengen an [D-Asp³, Dhb⁷] MC-RR (siehe Abbildung 2.4), einer zweifach methylierten Form der weit verbreiteten Variante MC-RR. MC-RR ist eines der wenigen kommerziell als Standard erhältlichen MCs.

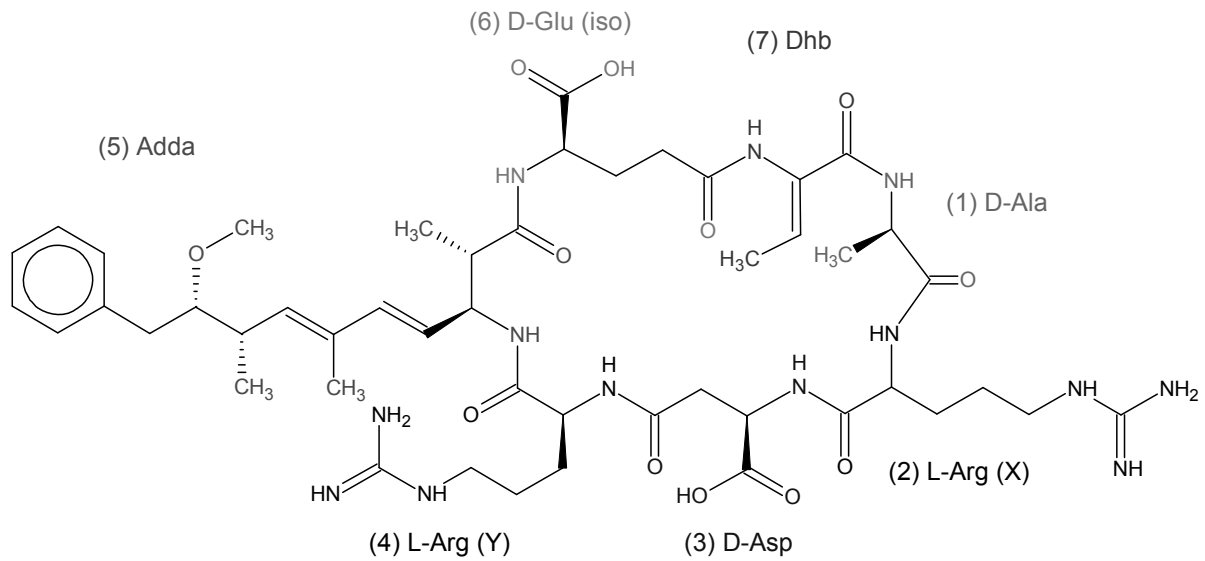


Abbildung 2.4: Struktur von [D-Asp³, Dhb⁷] MC-RR, produziert von *P. rubescens*.

Einzelheiten zu den in dieser Arbeit verwendeten MCs können Tabelle 2.1 entnommen werden.

Die MCs gehören zur Stoffklasse der Hepatotoxine und wirken genotoxisch (Bouaicha et al. 2005) oder durch Hemmung der Proteinphosphatasen vom Typ 1 und 2a und teilweise auch vom Typ 3. Als Folge akuter Exposition hoher Dosen (Zelltod) oder chronischer Exposition geringer Dosen (Zellwucherung) ergeben sich schwerwiegende Leberschäden. (Antoniou et al. 2005). Diese Schäden können bis zum Tod von Menschen (Azevedo et al. 2002) und von Nutztier, Haus- und Wildtieren (Sivonen und Jones 1999, Mwaura et al. 2004), führen. Die orale Aufnahme von MCs stellt den hauptsächlichen Expositionspfad für den Menschen dar. Dies kann durch den Genuss von kontaminiertem Trinkwasser geschehen oder durch Verzehr von Pflanzen, die mit kontaminiertem Wasser beregnet wurden (Crush et al. 2008). Aber auch andere Expositionspfade sind möglich. So ergab sich in Caruaru, Brasilien 1996 ein Unfall in einem Krankenhaus, bei dem 126 Hämodialysepatienten mit kontaminiertem Wasser behandelt wurden und 60 davon starben (Pouria et al. 1998).

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von MC-LR, MC-RR und [D-Asp³, Dhb⁷] MC-RR (kalkuliert mit SciFinder Scholar[®]).

Mikrocystin	MC-LR	MC-RR	[D-Asp ³ , Dhb ⁷] MC-RR
CAS-Nr.	101043-37-2	111755-37-4	202120-08-9
Summenformel	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	C ₄₉ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₂	C ₄₈ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₂
M in g mol ⁻¹	995,17	1038,2	1024,17
Löslichkeit (pH = 7)	unbegrenzt	gut	sehr gut
pK _s (D-Me-Asp)	3,9	3,9	-
pK _s (D-Asp)	-	-	3,7
pK _s (D-Glu)	4,3	4,3	4,3
log P	-1,36	-3,78	-4,43
log D (pH = 7, T = 25 °C)	-4,85	-6,28	-6,75

Die Toxizität der verschiedenen MCs variiert mit den entsprechenden variablen Aminosäuren. Die für derartige Untersuchungen nötigen Reinsubstanzen sind jedoch derzeit nur für MC-LR, -RR, -YR, -LW und -LF kommerziell erhältlich. Der LD₅₀-Wert von MC-LR liegt bei etwa 50 µg kg⁻¹ (Wolf und Frank 2002). Die Toxizität für seltenere Varianten kann nur abgeschätzt werden.

Die verschiedenen Richtlinien beziehen sich daher in der Regel auf die Leitsubstanz. So liegt zurzeit der von der World Health Organisation (WHO) festgesetzte Grenzwert von MC-LR im Trinkwasser bei 1 µg L⁻¹ (WHO 2006a). Im Falle einer Blüte treten jedoch üblicherweise im gesamten Bereich ihrer Ausdehnung Konzentrationen um 5 µg L⁻¹ MC auf (Mankiewicz et al. 2005). Aufgrund der Anreicherung von Zellen an der Oberfläche durch ihren Auftrieb und Verdichtung des entstandenen Schaums in Buchten durch Verwehungen können Konzentrationen im Schaum bis hin zu einigen mg L⁻¹ erreicht werden, die damit um mehrere Größenordnungen über dem Grenzwert der WHO liegen.

In Wasser sind MCs aufgrund ihrer chemischen Struktur sehr beständig gegenüber UV-induzierter Photolyse, Adsorption an Sediment oder sonstigen abiotischen Einflüssen. Allerdings konnte in verschiedenen Studien gezeigt werden, dass nach einer Adaptionsphase von einigen Tagen im Wasserkörper (Jones und Orr 1994, Nimptsch et al. 2008) wie im Sediment oder in Sandfiltern (Bourne et al. 1996, Bourne et al. 2006, Gruetzmacher et al. 2010) unter oxischen Bedingungen stets ein signifikanter biologischer Abbau mit Abbauraten im Bereich von 1 - 2 d⁻¹ stattfindet. Der Abbau unter anoxischen Bedingungen weist hingegen Limitierungen auf und ist zum Teil deutlichen Schwankungen unterworfen (Chen et al. 2010, Gruetzmacher et al. 2010). Von den klassischen Wasseraufbereitungsverfahren wird Ozon eine sehr hohe Effizienz, Aktivkohle eine relativ hohe Effizienz und Flockung eine sehr

geringe Effizienz bezüglich der Entfernung von MCs bescheinigt (Drikas et al. 2001). Von Chorus und Bartram 1999 wurde mit dem „Alert Level Framework“ Konzept eine Bewertungsgrundlage für die Effizienz der Kombination verschiedener Aufbereitungsschritte bezüglich MCs entwickelt, welches durch Schmidt et al. 2008 weiterentwickelt wurde.

2.3 Pharmazeutisch aktive Substanzen (PhACs)

Der breite Einsatz von Arzneimitteln in der Humanmedizin und im Veterinärbereich führt dazu, dass Pharmaka immer öfter in Umweltproben nachweisbar sind. Eintragspfade in das aquatische System sind dabei hauptsächlich menschliche und tierische Ausscheidungen, in denen aufgrund von unvollständigem Metabolismus im Körper Reste der pharmazeutisch wirksamen Substanzen (Pharmaceutically Active Compounds, PhACs) enthalten sind. Aber auch durch unsachgemäße Entsorgung nicht verwendeter Medikamente gelangen große Mengen der PhACs in das Abwasser. Einige dieser Substanzen werden aufgrund ihrer Persistenz, bedingt durch hohe Löslichkeit und daraus folgend geringer Adsorption an Klärschlamm oder durch biologische Beständigkeit, in den kommunalen Kläranlagen nur unvollständig entfernt. Sie können so in Oberflächengewässer und sogar bis ins Grundwasser gelangen und somit sämtliche Rohwasserquellen kontaminieren (Kreuzinger et al. 2004, Frimmel und Müller 2006). Aufgrund der demographischen Entwicklung ist für die Zukunft sogar mit einer steigenden Tendenz zu rechnen. Aufgrund der strukturellen Heterogenität, der hohen Verfügbarkeit, der unproblematischen Handhabung und der aufbereitungstechnischen Relevanz eignen sich PhACs zur Evaluierung innovativer Aufbereitungsschritte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Beurteilung des Hybridprozesses aus Photokatalyse mit TiO_2 und Adsorption an Pulveraktivkohle drei PhACs verwendet: Clofibrinsäure (Clofibric acid, CFA), Carbamazepin (CBZ) und Iomeprol (IOM).

Einzelheiten zu den verwendeten PhACs sind in Tabelle 2.2 gegeben

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von CFA, CBZ und IOM (kalkuliert mit SciFinder Scholar®, falls nicht anderweitig gekennzeichnet).

PhAC	CFA	CBZ	IOM
CAS-Nr.	882-09-7	298-46-4	78649-41-9
Summenformel	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₇ H ₂₂ I ₃ N ₃ O ₈
M in g mol ⁻¹	214,65	236,27	777,09
Löslichkeit (pH = 7)	unbegrenzt bzw. 583 ⁽¹⁾ mg L ⁻¹	schlecht 17,7 ⁽²⁾ mg L ⁻¹	sehr gut
pK _s	3,18	13,94	11,36
log P	2,72	2,67	-3,08
log D (pH = 7, T = 25 °C)	-0,76	2,67	-3,08

(1) Ferrari et al. 2003

(2) Meylan et al. 1996

2.3.1 Clofibrinsäure

Der Arzneimittelwirkstoff Clofibrinsäure (Clofibric Acid, CFA) ist der aktive Metabolit der drei Arzneistoffe Clofibratethyl, Etofibrat und Etofyllinclofibrat. Sie alle gehören der Indikationsgruppe der lipidsenkenden Mittel an. CFA ist der Wirkstoffklasse der Phenoxyalkancarbonsäurederivate zuzuordnen. Die Substanz liegt als weißes bis schwach gelbes, kristallines Pulver vor. Abbildung 2.5 zeigt die Strukturformel der CFA.

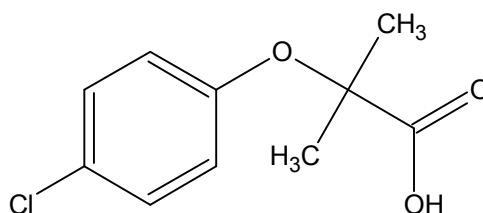


Abbildung 2.5: Struktur von CFA.

CFA ist eine polare Substanz und im Vergleich zu anderen Pharmaka schlecht an Aktivkohle oder Klärschlamm adsorbierbar. Zudem ist sie biologisch schlecht abbaubar (Ternes et al. 2002). Das Vorkommen von CFA in der aquatischen Umwelt überrascht daher nicht und wird schon seit über 30 Jahren in der Literatur belegt. Erstmals gefunden wurde CFA bereits 1976 im Ablauf einer Kläranlage in den USA (Garrison et al. 1976). Bei Untersuchungen auf Pflanzenschutzmittel Anfang der 90er Jahre wurde CFA zum ersten Mal in Deutschland im Grundwasser und kurz darauf auch im Leitungswasser nachgewiesen (Stan und Linkerhägner 1992, Stan et al. 1994). In der Folge wurden am häufigsten Abwässer und Oberflächenwässer untersucht. Dabei wurde CFA in Konzentrationen bis zu 875 ng L⁻¹ in Berliner

Oberflächengewässern gemessen (Mersmann 2003). Allerdings ist CFA in den letzten Jahren kaum noch in der aquatischen Umwelt in Deutschland nachweisbar, was allerdings nicht bedingt ist durch angepasste Verfahren in der Abwasseraufbereitung. Die Gründe liegen im Rückgang der jährlichen Verschreibungsmenge. Dieser ist einerseits innerhalb der Gruppe der Fibrate in der Verwendung von Bezafibraten und Fenofibraten anstelle von Etofibraten und Clofibraten begründet. Andererseits wurden in den vergangenen 10 Jahren innerhalb der lipidsenkenden Mittel die Fibrate generell von den Statinen verdrängt. Die Zahl der definierten Tagesdosen der Fibrate sank von 127×10^6 in 2003 auf 81×10^6 , die der lipidsenkenden Mittel stieg im selben Zeitraum jedoch von 1325×10^6 auf 2241×10^6 (Klose und Schwabe 2008). Dennoch ist CFA weiterhin ein guter Repräsentant polarer, biologisch schwer abbaubarer Pharmaka, zumal Etofibrate außerhalb Deutschlands weiterhin in großen Mengen verschrieben werden.

2.3.2 Carbamazepin

Carbamazepin (CBZ) gehört zur Gruppe der Antiepileptika. Es ist der Wirkstoffklasse der Harnstoffderivate zuzuordnen. Die Substanz ist ein farbloses, weiß bis schwach gelblichweiß erscheinendes, kristallines Pulver. Abbildung 2.6 zeigt die Strukturformel von CBZ.

CBZ gilt als biologisch schwer abbaubar und stellt ein derzeit noch nicht hinreichend gelöstes Problem in der Abwasserreinigung dar. Als Folge dessen wurde es in den letzten Jahren zuerst im Abwasser von Kläranlagen und schließlich auch in Oberflächengewässern und sogar im Grundwasser detektiert (Sacher et al. 1998). Die Konzentrationen betragen im Abwasser einer deutschen Kläranlage in der Nähe von Frankfurt/Main bis zu $6,3 \mu\text{g L}^{-1}$. In den Abläufen von Stuttgarter Kläranlagen konnte es in Konzentrationen bis $1,76 \mu\text{g L}^{-1}$ nachgewiesen werden. Im Jahre 1998 wurden im Rhein Konzentrationen bis zu $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ und in der Elbe bis zu $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ gemessen (Mersmann 2003). CBZ konnte auch im Trinkwasser nachgewiesen werden, allerdings in Konzentrationen, die so weit unter den therapeutischen Dosen lagen, dass nicht von einer Gefährdung durch indirekte Einnahme ausgegangen werden kann (Heberer et al. 2002, Webb et al. 2003).

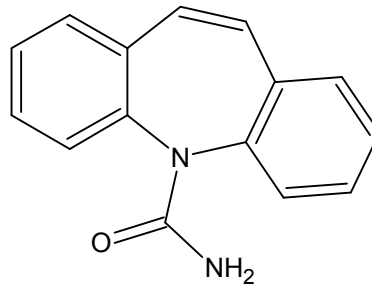


Abbildung 2.6: Struktur von CBZ.

Es gibt bereits eine Vielzahl von Untersuchungen bezüglich der Entfernbarkeit von CBZ mit verschiedenen klassischen Aufbereitungsschritten. Dabei konnten vor allem mit Adsorption an Aktivkohle und Oxidation durch Ozon gute Ergebnisse erzielt werden (Ternes et al. 2002).

2.3.3 Iomeprol

Iomeprol (IOM) findet Einsatz als nichtionogenes Röntgenkontrastmittel (RKM). Die RKM werden in der medizinischen Diagnostik zur gezielten Darstellung von Blutgefäßen eingesetzt. Da eine Metabolisierung im Körper nach der Verabreichung medizinisch gesehen unerwünscht ist, sind diese Substanzen dafür ausgelegt, biologisch stabil und damit persistent zu sein. Zwar weisen RKM eine äußerst niedrige Humantoxizität auf. Dennoch stehen sie seit Mitte der 90er Jahre aufgrund ihres hohen Eintrags in die aquatische Umwelt und ihrer dortigen Persistenz in der Diskussion. In den Abflüssen von Kläranlagen können RKM im hohen $\mu\text{g L}^{-1}$ -Bereich gefunden werden und auch im Grundwasser sind sie nachweisbar (Ternes und Hirsch 2000, Schittko et al. 2004). Abbildung 2.7 zeigt die Strukturformel von IOM.

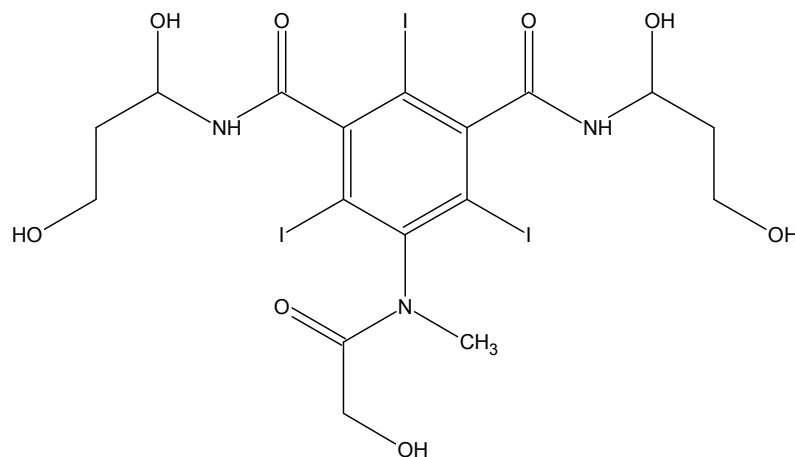


Abbildung 2.7: Struktur von IOM.

2.4 Analytik

2.4.1 Summenparameter

2.4.1.1 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene

Das genaue Analysenverfahren an Aktivkohle adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) ist in DIN EN ISO 9562 festgelegt. Danach werden die organischen Inhaltsstoffe der Probe an Aktivkohle angereichert. Die beladene Aktivkohle wird anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt. Die bei der Verbrennung entstehenden anorganischen Halogenide werden in eine Messzelle geleitet und coulometrisch gegen eine Silberanode titriert (Skoog und Leary 1996). Die zur Konzentration der Halogenid-Ionen proportionale Elektrizitätsmenge wird als Produkt aus Stromstärke und Messzeit berechnet (Naumer und Heller 1990). Die coulometrische Detektion erfasst Chlorid, Bromid und Jodid.

Halogenorganische Verbindungen können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Der Haupteintrag des anthropogenen AOX liegt in der Verwendung von halogenhaltigen Pestiziden sowie in industriellen Abwässern. Aufgrund der ökologischen Bedenklichkeit halogener Verbindungen sind Einleiter in aquatische Systeme (Gemeinden, Industrie) verpflichtet, AOX-Messungen durchzuführen und dem Abwasserabgabengesetz entsprechende Abgaben zu leisten. Allerdings liefert der AOX keine Aussage über die Toxizität der eingeleiteten Wässer. Er kann jedoch beispielsweise für die Quantifizierung einer isoliert vorliegenden halogenierten Verbindung sowie für die Bilanzierung ihrer nicht identifizierbaren, halogenierten Zwischenprodukte im Rahmen einer oxidativen Behandlung verwendet werden.

2.4.1.2 Organischer Kohlenstoff

Den organischen Verbindungen werden alle Verbindungsformen des Kohlenstoffs mit Ausnahme der Carbide, Sulfide, Cyanide, Oxide sowie der verschiedenen Formen der Kohlensäure zugeordnet (Holleman und Wiberg 1995). Der TOC (Total Organic Carbon) einer wässrigen Suspension ist definiert als die Massenkonzentration des in allen organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs. Er setzt sich zusammen aus DOC (Dissolved Organic Carbon), POC (Particulate Organic Carbon) und VOC (Volatile Organic Carbon). Zur Bestimmung des DOC müssen POC und VOC durch Filtration (0,45 µm) bzw. Ausblasen entfernt werden. Anorganisch vorliegender Kohlenstoff, hauptsächlich in Form von Carbonaten, kann durch Versetzen mit einer starken Säure und anschließendes Ausblasen des

entstehenden CO₂ entfernt werden. TOC und DOC sind grundlegende Summenparameter in der Wasserchemie und werden in der Praxis als Maß für die Belastung von Gewässern herangezogen. Das Messprinzip ist in DIN EN 1484 festgelegt. Allerdings lassen sie keine Aussage über Art, Vielfalt oder Verteilung der vorliegenden Substanzen zu. Sind jedoch alle im Analyten befindlichen Verbindungen bekannt, so können diese Parameter zur Kontrolle für die Vollständigkeit von Einzelstoffanalysen benutzt werden.

2.4.2 Größenausschlusschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ist in der Wasseranalytik für die Quantifizierung und Charakterisierung sowohl organischer als auch anorganischer Bestandteile die am weitesten verbreitete Methode. Sie lässt sich dabei je nach Trennmechanismus, der auf verschiedenen chemischen oder physikalischen Effekten beruht, in eine Vielzahl an Unterarten aufteilen.

Zur Fraktionierung von organischen Substanzen in wässrigen Lösungen wird die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) verwendet. Die stationäre Phase besteht hierbei aus Gelpartikeln aus porösen Silikaten oder quervernetzten Polymeren. Nur Moleküle mit einem hydrodynamischen Radius, der kleiner ist als der Porendurchmesser, können in die Poren diffundieren und damit länger in der Säule verweilen. Die Porengrößenverteilung der Säulen ist je nach Anwendung verschieden. Bei einer engen Verteilung kann eine sehr gute Trennung innerhalb eines definierten Größenbereichs erreicht werden. Bei einer breiten Verteilung findet eine lineare Trennung über einen großen Molekülgrößenbereich statt. Moleküle mit einem hydrodynamischen Radius, der größer ist als der Porendurchmesser der größten Pore, werden von der Säule nicht retardiert.

Nachdem die SEC ursprünglich als präparative Methode verwendet wurde, sind in den letzten Jahren analytische SEC-Systeme mit kontinuierlicher DOC-Detektion entwickelt worden (Huber 1992, Specht et al. 2000, Her et al. 2002). Als Parameter zur Beschreibung des Elutionszeitpunktes wird üblicherweise das verbrauchte Volumen an Eluent bei konstantem Fluss in der angegebenen Zeit (V_e) verwendet. Ein nicht retardiertes Molekül eluiert bei dem Ausschlussvolumen V_0 . Diejenigen Moleküle, die in sämtliche Porenräume diffundieren können, eluieren am sogenannten Permeationsvolumen V_P .

V_0 wird in der Regel mit Hilfe eines Dextranblau-Standards mit einer molaren Masse $M = 2.000.000 \text{ g mol}^{-1}$ ermittelt. V_P kann bei Verwendung eines salzhaltigen Eluenten und eines Leitfähigkeitsdetektors durch Injektion von reinem Wasser ermittelt werden. Der

Bereich, in dem Substanzen mit der SEC nur aufgrund der Größe aufgetrennt werden können, umfasst etwa 10^2 bis 10^6 g mol⁻¹ (Mori und Barth 1999).

Der hydrodynamische Äquivalentradius eines Analyten ist jedoch nicht nur von der molaren Masse, sondern auch von seiner Form und der Größe der Hydrathülle abhängig. Somit haben beispielsweise die Art und Anzahl von funktionellen Gruppen und deren Ladung in Abhängigkeit von pH-Wert sowie die Ionenstärke μ einen Einfluss auf das Elutionsvolumen V_e (Swift 1989). Um also Rückschlüsse auf die molare Masse des Analyten ziehen zu können, muss vorher eine Kalibrierung mit vergleichbaren Standards durchgeführt werden, wobei die molare Masse logarithmisch vom Elutionsvolumen abhängt. Für die Kalibrierung werden Polyethylenglykole, Polystyrolsulfonate, Dextrane und Pullulane verwendet.

Außer einer größenspezifischen Auftrennung können auch weitere unspezifische Wechselwirkungen zwischen Säulenmaterial und Analyt auftreten, die dazu führen, dass das Elutionsvolumen beeinträchtigt wird. Diese Wechselwirkungen sind wiederum in erster Linie von der Struktur und der Art der funktionellen Gruppen sowohl des Analyten als auch des Säulenmaterials abhängig. Negativ geladene funktionelle Gruppen der Gelpartikel wie z.B. dissoziierte Carboxylgruppen können einen Ionenausschluss von negativ geladenen Analyten bewirken, was zu einer Verringerung von V_e bis hin zu V_0 und somit zu einer scheinbar höheren Molmasse führt. Ionenaustauschprozesse, Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen führen hingegen zu einem vergrößerten V_e und zu scheinbar geringeren Molmassen. Bei $V_e > V_P$ ist das Auftreten letztgenannter Wechselwirkungen evident.

Durch Erhöhung der Ionenstärke oder Erniedrigung des pH-Wertes des Eluenten können elektrostatische Wechselwirkungen minimiert werden. Eine Verringerung hydrophober Wechselwirkungen kann erreicht werden durch Zugabe organischer Lösemittel oder Tenside zum Eluenten oder durch Verringerung der Ionenstärke.

Solange sich V_e in einer unbekanntem Realprobe zwischen V_0 und V_P bewegt, sind solche Effekte nicht direkt ersichtlich oder quantifizierbar. Daher dient die analytische SEC bei der Anwendung auf unbekanntem, heterogene Proben nur zur Abschätzung. Sie lässt sich allerdings sehr gut als relative Methode für die Beurteilung von Modifikationen der organischen Bestandteile einer Probe aufgrund verschiedener Verfahrensschritte verwenden.

2.4.3 Fluoreszenzspektroskopie

Bei einigen organischen Substanzen kann nach Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge eine Emission von Licht bei höheren Wellenlängen, die Fluoreszenz, beobachtet werden.

Vorraussetzung hierfür sind konjugierte Doppelbindungen, deren Anwesenheit jedoch nicht zwingend eine Fluoreszenz zur Folge haben muss.

Die Absorption eines Photons entsprechender Energie überführt geeignete Elektronen vom Grundzustand (S_0) in einen angeregten Schwingungszustand S_n mit einer Lebensdauer von 10^{-13} s bis 10^{-11} s. Aufgrund von Wechselwirkungen mit anderen Molekülen folgt ein strahlungsloser Übergang zum Schwingungsgrundzustand S_1 mit einer Lebensdauer von etwa 10^{-9} s. Die Rückkehr in den Grundzustand kann nun strahlungslos oder unter Emission von Strahlung (Fluoreszenz) vonstatten gehen. In letzterem Fall endet die Rückkehr gemäß dem Franck-Condon-Prinzip in einem höheren Vibrationsniveau, weswegen der Energieinhalt des emittierten Photons stets geringer als der des absorbierten Photons bzw. die Wellenlänge der Fluoreszenz größer als die der eingehenden Strahlung ist. Außerdem können noch Übergänge in das Triplettssystem, Fluoreszenzlöschung durch Elektronen-, Protonen- oder Energietransfer oder photochemische Reaktionen ablaufen (Wedler 1997).

Die chemische Umgebung der fluoreszenzaktiven Elektronen beeinflusst die Art der Fluoreszenz. Es wird beschrieben, dass Carbonyl-, Hydroxy- oder Aminogruppen in aromatischen Systemen eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung) bewirken. Die Substitution mit Carboxylgruppen führt auch zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität (Senesi 1990).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Fluoreszenzspektren aufzunehmen. Die einfachste Variante besteht darin, entweder die Anregungswellenlänge (λ_{ex}) konstant zu halten und die Fluoreszenz bei fortlaufenden Emissionswellenlängen (λ_{em}) über einen ausgewählten spektralen Bereich zu messen (Emissionsspektrum) oder λ_{em} konstant zu halten und λ_{ex} zu verändern (Anregungsspektrum oder Excitation Scan, ExScan). Es kann aber auch λ_{ex} variiert und bei jeder Wellenlänge ein komplettes Emissionsspektrum aufgenommen werden. Daraus resultiert eine 3-dimensionale Matrix (Excitation-Emission-Matrix, EEM) im kartesischen Koordinatensystem, in der λ_{ex} und λ_{em} die Grundfläche (x- und y-Achse) darstellen und die Fluoreszenzintensität die Höhe (z-Achse) (Coble 1996, McKnight et al. 2001, Kumke und Frimmel 2002).

In einer Realprobe kann anhand der verschiedenen Fluoreszenzspektren in der Regel nicht auf die Anwesenheit oder die Konzentration von Einzelsubstanzen geschlossen werden, da sich die Signale der einzelnen fluoreszenzaktiven Moleküle überlagern. Allerdings können verschiedene Bereiche bestimmten Substanzklassen zugeordnet werden. Diese Bereiche können in einer EEM gut illustriert werden. Auf die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Substanzklassen wird in Abschnitt 4.1.1 im Detail eingegangen.

Zur Nutzung der Fluoreszenz wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene Ansätze verfolgt. Beutler et al. 1998 versuchten die Zusammensetzung von Phytoplanktongemeinschaften mathematisch zu evaluieren, indem sie die Fluoreszenzintensitäten von fünf Wellenlängen bestimmten, die den Antennenpigmenten von fünf hauptsächlich vorkommenden Klassen des Phytoplankton entsprachen (Cyanophyceae, Chlorophyceae, Rhodophyceae, Phaeophyceae und Cryptophyceae). Die Methode wurde anschließend durch die Fokussierung auf kürzere Anregungswellenlängen (370 – 525 nm) verfeinert (Beutler et al. 2002). Später wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die Pigmentkonzentration berücksichtigt (Beutler et al. 2003). Gregor und Maršálek 2004 erprobten erfolgreich eine kommerziell verfügbare Fluoreszenzsonde (FluoroProbe[®], bbe-Moldaenke, Kiel, Germany) mit 5 verschiedenen Anregungswellenlängen, basierend auf der Arbeit von Beutler et al. 1998. Sie konzentrierten sich in der Folge auf die Unterscheidung zwischen Algen und Cyanobakterien unter Verwendung von nur zwei Anregungswellenlängen (485 und 570 nm) und Quantifizierung der Chlorophyll-Emission bei 670 nm (Gregor und Maršálek 2005, Gregor et al. 2007). Das Prinzip des FluoroProbe[®] wurde ebenfalls erfolgreich getestet von Izydorczyk et al. 2009 in verschiedenen Seen in Polen. Pemberton et al. 2007 stellten jedoch für Proben von Lake Ontario fest, dass Cyanobakterien durch die oben beschriebene Messmethode unterrepräsentiert wurden.

2.4.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR) hat ihren Ursprung in zeitgleich getätigten Beobachtungen von Felix Bloch und Edward Purcell an Festkörpern aus dem Jahre 1946. Inzwischen ist sie zu einer der bedeutendsten analytischen Methoden im Bereich der Strukturaufklärung gereift.

Die NMR beruht auf der unterschiedlichen Wechselwirkung der Spindrehimpulse verschiedener Kerne mit einem angelegten statischen Magnetfeld. Der Spindrehimpuls wird bestimmt durch die Kernspinquantenzahl I . Die Kernspinquantenzahl kann halbzahlige Werte (bei ungerader Massenzahl des Kerns), ganzzahlige Werte (bei gerader Massenzahl und ungerader Atomzahl) oder den Wert 0 (bei gerader Massenzahl und Atomzahl) annehmen. Atomkerne mit der Spinquantenzahl 0 weisen keinen Drehimpuls auf und sind damit für die NMR ungeeignet. Der Magnetisierungszustand von Kernen mit einer Spinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ besitzt eine sehr kurze Lebenszeit, was die Auswertung erschwert. Daher werden in der NMR in der Regel Kerne mit der Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ verwendet. Die entsprechenden Kerne mit

der größten Bedeutung in der NMR von organischen Substanzen sind ^1H , ^{13}C und ^{15}N (Cavanagh et al. 2007).

Chemisch verschiedene Kerne weisen in dem selben äußeren Magnetfeld unterschiedliche Resonanzfrequenzen auf, die sogenannte chemische Verschiebung δ . Zusätzlich ist diese Resonanzfrequenz abhängig von der chemische Umgebung des entsprechenden Kernes. Sie wird in der NMR maßgeblich beeinflusst durch die Art und Anzahl von benachbarten Substituenten sowie den Bindungstyp zu diesen Substituenten. In der Festkörper-NMR treten aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Kerne zusätzlich unerwünschte Anisotropieeffekte, die eine Signalverbreiterung zur Folge haben.

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (3 \cos^2 \Theta - 1) \cdot \delta_{ii} \quad (2.1)$$

Die chemische Verschiebung δ ist eine relative Größe, sie wird also immer in Bezug auf eine Referenzsubstanz in ppm angegeben. Für die ^1H - und ^{13}C - NMR wird Tetramethylsilan (TMS) als Referenzsubstanz verwendet. Dieser Substanz wird sowohl in der ^1H -NMR als auch in der ^{13}C -NMR die chemische Verschiebung 0,0 ppm zugeordnet (Meusinger 2010).

Eine der am weitesten verbreiteten Techniken in der Festkörper-NMR ist die ^{13}C -CP/MAS (Cross Polarization / Magic Angle Spinning).

Die MAS bietet eine Lösung für das Problem der Verbreiterung der Signale der chemischen Verschiebung durch Anisotropieeffekte. Die Winkelabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ ist in dem Term $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ in Gleichung (2.1) enthalten.

Dabei beschreibt Θ den Winkel zwischen der Achse, um welche man die Probe beim MAS rotiert, und dem Feldvektor des von außen angelegten Magnetfeldes. Der Term $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ wird für den magischen Winkel (magic angle) von $54,7^\circ$ gleich Null, womit die chemische Verschiebung eines Kernes in einem Festkörper der desselben Kernes in einer Lösung entspricht. Die Rotationsgeschwindigkeit der Probe sollte dabei im Idealfall größer sein als die Verschiebungsanisotropie der untersuchten Kerne, bei der klassischen CP zwischen 3 und 10 kHz, je nach Magnetfeld, Kern und Umgebung (Hesse et al. 1995).

Die Kreuzpolarisation (Cross Polarization), eingeführt von Hartmann und Hahn 1962, löst das Problem der langen longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) im Festkörper. Hier findet ein Magnetisierungstransfer von den häufigen, empfindlichen Kernen ^1H auf seltene, unempfindliche Kerne wie ^{13}C statt. Dadurch verkürzen sich die Wartezeiten zwischen den Pulsen, da die langen T_1 -Relaxationszeiten der unempfindlichen Kerne nicht mehr relevant

sind. Außerdem ist prinzipiell eine Steigerung der Empfindlichkeit möglich, z.B. bei einem Magnetisierungstransfer auf ^{13}C etwa um den Faktor 4. Allerdings fällt je nach Beweglichkeit des entsprechenden Strukturelements und der Anzahl und Entfernung der umgebenden Protonen die Kreuzpolarisation unterschiedlich stark aus, was die quantitative Auswertung erschwert.

2.4.5 Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay (ELISA)

Der Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay (ELISA) ist ein immunologisches Nachweisverfahren, das auf einer enzymatischen Farbreaktion basiert. Mit Hilfe des ELISA können Proteine, Viren und andere Substanzen nachgewiesen werden, unter anderem auch niedermolekulare Verbindungen wie Hormone, Toxine und Pestizide. Das Verfahren nutzt die Eigenschaft spezifischer Antikörper, die an den nachzuweisenden Stoff (Antigen) binden. Es wird unterschieden zwischen Double-Antibody-Sandwich-ELISA und kompetitivem ELISA. Bei ersterem werden die Antigene an fixierten Antikörpern gebunden und anschließend ein markierter Antikörper an einer anderen Stelle der gebundenen Antigene platziert. Beim kompetitiven ELISA können die fixierten Antikörper mit den nachzuweisenden Antigenen oder mit einem Kompetitor-Antigen (Enzymkonjugat) belegt werden. So kommt es zu einer Konkurrenzsituation zwischen dem Analyt und dem Kompetitor um einen Bindungsplatz am Antikörper. Eine durch das Enzymkonjugat und ein zuvor farbloses Substrat katalysierte Reaktion dient als Nachweis für das Vorhandensein des Antigens und kann photometrisch ausgewertet werden. Das Signal ist somit indirekt proportional zur Konzentration des Antigens. Bei Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration des Antigens gegen die optische Dichte ergibt sich eine sigmoide Kurvenform (An und Carmichael 1994).

2.5 Aufbereitungsprozesse

2.5.1 Membranfiltration

Membranen sind Filter, die Stoffgemische trennen können. Die Trennwirkung beruht darauf, dass eine Komponente des Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden. Einsatzgebiete für Membranverfahren sind zum Beispiel die Meerwasserentsalzung, die Gewinnung von ultrareinem Wasser, die Medizin, die Abwasserreinigung, die Lebensmittel- sowie die Pharmaindustrie. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Membranverfahren.

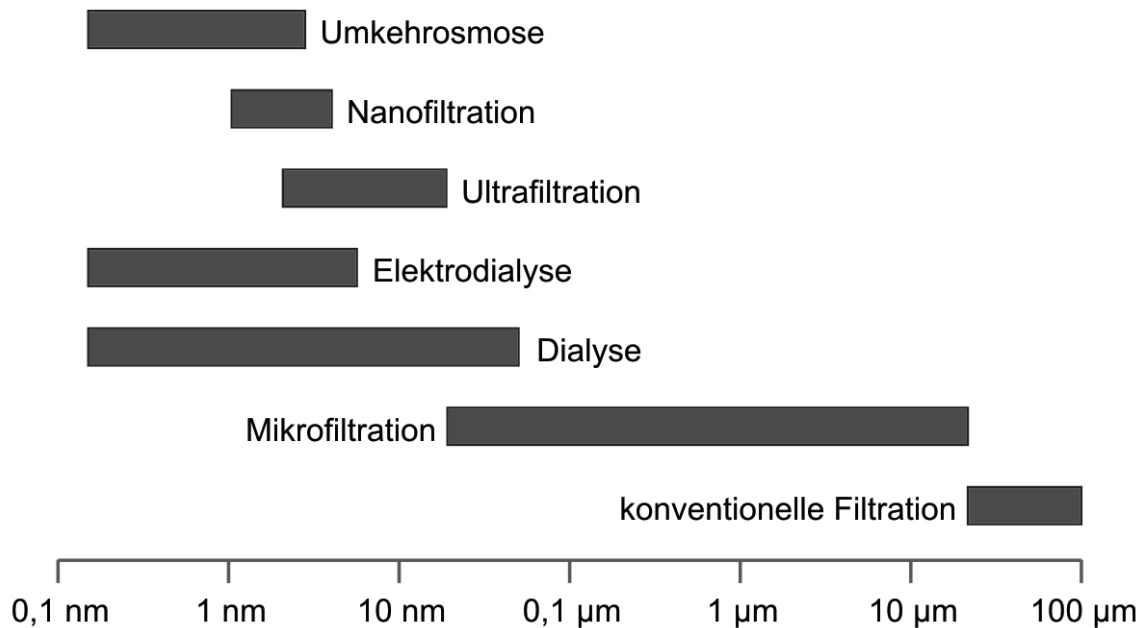


Abbildung 2.8: Trenngrenzen der verschiedenen Membranverfahren (verändert nach Mulder 2000).

Die wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren liegen in den verschiedenen Porengrößen oder Trenngrenzen und in der unterschiedlichen Membranstruktur sowie den Werkstoffen und den beteiligten Filtermaterialien. Allerdings sind die Grenzen hierbei fließend. Abbildung 2.8 zeigt die Einteilung der Trennbereiche verschiedener Membranverfahren nach Mulder 2000. Oft wird die Grenze zwischen Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) aber auch bei einer Porengröße von $0,1 \mu\text{m}$ gezogen (Gorenflo 2003). Der Arbeitsbereich liegt bei der UF zwischen 1 und 10 bar und bei der MF zwischen 0,5 und 5 bar. Im Bereich zwischen 1 und 10 nm gibt es eine Überschneidung von sogenannten dichten und porösen Membranen. Während die UF-Membranen noch zu den porösen Membranen gezählt werden, spricht man bei der Umkehrosmose von dichten Membranen. Die Nanofiltration (NF) stellt einen Übergangsbereich dar, bei dem der Stofftransport aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil zusammengesetzt ist (Schäfer et al. 2005).

Je nach Trenngrenze reicht die Anwendung der Membranverfahren von der Entfernung von suspendierten Teilchen mit einem Durchmesser von mehr als $0,2 \mu\text{m}$ über Kolloide und Viren im Bereich oberhalb von 5 nm bis hin zu gelösten organischen Molekülen und Salzen im Größenbereich von 1 nm und darunter. Die Trennleistung einer Membrananlage wird als Anlagenrückhalt R_A bezeichnet und bestimmt gemäß:

$$R_A = 1 - \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (2.2)$$

mit:

ρ_P Konzentration des Permeats

ρ_F Konzentration des Feeds

Die Fraktion einer Substanz, welche die Membrananlage permeieren kann wird als Anlagenschlupf S_A bezeichnet und berechnet gemäß:

$$S_A = \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (2.3)$$

Rückhalt und Schlupf der jeweiligen Zielkomponenten hängt dabei von deren Größe und Formfaktor, den verschiedenen Wechselwirkungen mit der Membran (z.B. Adsorption über van-der-Waals-Kräfte), der begleitenden Wassermatrix und den physikalischen Randbedingungen wie Fluss, Druck und Temperatur ab.

Der Einfluss dieser Faktoren ist je nach Größenbereich der Zielkomponente unterschiedlich gewichtet. Je kleiner diese ist, desto wichtiger werden Wechselwirkungen und operationelle Bedingungen und desto eher muss die Membranfiltration unter den Aspekten von Diffusion und Löslichkeit der Komponente in der Membran betrachtet werden. Dies ist bei der Umkehrosmose und größtenteils auch bei der NF der Fall. Bei großen zu entfernenden Stoffen bis hin zu echten Partikeln kann dagegen von einem reinen Siebmechanismus ausgegangen werden, der einzig durch die Größe der Membranporen definiert wird. Dieser Mechanismus herrscht bei der UF und der MF vor. Bei der UF zeigen außerdem elektrostatische Wechselwirkungen bereits einen starken Einfluss (Saravia 2009).

Allerdings bleibt eine Membran im Verlauf der Filtration nicht unverändert. Stoffe, welche die Membran nicht passieren, können sich auf der Membranoberfläche ablagern und eine Deckschicht bilden. Diese Deckschicht beeinflusst das Trennverhalten der Membran z. B. durch Veränderung der effektiven Porengröße oder der Ladungsverhältnisse an deren Oberfläche. Je nach Zusammensetzung und Ursprung der Deckschicht wird dabei von organischem Fouling, anorganischem Fouling (Scaling) oder Biofouling gesprochen.

Es werden zwei grundsätzliche Filtrationsverfahren unterschieden. Zum einen die statische Filtration (Dead-End-Filtration), die vom Prinzip her eine konventionelle Filtration ist. Sie kann nur diskontinuierlich und bei niedrigem Trübstoffgehalt betrieben werden. Dabei sind

nur eingeschränkte Filtrationsintervalle möglich, da die Filtration abgebrochen wird, sobald bei hohen Drücken nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge die Deckschicht durchströmt. Die Flussrichtung der Lösung ist hierbei senkrecht zur Membran. Zum anderen gibt es die dynamische Filtration (Crossflow-Filtration). Hier wird der Deckschichtaufbau während der Filtration durch eine ständige Überströmung unterdrückt. Die Flussrichtung ist parallel zur Oberfläche der Membran. Der Vorteil dieses Verfahrens ist eine kontinuierliche Betriebsweise. Nachteilig wirken sich hauptsächlich der höhere Energieverbrauch und das Problem der Konzentratentsorgung aus. Abbildung 2.9 verdeutlicht das Prinzip der Filtrationsverfahren.

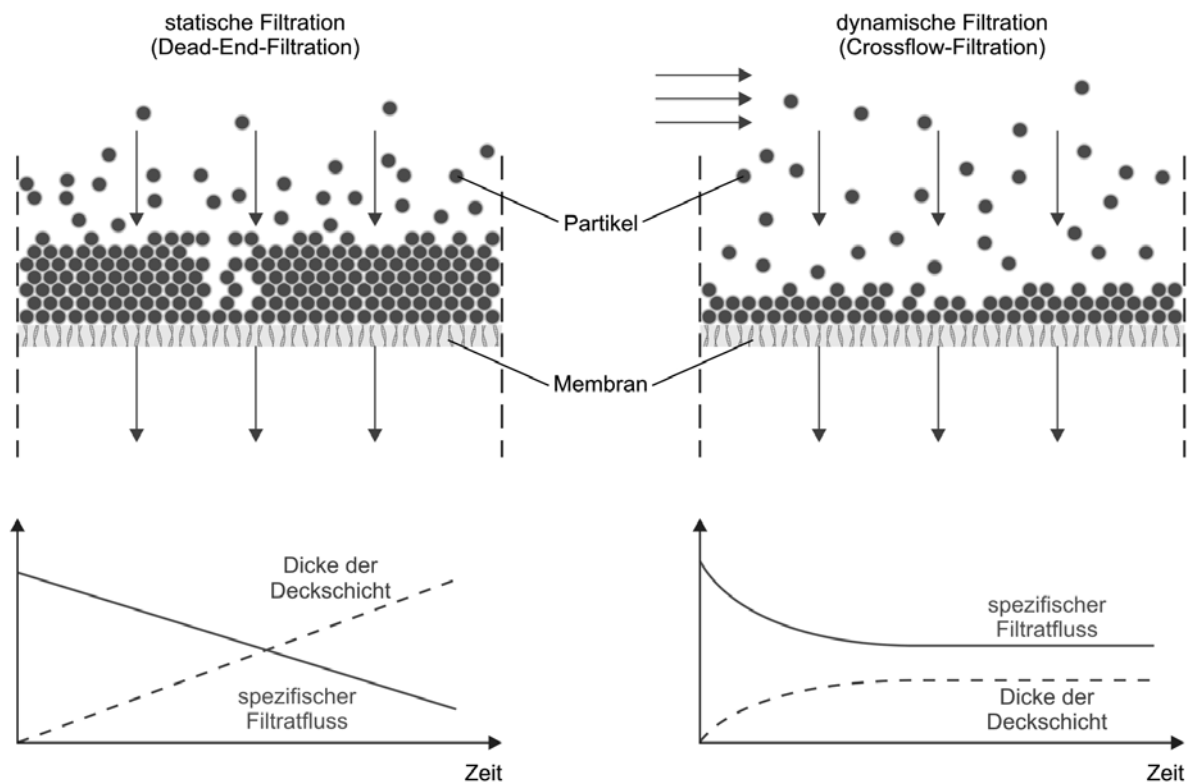


Abbildung 2.9: Prinzip der Dead-End- und der Crossflow-Filtration (verändert nach Mulder 2000).

2.5.2 Adsorption an Aktivkohle

Aktivkohle (AK) ist ein Adsorbens mit extrem großer Oberfläche, welches in der Trinkwasseraufbereitung und in der Abwasserbehandlung als Adsorptionsmittel eingesetzt wird. AK besteht überwiegend aus Kohlenstoff mit stark poröser Struktur. Ihre Struktur ähnelt der eines Schwammes mit entsprechend großer innerer Oberfläche (ca. 500 bis 2000 m² g⁻¹). Wichtige physikalische Merkmale einer AK sind ihre Porengrößenverteilung und im Falle

von pulverförmiger Aktivkohle (PAK) ihre Partikelgrößenverteilung, wodurch die Oberfläche bestimmt wird. Je nach Struktur und Größe des Adsorbats ist die Oberfläche der AK, vor allem im Poreninnenraum, jedoch nicht vollständig zugänglich. Durch diese physikalischen Merkmale und die chemische Beschaffenheit der Oberfläche werden letztendlich die Adsorptionseigenschaften bestimmt (Hung et al. 2006).

Als Ausgangssubstanz für PAK dienen pflanzliche, tierische oder petrochemische Stoffe, meist Holz, Torf, Nussschalen, Steinkohle oder Kunststoffe. Nach der Verkokung des Ausgangsmaterials folgt eine Aktivierung der PAK, entweder mittels Wasserdampf bei 850 °C bis 1100 °C oder mit Hilfe eines chemischen Oxidationsmittels (z.B. Phosphorsäure). Ausgangsmaterial und Aktivierungsmethode bestimmen maßgeblich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der PAK (Kienle und Bäder 1980).

Die Adsorption einer Substanz aus der wässrigen Phase an poröser Aktivkohle setzt sich aus drei Teilschritten zusammen, der Filmdiffusion, der Porendiffusion und der tatsächlichen Anlagerung an die Aktivkohleoberfläche. Im Fall von PAK, bei der die Oberfläche zu einem Großteil über die geringe Partikelgröße bewerkstelligt wird, kommt der Filmdiffusion eine größere Rolle zu als der Porendiffusion. Bei granulierter Aktivkohle spielt die Porendiffusion eine wesentlich größere Rolle (Hung et al. 2006).

Zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionsprozessen gibt eine Vielzahl von Modellen. Zu den am weitesten verbreiteten gehören die Langmuir-Isotherme, die BET-Isotherme und die Freundlich-Isotherme.

Die Langmuir-Isotherme basiert auf physikalischen Grundlagen unter der Annahme, dass die Oberfläche des Adsorbens nur mit einer monomolekularen Schicht belegt werden kann und alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Die Beladung strebt für hohe Konzentrationen des Adsorbats in der wässrigen Phase einer maximalen Beladung q_{max} entgegen. Die BET-Isotherme erweitert die Langmuir-Isotherme unter der Annahme einer mehrmolekularen Bedeckung bei hohen Konzentrationen des Adsorbats.

Die Freundlich-Isotherme (Gleichung (2.4)) ist ein empirisches Modell, mit dem sich eine Vielzahl an Adsorptionsprozessen beschreiben lässt.

$$q = K_F \cdot \rho^n \quad (2.4)$$

mit:

q : Beladung in mg mg^{-1} Adsorbens

K_F : Freundlich-Koeffizient

ρ : Massenkonzentration in mg L^{-1}

n : Freundlich-Exponent

Sie geht von einer Belegung der Oberfläche mit energetisch heterogenen Plätzen aus, die Adsorptionswärme fällt dabei mit steigender Bedeckung. K_F repräsentiert die Gleichgewichtskonstante des Systems und n gibt Auskunft über die Homogenität der Adsorptionswärme der Adsorptionsplätze. Hohe Freundlich-Exponenten zeigen eine heterogene Adsorptionswärme an. Ähnlich der BET-Isotherme kann durch die Freundlich-Isotherme eine vollständige Beladung des Adsorbens nicht dargestellt werden.

Über wiederholte Desorption und erneute Adsorption sind bereits adsorbierte Substanzen in der Lage, sich auf der Aktivkohleoberfläche zu bewegen. Sie springen quasi von einem Adsorptionsplatz zum nächsten. Diese Bewegung wird Oberflächendiffusion genannt (Ho et al. 2000). Bis heute gilt zur Beschreibung der Oberflächendiffusion grundsätzlich das HIO-Modell (Higashi et al. 1963), bei welchem der Oberflächendifusionskoeffizient $D_{Surface}$ beschrieben wird gemäß:

$$D_{Surface} = D_{Surface}^0 \cdot \frac{1}{1 - \theta} \quad (2.5)$$

mit

θ Bedeckung

$D_{Surface}^0$ Oberflächendifusionskoeffizient bei unbedeckter Oberfläche

Dieses Modell beinhaltet folgende Annahmen:

- Die Adsorption beschränkt sich auf eine monomolekulare Schicht.
- Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen sind vernachlässigbar klein.
- Die Feststoffoberfläche ist energetisch homogen, chemisch inert und undurchdringlich.
- Jedes Molekül belegt nur einen Adsorptionsplatz.
- Trifft ein springendes Teilchen auf einen belegten Adsorptionsplatz, wird es anisotrop gestreut und springt weiter.
- Die Sprungzeit eines Teilchens ist vernachlässigbar klein gegenüber seiner Verweilzeit auf einem Adsorptionsplatz.

Yang et al. 1973 modifizierten das HIO-Modell unter Berücksichtigung der Sprungzeit eines Teilchens und Chen und Yang führten ein Modell ein, bei welchem der Sprung zwischen zwei Adsorptionsplätzen über einen aktivierten Übergangszustand stattfindet (Chen und Yang 1991) und berücksichtigten die Mehrschichtadsorption (Chen und Yang 1993). Die Modelle lassen sich bei entsprechender Vereinfachung der Annahmen wieder auf das HIO-Modell zurückführen. Hohe Bedeckungen der Festkörperoberfläche stellen allerdings eine Limitierung aller beschriebenen Modelle dar, da der Oberflächendiffusionskoeffizient in diesen Fällen gegen unendlich strebt.

$D_{Surface}^0$ hängt ab von der Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat. Die Anlagerung der Substanz an die Aktivkohleoberfläche kann chemisch oder physikalisch erfolgen. Bei der chemischen Adsorption wird die Anlagerung über kovalente Bindungen bewerkstelligt und ist oftmals irreversibel. Die physikalische Adsorption, die hauptsächlich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, ist ein reversibler Vorgang und die Beladung der Aktivkohle wird durch ein dynamisches Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption bestimmt. Dieser Adsorptionsmechanismus ist wesentlich schwächer als der bei der chemischen Adsorption.

Die molekulare Struktur des Adsorbats ist von entscheidender Bedeutung für seine Affinität gegenüber Aktivkohle. Verzweigte Moleküle sind in der Regel besser adsorbierbar als langkettige. Große Moleküle sind, sofern deren Porendiffusion nicht sterisch behindert wird, besser adsorbierbar als kleine. Moleküle mit einer niedrigen Polarität weisen eine höhere Affinität auf als solche mit einer hohen Polarität und einer daraus folgenden hohen Löslichkeit in Wasser. Ionisierte Substanzen adsorbieren generell sehr schlecht an Aktivkohle. Somit kann durch Änderung des pH-Wertes die Adsorption eines Moleküls mit ionisierbaren funktionellen Gruppen maßgeblich beeinflusst werden (Hung et al. 2006).

Aktivkohle wird jedoch nicht nur als Adsorbens eingesetzt, sondern aufgrund seiner großen Oberfläche auch als Trägermaterial für Katalysatoren jeglicher Art. In den letzten 7 Jahren wurde zudem festgestellt, dass die Aktivkohle selber eine signifikante langzeitliche katalytische Aktivität, beispielsweise in der Oxidation von Phenol, aufweist. Allerdings sind die Mechanismen dieser katalytischen Wirkung bislang ungeklärt (Zou et al. 2007).

2.5.3 Heterogene Photokatalyse

Charakteristisch für eine heterogen photokatalysierte Reaktion ist, dass sie an einer Phasengrenzfläche stattfindet. Als Katalysator dient in der Regel ein als Feststoff vorliegender Halbleiter, dessen Oberfläche mit einer fluiden Phase in Kontakt steht.

Die photokatalytische Aktivität von Halbleitern lässt sich folgendermaßen erklären: Durch Austauschwechselwirkung eines Atoms mit n anderen Atomen in einem Kristallgitter werden die Energieniveaus der einzelnen Atome in n Unterniveaus aufgespaltet. Dies folgt zwingend aus dem Pauli-Prinzip, welches besagt, dass sich alle Energieniveaus nicht nur innerhalb einzelner Atome, sondern im gesamten Kristallgitter unterscheiden müssen. Dadurch entstehen quasikontinuierliche Energiebänder. Den Elektronen ist es nicht möglich, zwischen diesen Energiebändern gelegene Energiewerte anzunehmen. Das höchste vollbesetzte Energieband wird „Valenzband“, das folgende, nicht oder nur teilweise gefüllte „Leitungsband“ genannt. Energiewerte zwischen diesen Bändern werden als Energie- oder Bandlücke bezeichnet. Elektronen im Valenzband sind nicht frei beweglich, da jede Beschleunigung in einem elektrischen Feld ein erhöhtes Energieniveau zur Folge hätte, aber alle Energieniveaus des Valenzbandes bereits besetzt sind. Bei Metallen überlappen sich Valenz- und Leitungsband oder das Leitungsband ist nicht voll besetzt, wodurch die Elektronen frei beweglich sind. Halbleiter sind charakterisiert durch das Auftreten einer genügend schmalen Bandlücke (Stroppe 1988).

Durch Zuführen eines ausreichenden Energiebetrages E können Elektronen diese Bandlücke überwinden, z.B. in Form von Licht:

$$E = h \cdot f \quad (2.6)$$

mit:

h Planck'sches Wirkungsquantum ($6,62606896 \times 10^{-34}$ J s)

f Frequenz in s^{-1}

oder in Form von Wärme:

$$E = k_B \cdot T \quad (2.7)$$

mit:

k_B Boltzmann-Konstante ($1,3806504 \times 10^{-23}$ J K⁻¹)

T absolute Temperatur in K

Dadurch entsteht im Valenzband ein Loch mit positiver Ladung, welches auch als Defektelektron bezeichnet wird. Zusammen mit dem transferierten Elektron bildet es ein Ladungsträgerpaar (h^+ und e^-).

Die Erzeugung dieser Ladungsträger erfolgt innerhalb von 10^{-12} bis 10^{-10} s und kann mittels Flash-Photolyse festgestellt werden (Bahnmann et al. 1984). Sowohl Loch als auch Elektron sind im Halbleiter frei beweglich.

Dieser Zustand besitzt aufgrund der Rekombination von Elektronen und Löchern nur eine sehr kurze Lebenszeit in der Größenordnung von 10^{-15} s. Die Rekombination kann an der Oberfläche oder im Inneren des Halbleiterteilchens geschehen. Dabei wird Energie in Form von Wärme frei. Sie wird verlangsamt, indem zum Beispiel durch Fehlstellen im Gitter die Ladungsträger räumlich fixiert werden.

An der Oberfläche befindlich kann ein photogeneriertes Elektron einen adsorbierten Elektronenakzeptor A_e reduzieren:



Ein photogeneriertes Loch kann an der Oberfläche einen adsorbierten Elektronendonator D_e oxidieren:



In Abbildung 2.10 sind die hauptsächlich stattfindenden Prozesse in einem Halbleiterteilchen nach elektronischer Anregung dargestellt. (a) stellt die Rekombination an der Oberfläche, (b) die Rekombination innerhalb des Teilchens dar.

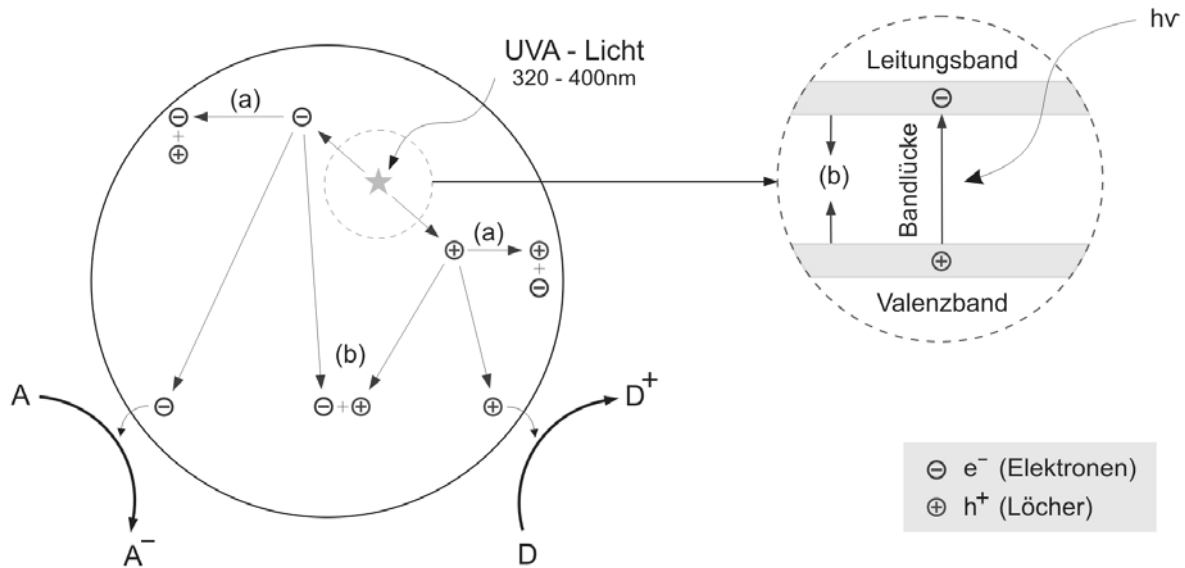


Abbildung 2.10: Mechanismus der Photokatalyse (verändert nach Hoffmann et al. 1995).

Durch die Anwesenheit von sogenannten „Scavengern“ kann ein Teil der Ladungsträger gebunden und somit die Lebenszeit des Ladungsträgerpaares verlängert werden. Als Scavenger für freie Elektronen, das heißt als Elektronenakzeptor dient häufig molekular gelöster Sauerstoff. Er reagiert mit einem an der Oberfläche befindlichen Elektron zum Superoxidationradikal:



Die photokatalytische Oxidation von organischen Verbindungen in wässrigem Medium kann auf zwei Arten geschehen.

Die Verbindungen adsorbieren an der Oberfläche des Halbleiterteilchens. Dort werden sie von ebenfalls an der Oberfläche befindlichen Löchern direkt oxidiert (Legrini et al. 1993):



Außerdem können an der Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle oder Hydroxidionen mit ihnen zu OH-Radikalen reagieren:



Dies ist allerdings nur möglich, wenn das Redoxpotential des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ ($E^0 = 2,47 \text{ eV}$) innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegt (Hoffmann et al. 1995, Lackhoff 2002). OH-Radikale sind somit ein starkes Oxidationsmittel, das eine Vielzahl von Verbindungen unspezifisch angreift. Zur Oxidation gesättigter, organischer Verbindungen abstrahieren sie ein Wasserstoffatom:

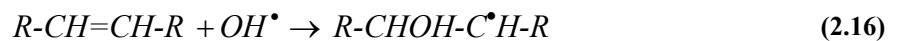


Das entstehende organische Radikal reagiert mit Sauerstoff zum Peroxylradikal:



und wird schließlich über weitere radikalische Angriffe mineralisiert (Ayala 2002).

OH-Radikale sind auch in der Lage, Doppelbindungen ungesättigter Verbindungen anzugreifen und diese somit ebenfalls abzubauen:



2.5.3.1 Titandioxid

Die photokatalytischen Eigenschaften von Photokatalysatoren sind eng mit ihrer Darstellung verbunden. Insbesondere die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Phasenzusammensetzung beeinflussen die photokatalytische Aktivität der erzeugten Katalysatoren und sind deshalb besonders zu berücksichtigen (Klare 1999). Im Vergleich zu anderen Photohalbleitern wie Cadmiumsulfid (CdS) besitzt TiO_2 eine deutlich größere Bandlücke, wobei die beiden Modifikationen Anatas und Rutil untereinander leichte Unterschiede aufweisen (Abbildung 2.11).

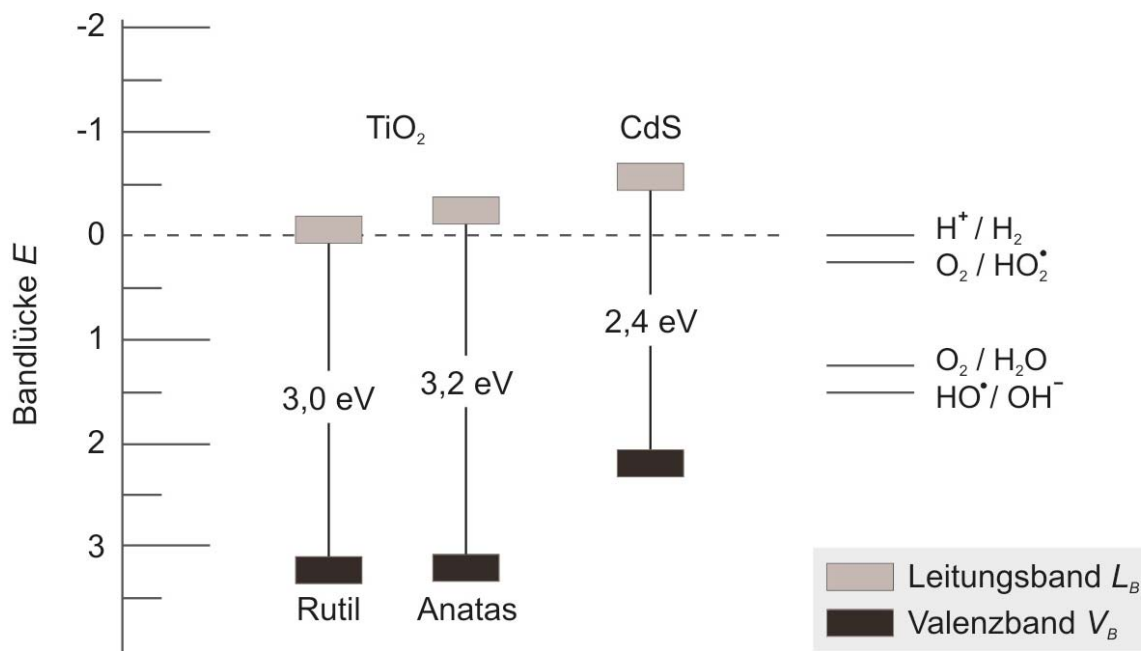


Abbildung 2.11: Bandlücke der TiO₂-Modifikationen bei pH = 0 (verändert nach Mills und Le Hunt 1997).

Für die Überwindung der Bandlücke müssen daher energiereiche Photonen aus dem UV-Bereich aufgebracht werden. Es sind Wellenlängen von $\lambda \leq 388$ nm für Rutil und $\lambda \leq 413$ nm für Anatase notwendig (Kopf 1999). Als Folge davon ist das Oxidationspotential der Löcher groß genug, um Wassermoleküle oder OH⁻-Ionen zu OH-Radikalen zu oxidieren. Somit läuft die Oxidation organischer Verbindungen mit TiO₂ hauptsächlich über diesen Mechanismus ab, da Wassermoleküle oder OH⁻-Ionen in großer Zahl am TiO₂-Partikel adsorbiert vorliegen. Die OH-Radikale sind in der Lage eine Vielzahl organischer Substanzen, unabhängig von ihrer molekularen Struktur oder der Anwesenheit von anderen organischen oder anorganischen Wasserinhaltsstoffen, zu oxidieren (Kim und Lee 2004, Doll und Frimmel 2005a, Doll und Frimmel 2005b, Töpfer et al. 2006, Ziegmann et al. 2006).

Der experimentelle Beweis für das Vorliegen von OH-Radikalen kann zum Beispiel durch den Einsatz eines Radikalfängers wie 5,5'-Dimethyl-1-Pyrrolin-N-Oxid (DMPO) erbracht werden. Dabei wird das stabile Produkt DMPO-OH^{*} gebildet, das mittels Elektronenspinresonanz bestimmt werden kann (Jäger und Bard 1979).

Bei der photokatalytischen Oxidation mit Sonnenlicht als Energiequelle hat die große Bandlücke von TiO₂ aber auch zur Folge, dass mit ca. 2% nur ein geringer Anteil der eingestrahlenen Photonen genutzt wird.

Um die Effizienz des Verfahrens zu erhöhen, werden verschiedene Strategien verfolgt. Durch Erhöhung der Ladungsträgertransferrate oder durch Verminderung der Rekombinationsrate der generierten e^-/h^+ -Paare kann die Abbaueffizienz des TiO_2/UV -Verfahrens gesteigert werden. Um dies zu erreichen, kann der Photokatalysator auf verschiedene Weisen modifiziert werden. Die Möglichkeiten reichen dabei von Farbbeschichtung (Sensitizing) des Halbleitermaterials, Kopplung mit anderen Halbleitern, Verkleinerung der Halbleiterpartikel (Q-Sizing) bis zum Beschichten mit Metallen (z.B. Photoplatinizing) und Dotieren (Doping) des Halbleitermaterials (Klare 1999).

So wird durch Dotierung mit Eisen das Absorptionsspektrum in den sichtbaren Bereich des Lichts verschoben und dadurch ein größerer Anteil des Sonnenlichts nutzbar gemacht (Bahnmann 1999). Durch Aufbringung von Metallen aus der Platingruppe als Elektronenfallen und Metalloxiden aus der Platingruppe wie RuO_2 als Haftstelle für Löcher kann die Rekombination verlangsamt werden (z.B. Pichat et al. 1984, Serpone et al. 1994, Wang et al. 2003, Nahar et al. 2006, Ma et al. 2008). Zusätzlich können die katalytischen Eigenschaften der verwendeten Materialien an sich genutzt werden. Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität von Platin ist TiO_2/Pt das meistuntersuchte kombinierte System (Mills und Le Hunt 1997).

2.5.3.2 Hybridprozess

Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Effizienz des photokatalytischen Oxidation liegt in der Modifikation der schlechten Adsorptionseigenschaften vieler Zielsubstanzen an TiO_2 . Für einen effizienten Abbau muss sich der Kontaminant aufgrund der kurzen Lebensdauer der photogenerierten Radikale von weniger als $10 \mu s$ (Hoigné 1997) sehr nahe an der Oberfläche befinden oder ihr direkt anhaften. Eine Möglichkeit liegt in der Kombination von TiO_2 mit einem stärkeren Adsorbens wie AK. Das Adsorbens kann die Kontaminanten auf seiner Oberfläche anreichern und durch Oberflächendiffusion in Richtung der TiO_2 -Oberfläche transportieren. Ein Schema der Vorgänge ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

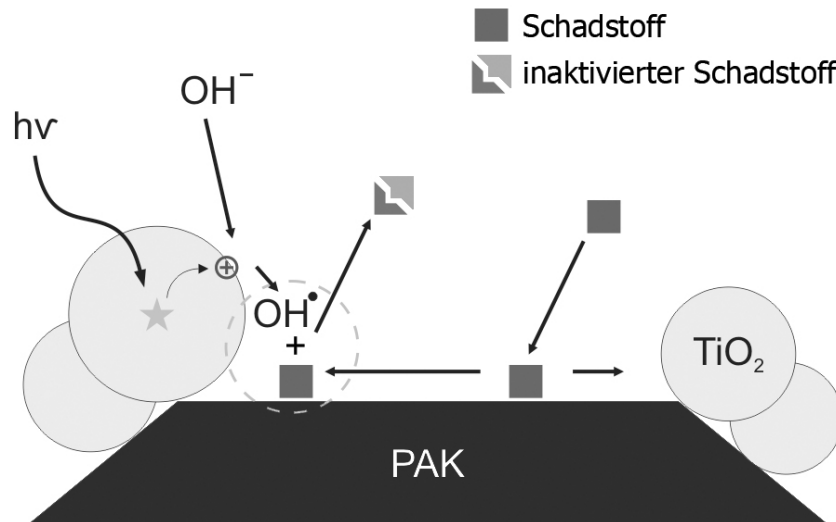


Abbildung 2.12: Schema der Transport- und Reaktionsmechanismen beim Hybridprozess TiO₂/PAK.

Ihren Ursprung hat die Kombination von TiO₂ und AK vor fast 20 Jahren (Menicagli et al. 1991). Allerdings war hierbei das Ziel der Kombination die Regenerierung von Aktivkohle und nicht die Erzeugung eines synergistischen photokatalytischen Effektes.

Bei der Kombination von TiO₂ und PAK zur Steigerung der photokatalytischen Effizienz handelt es sich um einen innovativen Prozess, dessen Mechanismen bislang noch nicht geklärt sind. In den letzten 10 Jahren wurden vermehrt Untersuchungen zum Verhalten von TiO₂, immobilisiert auf Aktivkohlefasern oder auf granulierter Aktivkohle, durchgeführt (Lu et al. 1999, Li et al. 2001, Kim und Lee 2004, Fu et al. 2004, Inagaki et al. 2005, Yu et al. 2005, Yuan et al. 2005, Zhang et al. 2005). Auch die Kombination von suspendiertem TiO₂ mit PAK wurde untersucht und es konnte ein synergistischer Effekt beobachtet werden. Die Untersuchungen wurden jedoch nur für den Abbau von Modellsubstanzen wie Phenol (Matos et al. 1998, Herrmann et al. 1999, Matos et al. 2007) und 2-Naphthol (Qourzal et al. 2004) vorgenommen.

Daher gilt es, das Auftreten möglicher synergistischer Effekte gegenüber aufbereitungstechnisch relevanten Verbindungen zu bewerten. Dabei müssen verschiedene strukturelle Merkmale und daraus folgend verschiedene physiko-chemische Eigenschaften wie die Adsorptionsfähigkeit an Aktivkohle berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Evaluierung des Prozesses daher zunächst an verschiedenen PhACs durchgeführt, da MCs zwar in sehr vielen Varianten vorkommen, sich strukturell jedoch sehr ähnlich sind. Auf die Relevanz der PhACs im Bereich der Wasseraufbereitung wurde bereits in Abschnitt 2.3 hingewiesen.

2.5.4 Chlorung

Chlor ist ein starkes Oxidationsmittel, welches zur Desinfektion im Bereich der Trinkwasser- und Schwimmbeckenwasseraufbereitung eingesetzt wird. Bei Kontakt mit Wasser disproportioniert Chlor in einer Hydrolysereaktion zu HCl und HOCl. Die hypochlorige Säure ist eine schwache Säure mit einem pK_S -Wert von 7,5. Je nach pH-Wert liegen also sowohl HOCl, als auch die dissoziierte Form OCI^- (Hypochlorit) im Wasser vor. HOCl weist jedoch eine bis zu 20 mal höhere desinfizierende Wirkung auf als OCI^- , da es keine Ladung trägt und die Zellmembranen von Mikroorganismen leichter durchdringen kann.

Die Anwendung und die Handhabung sind in DIN EN 937 geregelt, die Erfassung der Chlorkonzentration ist in DIN EN ISO 7393 festgelegt. In einer vom Umweltbundesamt verfassten Liste gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung 2001 ist ein Restchlorgehalt zwischen $0,1 - 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ nach der Aufbereitung festgelegt, falls ansonsten die mikrobiologischen Anforderungen gemäß § 5 der Trinkwasserverordnung 2001 aufgrund von Wiederverkeimung in den Rohrleitungen nicht zu gewährleisten sind. Die zulässige maximale Zugabe bei der Dosierung während der Aufbereitung beträgt $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ freies Chlor. Grund für diese Begrenzung ist die Unterdrückung von Desinfektionsnebenprodukten wie Trihalogenmethanen (THM) und AOX. Aus diesem Grund ist Chlor nicht als Oxidations- sondern nur als Desinfektionsmittel zugelassen. Allerdings lassen sich Oxidationsreaktionen im Rahmen der Desinfektion nicht vermeiden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

Als Grundlage für die Ansätze der Versuchslösungen und Verdünnungen diente demineralisiertes (demin.) Wasser. Es wurde mittels Ionenaustausch und Umkehrosmose aus Karlsruher Trinkwasser (Stadtwerke Karlsruhe 2008) gewonnen. Bei Bedarf wurde demin. Wasser weiter aufbereitet zu Reinstwasser mit einem System von Millipore. Das Reinstwasser hatte einen spezifischen elektrischen Widerstand von 18,2 M Ω m bei 25°C und einen DOC-Gehalt niedriger 5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.1 Mikrocytine

Zur Herstellung der Standards für die chromatographischen Messungen und für die Versuchsreihen zum Adsorptionsverhalten und zum Rückhaltevermögen verschiedener Membranen wurden MC-LR und MC-RR von Alexis Corporation, Schweiz, mit einem Reinheitsgrad > 96% verwendet. [D-Asp³, Dhb⁷] MC-RR wurde von Cyano Biotech GmbH bereitgestellt.

3.1.2 Pharmazeutisch aktive Substanzen

CFA (97%) und CBZ (99%) wurden von Aldrich bezogen. IOM wurde freundlicherweise von Byk Gulden bereitgestellt.

3.1.3 Titandioxid (TiO₂)

Als Photokatalysator wurde P25 von Degussa eingesetzt. Es besteht zu 20% aus Rutil und zu 80% aus Anatas. Seine spezifische Oberfläche gemäß BET-Messungen beträgt 50 m² g⁻¹ und der Durchmesser der Primärpartikel liegt zwischen 20 und 30 nm (Degussa 1984). In wässriger Suspension bilden sich Agglomerate, die je nach pH-Wert und Ionenstärke der Suspension einen Durchmesser von 300 nm und mehr aufweisen. Für den isoelektrischen Punkt (IEP) von P25 finden sich Angaben zwischen 5,6 und 6,6. Nach eigenen Messungen an einem Malvern Zetasizer wurde ein IEP von 5,7 bestimmt. In jedem Fall besitzt P25 bei neutralem pH-Wert eine negativ geladene Oberfläche. In sämtlichen Experimenten wurde P25 verwendet ohne vorherige Aufbereitungs- oder Reinigungsschritte.

3.1.4 Pulveraktivkohle (PAK)

Die PAKs Norit CA1 und Norit SA UF wurden als Adsorbens verwendet. Norit SA UF ist eine PAK vom H-Typ. Norit CA1 ist eine PAK vom L-Typ, die eigentlich nicht zur Wasseraufbereitung eingesetzt wird, da sie mit Phosphorsäure aktiviert wird und beim ersten Kontakt mit Wasser diese Säure zum Teil wieder freigesetzt wird.

Die Unterschiede zwischen H-Typ und L-Typ liegen hauptsächlich in der herstellungsbedingten verschiedenen Lage des IEP und der verschiedenen Hydrophobizität. PAK vom H-Typ ist eher hydrophob und weist einen hohen IEP auf, was in einer positiv geladenen Oberfläche bei neutralem pH-Wert resultiert. Bei PAK vom L-Typ ist das Gegenteil der Fall (Matos et al. 2001). Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die PAKs wurden ebenfalls verwendet ohne vorherige Aufbereitungs- oder Reinigungsschritte.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der Aktivkohlen Norit CA1 und Norit SA UF.

Aktivkohlenart		Norit CA1	Norit SA UF
Scheinbare Dichte	in kg m ⁻³	370	160
d ₅₀	in µm	30	10
BET	in m ² g ⁻¹	1400	1112
Feuchte	in Masse -%	11	5
Methylen Blau Adsorption	in g/100g	29	24
Iodzahl	-	-	min. 1000
Aschegehalt	in Masse -%	2	10
pH-Wert		sauer	alkalisch
Molassezahl	-	180	-
Herstellung	-	Chem. Aktivierung mit Phosphorsäure	Dampfaktivierung

3.2 Kultivierung der Cyanobakterien

Die verwendeten Cyanobakterienstämme wurden in Erlenmeyerkolben mit einem Fassungsvermögen von 250 mL und einer Füllmenge von 20% (50 mL) bei einer konstanten Temperatur $\vartheta = 21 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ kultiviert. Als Nährmedium wurde Zehnder's Medium (Staub 1961, Zusammensetzung siehe Anhang) verwendet. Die Kulturen wurden jeweils $2 \times$ täglich für 5 min mit 50 U min^{-1} auf einer Schüttelplatte IKA KS 501 mit einem Schüttelhub von 30 mm geschüttelt um Agglomerationen der Zellen zu vermeiden. Als Lichtquelle wurden zwei Phillips TL D 15W/84 Leuchtstoffröhren in einer Höhe von 0,4 – 0,6 m (je nach

erforderlicher Photonenstromdichte) über der zu bestrahlenden Fläche von ca. $0,2 \text{ m}^2$ verwendet. Die Kulturen wurden zur Simulation des Tag/Nacht-Zyklus für einen Zeitraum von 12 h d^{-1} bestrahlt.

Die eingestrahlte Photonenstromdichte wurde mit einem Radiometer quantifiziert und betrug für *M. aeruginosa* ungefähr $3,5 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für *P. rubescens* ungefähr $1,5 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ im Bereich des sichtbaren Lichtes.

3.3 Probengewässer

3.3.1 Rinderfeldsee

Der Rinderfeldsee liegt bei Rinderfeld im Main-Tauber-Kreis. Es handelt sich um ein kleines Badegewässer mit maximal 2,5 m Tiefe, 75 m Breite und 200 m Länge (Abbildung 4.3). Ende Juni 2006 trat eine massive Blüte von *M. aeruginosa* auf. Zur Zeit der Probenahme am 10. Juli 2006 war der See bereits seit 2 Wochen für den Badebetrieb gesperrt.

Es wurden 150 L Probe von der Oberfläche am nordwestlichen Ufer entnommen. Aufgrund der Windströmung gab es in diesem Bereich die höchste Konzentration von Cyanobakterienzellen.

Vor Ort wurden O_2 -Konzentration, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur gemessen. Für den Rücktransport und die weitere Dauer der Experimente wurden die Proben kühl und dunkel gelagert.

Aufgrund einer mehrwöchigen Wetterphase mit hohen Temperaturen über $30 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug die Temperatur des Sees zur Zeit der Probenahme $26,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Bedingt durch die hohe Zelldichte an Cyanobakterien und die daraus resultierende hohe Photosyntheseaktivität war das Gewässer hochgradig mit Sauerstoff übersättigt. Die Konzentration betrug $\rho(\text{O}_2) = 87 \text{ mg L}^{-1}$. Der vor Ort gemessene pH-Wert betrug 9,68 und die el. Leitfähigkeit belief sich auf $\kappa = 303 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$.

Die Probe wurde bezüglich ihrer mikrobiologischen Zusammensetzung analysiert (Limnologiebüro Höhn). *M. aeruginosa* war die dominierende Spezies mit einer Zellzahl von ca. $6,16 \times 10^8 \text{ Zellen L}^{-1}$, was einem Biovolumen von $33,7 \text{ mm}^3 \text{ L}^{-1}$ und einer relativen Biomasse von 93,5% entspricht. Die Konzentration an Chlorophyll *a* betrug $\rho(\text{Chl } a) = 60 \text{ mg L}^{-1}$.

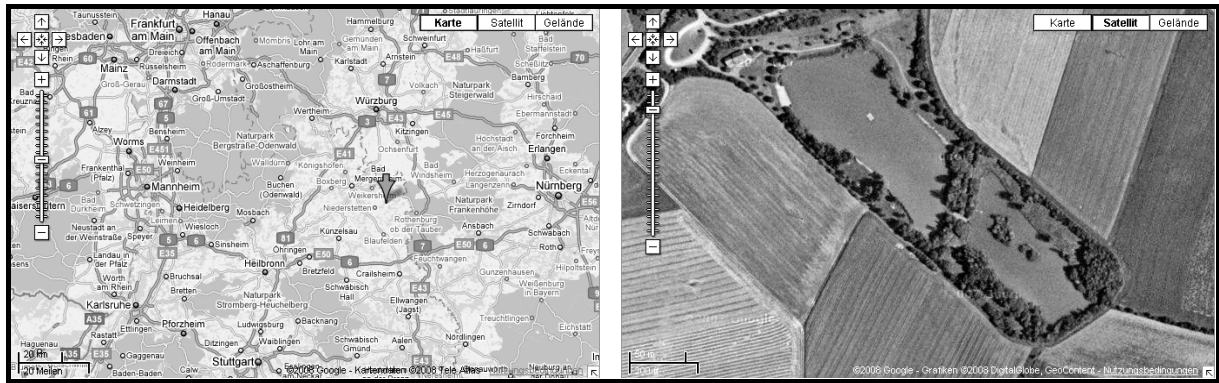


Abbildung 3.1: Rinderfeldsee (www.maps.google.de, siehe Pfeil).

Für Filtrationsexperimente in Rührzellen (siehe Kapitel 3.5.2.3) wurden die Wasserproben vom Rinderfeldsee wie in Tabelle 3.2 beschrieben modifiziert.

Tabelle 3.2: Modifikation der Proben einer Blüte aus *M. aeruginosa* vom Rinderfeldsee.

R_{mix}	20 L Originalprobe ohne jegliche Vorbehandlung. Nach der Probenahme wurde keine Lyse der Zellen induziert.
$R_{\text{mix HH}}$	20 L Probe nach Zellaufschluss mittels eines Hochdruckhomogenisators (HH) (Emulsiflex® C3, Avestin) bei 1000 bar.
$R_{\text{mix UV}}$	20 L Probe nach 7-tägiger Sonnenbestrahlung in gasdichten Behältern aus Polyethylen.

3.4 Analytik

3.4.1 Grundparameter

Die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur wurden mit Messgeräten der Firma WTW mit Temperaturkompensation und den entsprechenden Elektroden aufgenommen. Die pH-Elektroden wurden in regelmäßigen Abständen kalibriert.

3.4.2 Summenparameter

3.4.2.1 Organischer Kohlenstoff

Die Bestimmung des TOC und des DOC erfolgte an einem Sievers 820 Portable TOC Analyzer mit einem 820 Automatic Sampler. Das erforderliche Probenvolumen betrug 20 mL. Zur Entfernung des Carbonats nach Ansäuerung mit Phosphorsäure diente ein Sievers Inorganic Carbon Remover. Zur Oxidation wurden Ammoniumpersulfat und UV-Licht mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 186 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 254 \text{ nm}$ benutzt. Die Zugaben erfolgten intern. Durch die Bestrahlung wurden OH-Radikale gebildet, die das tatsächliche Oxidationsmittel darstellten. Das gebildete CO_2 wurde über elektrische Leitfähigkeit quantifiziert. Um die Hintergrundleitfähigkeit zu unterdrücken, musste die Probe vorher eine Membran passieren, die permeabel für Gase, jedoch nicht für Ionen war.

3.4.2.2 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene

Zur Bestimmung des AOX wurde ein ECS 1200 der Firma Euroglas Analytic Instruments verwendet. Die Proben wurden mit demin. Wasser verdünnt, um im Messbereich zwischen 50 und $150 \mu\text{g L}^{-1}$ AOX zu liegen. In einem 500 mL Erlenmeyerkolben erfolgte die Zugabe von 50 mg Aktivkohle zu 100 mL der verdünnten Proben. Weiterhin wurden 5 Tropfen 65%-iger Salpetersäure beigelegt, da bei niedrigen pH-Werten eine vollständigere Adsorption erzielt wird. Außerdem erfolgte die Zugabe von 5 mL einer Nitrat-Stammlösung (17 g NaNO_3 und 1,4 mL HNO_3 65% pro Liter H_2O). Dadurch konnte adsorbiertes anorganisches Chlorid, welches das Messergebnis verfälscht, von der Oberfläche der Aktivkohle entfernt werden. Die Kolben wurden über Nacht auf einem Schüttler vom Modell Kühner der Firma B. Braun Melsungen bewegt, um eine vollständige Adsorption der halogenierten organischen Verbindungen zu gewährleisten. Unmittelbar vor der Messung wurde die beladene Aktivkohle mit einer EFU 1000 Filtrationsapparatur von der Firma Euroglas abgetrennt. Als Waschlösung für die Kolben wurde 20-fach verdünnte Nitrat-Stammlösung verwendet. Die Suspension wurde mit 3 bar Stickstoff-Überdruck filtriert. Das zur Abtrennung der

Aktivkohle verwendete Schiffchen mit Keramikfilter wurde über einen Schieber in den Ofen eingeführt. Die Verbrennung fand bei einer Ofentemperatur von 1000 °C und einem Sauerstoffstrom von 40 mL min⁻¹ statt. Die coulometrische Titration der gebildeten Halogenide erfolgte in 35 mL 75%-iger Essigsäure als Elektrolyt. Als Referenz diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Als Anode sowie als Indikatorelektrode wurden Ag-Elektroden verwendet. Die Kathode war eine Pt-Elektrode. Die Elektrolytlösung wurde kontinuierlich gerührt.

3.4.3 Trübung

Zur Ermittlung der Trübung wurde ein Turbidimeter Ratio/XR der Firma Hach eingesetzt. Das Gerät arbeitete nach dem Prinzip der Streulichtmessung mit 90° Seitwärtsstreuung (Nephelometrie). Bei dieser Methode werden die Partikel eher gemäß ihrer Anzahl, d.h. kleinere Partikel ($d < 0,3 \mu\text{m}$) überproportional gewichtet. Im Gegensatz dazu werden bei der 12° Vorwärtsstreuung Partikel eher gemäß ihrem Volumen abgebildet, d.h. Partikel mit $d > 0,3 \mu\text{m}$ werden stärker gewichtet.

3.4.4 Größenausschlusschromatographie

Die SEC-Chromatogramme wurden an einem von Huber entwickelten LC-UV/OCD-System (Liquid Chromatography-Ultraviolet Absorbance/Organic Carbon Detection) aufgenommen (Huber und Frimmel 1991). Am selben System wurde auch eine Bestimmung des DOC der Proben ohne chromatographische Auftrennung im Bypass-Modus durchgeführt.

Die Oxidation der gelösten organischen Substanzen fand bei diesem System durch UV-Strahlung im sogenannten Dünnfilmreaktor statt. Dieser besteht aus einem rotierenden inneren Zylinder aus Quarzglas, der eine Quecksilberniederdrucklampe enthält, und einem äußeren, die Reaktorwand bildenden Glaszylinder. Die wässrige Probe befindet sich zwischen beiden Zylindern. Unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft bildet die Probe einen dünnen Film auf der Innenseite des äußeren Zylinders. Das Dünnfilmverfahren gewährleistet eine hohe Oxidationsausbeute. Das gebildete CO₂ wurde mittels nichtdispersiver Infrarotabsorption erfasst. Das in der Probe enthaltene Hydrogencarbonat wurde durch Ansäuern der Probe in Kohlendioxid überführt und räumlich getrennt vom CO₂ organischen Ursprungs quantifiziert. Für die chromatographische Auftrennung wurde eine Fractogel[®] TSK HW 50S Säule (250 × 20 mm) bei einem Injektionsvolumen von 2 mL verwendet. Dem wässrigen Eluent wurden zur Pufferung 1,5 g L⁻¹ Na₂HPO₄ × 2 H₂O + 2,5 g L⁻¹ KH₂PO₄ zugefügt. Die Flussrate

betrug 1 mL min^{-1} . Ausschluss- und Permeationsvolumen wurden bestimmt zu $V_0 = 28,7 \text{ mL}$ bzw. $V_p = 54,1 \text{ mL}$.

3.4.5 Fluoreszenzspektroskopie

Zur Ermittlung der Zelldichte der Cyanobakterienkulturen mittels Anregungsspektrum (ExScan) und zur Aufnahme der Anregungs-Emissions-Matrizes (Excitation-Emission-Matrices, EEMs) und Synchronscans (SyncScans) wurde ein Edinburgh Instruments Fluoreszenzspektrometer F900 im Steady State Modus mit L-Geometrie verwendet. Das System enthielt eine Xenon Lampe als Lichtquelle, Anregungs- und Emissionsgitter, eine Haltevorrichtung für Quarzglasküvetten ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) und eine rotempfindliche Photomultiplieröhre als Detektor. ExScans wurden aufgenommen bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 650 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 1 nm und konstanter Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{em}} = 685 \text{ nm}$. EEMs wurden aufgenommen mit $\lambda_{\text{ex}} = 235 - 700 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 5 nm und $\lambda_{\text{em}} = 250 - 750 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 1 nm . Für die SyncScans wurden Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{ex}} = 200 - 700 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 5 nm verwendet. Zwischen λ_{ex} und λ_{em} wurde ein konstanter Abstand von $\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$ ausgewählt.

Die wellenlängenabhängige Intensität der Lichtquelle und wellenlängenabhängige Sensitivität des Detektors wurden korrigiert. Die Fluoreszenzanalysen wurden nicht korrigiert bezüglich eines möglichen „Inner-filter“-Effektes. Die Spaltbreiten für Anregung und Emission waren für alle Messungen konstant.

3.4.6 Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der ^{13}C NMR Spektren wurde ein Bruker Avance 400 Spektrometer bei einer ^{13}C Resonanzfrequenz von 100 MHz verwendet. MAS wurde bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz (bei einem Magnetfeld von $9,4 \text{ T}$) durchgeführt. Die chemische Verschiebung bezüglich ^{13}C wurde extern kalibriert mit der Carboxyl Resonanz von Glycin ($176,03 \text{ ppm}$) in Bezug auf die Tetramethylsilan-Skala (TMS). Die Gesamt-Integrale der erhaltenen Spektren ($0 - 220 \text{ ppm}$ für ^{13}C) wurden jeweils normiert auf 100% Flächeneinheiten. Die strukturellen Zuordnungen der Bereiche der chemischen Verschiebungen wurden durchgeführt in Anlehnung an Lambert und Lankes 2002. Die ^{13}C -Signale konnten folgenden Umgebungen zugeordnet werden: aliphatische Strukturen ($0 - 45 \text{ ppm}$), O-Alkyl-Gruppen ($45 - 90 \text{ ppm}$),

anomere Strukturen (90 – 110 ppm), aromatische Strukturen (110 – 160 ppm) und Carbonsäureamide (160 – 220 ppm).

3.4.7 Optische Emissionsspektroskopie

Die Konzentrationen gelöster Metalle in sämtlichen Speziationen sowie die Konzentration an Gesamtphosphor wurden mittels induktiv gekoppeltem Plasma kombiniert mit einem optischen Emissionsspektrometer (ICP-OES) quantifiziert. Hierfür wurde ein Vista-Pro Spektrometer von Varian mit einem ladungsgekoppelten Detektor (Charge Coupled Device, CCD) und integriertem Autosampler verwendet.

Auch für die Quantifizierung von TiO₂ wurde die ICP-OES verwendet. Die Konzentration an TiO₂ wurde direkt in partikulärer Form, ohne Mikrowellen- oder Säureaufschluss, gemessen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden eine TiO₂-Suspension bekannter Konzentration verwendet.

3.4.8 Quantifizierung der PhACs

Die Parameter für die analytische Erfassung der PhACs mittels HPLC sind in Tabelle 3.3 gegeben.

Tabelle 3.3: HPLC-Methode zur Quantifizierung von CBZ, CFA und IOM mit UV/Vis Detektion.

Parameter	Wert
System	Agilent HPLC 1100
Säule	Purospher RP18e, 250 mm × 4 mm, Partikelgröße 5 µm, mit C18 Vorsäule (Merck, Deutschland) 25 ± 2 °C
Eluenten	A: 0,98 mM KH ₂ PO ₄ und 0,88 mM H ₃ PO ₄ in Wasser B: Acetonitril
Gradient	5% B bis 30% B in 10 min 30% B bis 60% B in 2 min Isokratisch bei 60% B für 8 min Posttime: 3 min bei 5% B
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	20 µL
Detektion	Diode Array Detektor (DAD) bei 230 nm
Bestimmungsgrenze	0,1 mg L ⁻¹

3.4.9 Quantifizierung der MCs

3.4.9.1 LC-ESI-MS/MS

Zur Quantifizierung der MCs wurde ein Agilent HPLC 1100 gekoppelt mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (MS/MS) (API 3000, Applied Biosystems/Sciex) mit Elektrospray-Ionisation (ESI) (TurboIonSpray™, Applied Biosystems/Sciex) im Multiple Reaction Monitoring Modus (MRM) verwendet. Die Parameter zur chromatographischen Auftrennung wurden auf Grundlage der Methode von Dahlmann et al. 2003 entwickelt und sind in Tabelle 3.4 gegeben. Zur sicheren Identifizierung der bekannten MCs sowie zur Bestimmung von unbekanntem MCs wurde eine Fragmentierung der Ausgangssubstanzen mit anschließender Bestimmung der Fragmente durchgeführt. Die Bestimmung von unbekanntem MCs wurde mit Hilfe des positiv ionisierten Fragments mit dem m/z-Verhältnis von 135,4 durchgeführt, welches der abgespaltenen ADDA zugeordnet werden kann und allen MCs gemein ist. Für die Quantifizierung wurde ein weiteres, für das jeweilige MC charakteristisches Fragment herangezogen. Die charakteristischen m/z-Verhältnisse für die verschiedenen untersuchten MCs sowie weitere Informationen bezüglich der experimentellen Bedingungen zur Analyse von MCs mittels LC-ESI-MS/MS sind tabellarisch im Anhang gegeben.

Tabelle 3.4: HPLC-Methode zur Quantifizierung von MCs mit massenspektrometrischer Detektion.

Parameter	Wert
Säule	Zorbax RX-C18, 3,0 mm × 150 mm, Partikelgröße 5 µm, (Agilent, Germany), 30 ± 2 °C
Eluenten	A: 2 mM Ammoniumacetat und 0,05% (v/v) Essigsäure in Wasser B: 2 mM Ammoniumacetat und 0,05% (v/v) Essigsäure in Acetonitril
Gradient	Isokratisch bei 30% B für 3 min 30% B bis 70% B in 12 min Posttime: 3 min bei 30% B
Flussrate	0,5 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	20 µL
Bestimmungsgrenze	10 µg L ⁻¹

Unter den gegebenen Bedingungen eluierte MC-LR nach 6,48 min und wurde, positiv ionisiert, detektiert bei einem Verhältnis m/z von $[M+H]^+ = 995,7 \text{ g mol}^{-1}$. MC-RR eluierte nach 4,44 min und wurde, positiv ionisiert, detektiert bei $m/z = 520,0 \text{ g mol}^{-1}$. $[D\text{-Asp}^3, \text{Dhb}^7]$ MC-RR eluierte nach 4,11 min und wurde detektiert bei $m/z = 513,1 \text{ g mol}^{-1}$

3.4.9.2 ELISA

Das eingesetzte ELISA Kit stammt von der Firma Coring System Diagnostix GmbH. Die präparierte Mikrotiter-Platte bestand aus 96 Kavitäten, zu denen die Proben, Negativkontrollen und Kalibratoren gegeben wurden (50 μL). Dazu kamen 50 μL Antikörperlösung und 50 μL Enzymkonjugat. Nach 30 min Inkubation wurden die Kavitäten entleert und mit einer Waschflüssigkeit 5-mal gewaschen. Danach wurden zu jeder Kavität 100 μL farbloses Substrat gegeben und für weitere 30min inkubiert. Die Proben färbten sich abhängig von der Konzentration an gebundenem Enzymkonjugat blau. Schließlich wurden zu jeder Kavität 100 μL 1 M HCl gegeben, um die Reaktion zu unterbrechen. Es erfolgte ein Farbumschlag zu gelb, der für 30 min stabil war. Die Intensität wurde bei 450 nm photometrisch ausgewertet.

Mit Hilfe des ELISA war es nicht möglich, einzelne MCs voneinander zu unterscheiden. Das Ergebnis kann daher generell nur in MC-LR-Äquivalenten angegeben werden, wobei die Kreuzreaktivität weiterer MC-Varianten nicht konstant und nur bei den wenigen Varianten bekannt ist. Das Analysegerät besaß einen optimalen Nachweisbereich von 0,1 bis 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Die Proben mussten entsprechend angereichert oder verdünnt werden, um verlässliche Ergebnisse zu bekommen.

3.4.9.3 Anreicherung

Für die Anreicherung gelöster MCs wurde eine Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) durchgeführt. Dafür wurden Oasis HLB Kartuschen mit einem Volumen von 6 mL und 200 mg Sorbent von Waters verwendet. Die Kartuschen wurden mit 4 mL Methanol konditioniert und mit 4 mL demin. Wasser äquilibriert. 100 mL der anzureichernden Probe wurden mit einer Flussrate von 3 – 4 mL min^{-1} über die Säule geleitet. Die adsorbierten MCs wurden mit 4 mL Methanol mit 0,1% Trifluoressigsäure (Muniz Ortea et al. 2004) eluiert. Die Eluate wurden bis zur Trockene im Stickstoffstrom eingengt und anschließend in 200 μL Methanol:H₂O (50:50 v/v) aufgenommen. Der Anreicherungsfaktor betrug 500. Anschließend wurden die Eluate mittels ELISA oder HPLC-MS/MS vermessen. Die Wiederfindungsraten in demin. Wasser betragen für MC-LR $51 \pm 7\%$ und für MC-RR $89 \pm 9\%$.

3.4.10 Bestimmung der Biomasse

Zur Bestimmung der Zellzahl der Cyanobakterienkulturen wurden, wie in Kapitel 3.4.5 bereits erwähnt, fluoreszenzspektrometrische Messungen herangezogen (ExScan). Hierzu wurden die Zellsuspensionen direkt und ohne Zellaufschluss gemessen und das Integral des ExScans als Maß für die Zelldichte verwendet. Die tatsächliche Zellzahl wurde bestimmt durch Zählung der Zellen der Kalibriersuspensionen in einer Zählkammer. Hierfür wurde eine Neubauer Zählkammer mit einer Schichtdicke von 0.1 mm und einer Fläche von 0.0025 mm² verwendet. Die Auszählung wurde durchgeführt an einem Zeiss Axio Imager Z1 Lichtmikroskop. Die mittels ExScan berechneten Zellzahlen wurden stichprobenweise durch Zellzählung bei ausgewählten Proben überprüft.

Zur Abschätzung der Biomasse wurde eine Bestimmung der Chl *a*-Konzentration mittels HPLC nach Extraktion vorgenommen. Die Extraktion von Chl *a* wurde durchgeführt nach Schmid und Stich 1995. Dazu wurden jeweils 5 mL Probe steril entnommen und durch einen Glasfaserfilter ohne Bindemittel von Sartorius gefiltert. Der Filter wurde anschließend in einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit 10 mL eines Aceton-Wasser-Gemisches (90:10 v/v) übergossen. Die Probe wurde in einem Wasserbad für 5 min auf 55 °C erhitzt und danach für weitere 5 min mit Ultraschall behandelt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Probe durch einen Einwegfilter (0,45 µm, regenerierte Zellulose, Optiflow) gefiltert, mit Aceton-Wasser (90:10 v/v) aufgefüllt auf 10 mL und mittels HPLC mit einem Diode Array Detektor (DAD) und einem Fluoreszenzdetektor (FD) analysiert. Während der gesamten Prozedur wurde Lichteinfall vermieden.

Die Quantifizierung von Chl *a* wurde durchgeführt gemäß Schmid et al. 1998. Mit dieser Methode lassen sich prinzipiell auch Chl *b*, *a*- und *b*-Carotin, Lutein, Zeaxanthin und Fucoxanthin quantifizieren. Die Parameter zur analytischen Erfassung sind in Tabelle 3.5 gegeben.

Tabelle 3.5: HPLC-Methode zur Quantifizierung von Chlorophyll *a* mit UV/Vis Detektion und Fluoreszenzdetektion.

Parameter	Wert
System	Agilent HPLC 1100
Säule	Nucleosil C18 ODS, 250 mm × 3 mm, Partikelgröße 5 µm (Macherey & Nagel, Deutschland) gekoppelt mit MZ-PAH C18, 250 mm × 3 mm, Partikelgröße 5 µm (AZ Analystechnik, Deutschland) 35 ± 2 °C
Eluenten	A: Wasser:Acetonitril (50:50 v/v) B: Methanol:Aceton (60:40 v/v)
Gradient	Isokratisch bei 40% B für 5 min 40% B bis 80% B in 12 min Isokratisch bei 80% B für 3 min 80% B bis 95% B in 20 min Isokratisch bei 95% B für 5 min Posttime: 15 min bei 40% B
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	50 µL
Detektion	DAD bei 444 nm Fluoreszenz bei: λ _{ex} : 409 nm/ λ _{em} : 670 nm für 23 min λ _{ex} : 465 nm/ λ _{em} : 656 nm für 10 min λ _{ex} : 409 nm/ λ _{em} : 670 nm für 12 min
Bestimmungsgrenze	0,1 mg L ⁻¹

3.5 Methodik der Aufbereitung

3.5.1 Ermittlung fluoreszenzaktiver Marker (nach Zellaufschluss)

Die Zellkulturen von *M. aeruginosa* zur Analyse von Zusammenhängen zwischen fluoreszenzaktiven Substanzen und Toxinen wurden in dreifacher Ausfertigung vorbereitet um den Einfluss von wachstumsbedingten Varianzen auf die Studien des biologischen Systems während der gesamten Wachstumsperiode zu minimieren. Die Proben zur weiteren Analyse wurden nach 6 h Beleuchtung, also zur Hälfte des jeweiligen Tageszyklus, genommen und möglichst gleichbleibend behandelt, um äußerliche Einflüsse auf die Ergebnisse wie Turbulenzen, Licht und Temperatur zu minimieren.

Der Zellaufschluss für die Proben mit einem Volumen von 5 mL wurde durchgeführt mittels Ultraschall durch einen Bandelin Sonopuls 3100 mit einer Sonotrode MS 72 bei 20% der maximalen Amplitude. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils 3 × 30 s mit einer Leistung von 0,012 kW und einem Energieeintrag von 3 × 0,36 kJ, also insgesamt ca. 1 kJ. Zwischen jedem

Bestrahlungsintervall wurden die Suspensionen für 2 min in Eiswasser gekühlt um eine Denaturierung der cyanobakteriell produzierten Proteine zu verhindern.

Die Filtration der Proben wurde mit Einwegfiltern aus regenerierter Zellulose von Optiflow mit einer Porengröße von 0,45 µm durchgeführt. Die Filter wurden vor dem Einsatz mit je 50 mL destilliertem Wasser gewaschen, um löslichen organischen Kohlenstoff von der Membran zu entfernen.

Dreizehn EEMs und SyncScans wurden aufgenommen in der Wachstumsperiode zwischen 2 und 38 Tagen nach der Inkubation. Die Zellsuspensionen wurden unmittelbar nach der Filtration auf fluoreszenzaktive Substanzen untersucht. Zur Analyse von extrazellulären, d. h. aktiv ausgeschiedenen Substanzen (ES) wurden nicht aufgeschlossene Zellsuspensionen schonend filtriert. Die Suspensionen, die nach Zellaufschluss filtriert wurden, enthielten eine Mischung aus extrazellulären und intrazellulären Substanzen (IS).

3.5.2 Membranfiltration

3.5.2.1 Flachkanalmodulanlage

Zur Ermittlung des Rückhaltes von gelösten MCs mit verschiedenen Membranen unterschiedlicher Trenngrenzen und zur Untersuchung der induzierten Freisetzung von MCs aus *P. rubescens* und *M. aeruginosa* wurde eine Flachkanalmodulanlage verwendet. Ein solches querstrombetriebenes Flachkanalmodul ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Es bestand aus zwei komplementären Plexiglas[®]-Teilen, zwischen denen die Membran (1) platziert wurde. Die nutzbare Membranfläche betrug $0,04 \text{ m} \times 0,2 \text{ m} = 0,008 \text{ m}^2$. Das Modul wurde abgedichtet durch eine Flachdichtung aus Papier (2). Über und unter der Membran wurden verschiedene Spacer (3 & 4) für deren gleichmäßige Über- und Durchströmung platziert. Der Feedspacer sorgte außerdem für eine erhöhte lokale Turbulenz auf der Feedseite der Membran und damit für einen erhöhten Stofftransport zurückgehaltener Substanzen von der Membranoberfläche in Richtung des feedseitigen Wasserkörpers und für eine verringerte Deckschichtbildung. In allen Versuchen wurde derselbe Feedspacer der Firma DOW Chemicals mit einer Dicke von 31 mil, entsprechend 0,79 mm verwendet. Die Höhe des Feedspacers entsprach der Höhe des durchströmten Flachkanals.

Nach dem Zusammenfügen wurden die einzelnen Komponenten verschraubt. Die Ausgangslösung wurde über einen Schlitz auf die Membran geleitet. Über einen baugleichen Schlitz auf der gegenüberliegenden Seite wurde Konzentrat abgeführt. Das Permeat wurde über 6 Bohrungen auf der dem Konzentrat gegenüberliegenden Seite abgeleitet. Von den Strömungsverhältnissen entsprach das Modul einem Wickelmodul (Gorenflo 2003). Damit

konnten verschiedene Flachmembranen in kleinerem Maßstab auf den Rückhalt unterschiedlicher Zielsubstanzen bei variierenden Bedingungen getestet werden.

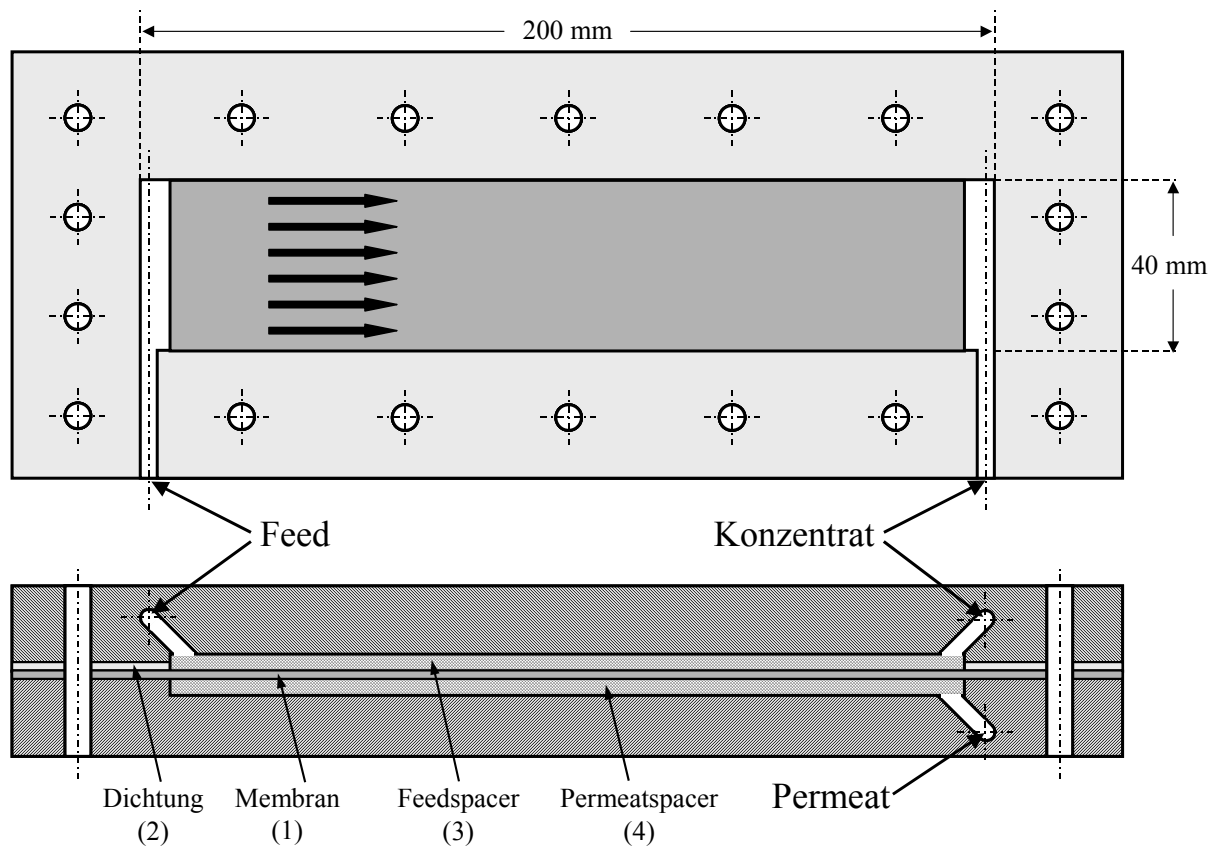


Abbildung 3.2: Flachkanalmodul (verändert nach Gorenflo 2003).

Bei den Versuchen zum Rückhalt von MC-LR mittels UF und NF (siehe Abschnitt 4.3) wurden insgesamt vier Module, jeweils zwei mit den verschiedenen Membranen parallel eingesetzt. Die Membraneigenschaften sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Das benötigte Vorlagevolumen zur parallelen Nutzung von mehreren Modulen lag anlagenbedingt bei etwa 25 L. Die Temperatur im Vorlagebehälter wurde mittels einer Kühlwendel und einem Kühlaggregat (Julabo F 34) konstant bei 20 °C gehalten. Die Anlage wurde satzweise mit vollständigem Rücklauf von Konzentrat und Permeat betrieben. Die Versuchslösung wurde mittels Kreiselpumpe auf die Membranen geleitet. Transmembraner Druck und Fluss konnten über ein Bypassventil und über Konzentratventile geregelt werden. Die transmembrane Druckdifferenz wurde auf 5 bar eingestellt. Der Feedfluss \dot{V} belief sich auf 30 L h⁻¹ pro Modul. Die Überströmgeschwindigkeit wurde unter Berücksichtigung des verwendeten Spacers berechnet (siehe Abschnitt 4.4.1) und betrug 0,31 m s⁻¹. Um eine Verfälschung des Rückhaltes durch Adsorptionseffekte auf der Membranoberfläche und an

Anlagenteilen zu eliminieren, wurden die unterschiedlichen Modelllösungen vor der ersten Probenahme 1 h im Kreislauf gepumpt.

Tabelle 3.6: Eigenschaften der eingesetzten Membranen zur Filtration von MC-LR.

Membran	P005F ⁽¹⁾	NF270 ⁽²⁾
Hersteller	Microdyn-Nadir	DOW FilmTec
Material	Polyethersulfon (PES)	Polypiperazin (PP)
Trenngrenze (MWCO)	1850 Da	400 Da
Ladung bei pH = 6,9	neutral (0,1 mV)	negativ (-16 mV))
Hydrophilie	mäßig hydrophil	stark hydrophil
Kontaktwinkel	66°	10°

(1) Saravia 2009

(2) Manttari et al. 2004

Die Modelllösungen wurden fast ausschließlich künstlich hergestellt. Dazu wurde ein MC-LR Standard von Alexis Corporation, Schweiz verwendet. Die Konzentration wurde stets auf $\rho = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ eingestellt. Die Zusammensetzung der Matrizes wurde variiert und ist in Tabelle 3.7 wiedergegeben. Für die Versuche mit einer blaualgenbürtigen Matrix wurde eine Kultur von *M. aeruginosa* mechanisch aufgeschlossen (siehe Abschnitt 3.3.1), filtriert ($0,45 \mu\text{m}$) und auf $\rho(\text{DOC}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ verdünnt. Um den Rückhalt der Membranen zu beurteilen, wurden die MC-LR-Konzentration und der DOC von Zufluss und Permeaten quantifiziert. Die Versuche wurden konsekutiv mit derselben Membran und demselben Modul durchgeführt.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Matrizes für die Versuche zum Rückhalt von MC-LR mit Membranen verschiedener Trenngrenzen.

Name	Zusammensetzung
DW	Demin. Wasser
DW + NaCl	DW + $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ NaCl zur Einstellung der Ionenstärke μ
DW + NaCl + HS	DW + NaCl + Konzentrat eines huminstoffhaltigen Wassers (Hohlohsee) verdünnt auf $\rho(\text{DOC}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$
DW + <i>M.a.</i> HH	Mechanisch lysierte Kultur (HH) von <i>M. aeruginosa</i> mit DW verdünnt auf $\rho(\text{DOC}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ und $\rho(\text{MC-LR}) = 10 \mu\text{g L}^{-1}$

Für die Untersuchungen zur induzierten MC-Freisetzung während der Querstromfiltration fanden einzelne Flachkanalmodule in einer modifizierten Konfiguration Verwendung. Zur schonenden Förderung der Cyanobakteriensuspension wurde eine regulierbare radiale Schlauchquetschpumpe 302 S von Watson-Marlow verwendet. Das Volumen des

Vorlagebehälters inklusive Zu- und Ableitungen betrug 1 L. Transmembraner Druck und Feedfluss wurden über die Pumpe und ein Konzentratventil geregelt. Der Feedfluss betrug 30 und 60 L h⁻¹, was in einer Zirkulationsrate von 1 bzw. 2 min⁻¹ resultierte. Die Filtrationsdauer betrug jeweils 10 min. Aufgrund des Gesamtvolumens des Versuchsaufbaus und des Volumens des Filtrationsmoduls ergab sich über die Filtrationsdauer eine mittlere Aufenthaltszeit der Zellen im Membranmodul von 4 s.

Zur Trennung wurde eine Membran aus Polysulfon (BTS, Pall) mit einer Trenngrenze von 0,8 µm eingesetzt. Die Wahl der Porengröße der Membran fiel bewusst größer aus, als es für die MF in der Wasseraufbereitung üblich ist (0,22 µm bzw. 0,45 µm), um einen möglichst hohen Permeatfluss zu gewährleisten und gleichzeitig den Rückhalt von Pigmenten wie PC zu vermeiden, da diese unter anderem zur Quantifizierung der Zellyse dienen (siehe Abschnitt 4.4.1).

3.5.2.2 Hohlfasermoduleanlage

Für Untersuchungen zur Filtration von TiO₂/PAK-Suspensionen im Querstrombetrieb wurde eine Anlage mit einem Hohlfasermodule verwendet. Der eingebaute Vorratsbehälter besaß ein Fassungsvermögen von ca. 60 L. Für die Filtration war eine Pumpe vom Typ YP5 / BACV8P der Firma Grundfos® zur Förderung partikelhaltiger Suspensionen eingebaut.

Mittels eines Handventils wurden der Druck und der Volumenstrom des Feeds geregelt. Es erfolgte eine Rückführung des Konzentrats in den Konzentrattank. Die Reinigung der Membran erfolgte im regulären Betrieb durch eine zeitgesteuerte Rückspülung. Der Spüldruck wurde über ein Handventil eingestellt. Der thermische Energieeintrag durch die Pumpen wurde durch eine Kühlung mit Hilfe einer Kühlspirale kompensiert.

In Tabelle 3.8 sind die charakteristischen Daten der verwendeten Membranen zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Kenndaten des Hohlfasermoduls (Herstellerangaben)

Hersteller	Microdyn-Nadir
Typ	MD020CP2N
Membranmaterial	Polypropylen
Porengröße/Trenngrenze	0,2 µm
Innendurchmesser (Hohlfaser)	1,8 mm
Filterfläche	0,1 m ²
Max. transmembraner Druck	1,6 bar (40 °C)

Der Feeddruck am Moduleingang betrug ca. 0,5 bar. Dies entsprach einem Volumenstrom von ca. $0,57 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, woraus eine Strömungsgeschwindigkeit von $1,56 \text{ m s}^{-1}$ am Moduleingang resultierte. Der Rückspüldruck betrug ca. 0,7 bar. Die Temperatur wurde auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Temperatur und Permeatfluss, sowie Konzentration von PAK und TiO_2 in Feed und Permeat wurden zu bestimmten Zeitpunkten gemessen und die Drücke vor und nach dem Membranmodul sowie der Feedvolumenstrom kontrolliert. Die Versuchsdauer betrug 8 Tage.

3.5.2.3 Rührzellen

Mit den modifizierten Proben R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$ vom Rinderfeldsee (siehe Abschnitt 3.3.1) wurde jeweils eine 3-stufige Membranfiltration (Dead-End) in Rührzellen (2 L, Amicon) durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlichen Rohwässer auf die Zusammensetzung der gebildeten Deckschichten und den Einfluss der verschiedenen Deckschichten auf den Rückhalt bzw. die Fraktionierung der gelösten Substanzen zu evaluieren. Die Membranen hatten dabei einen Durchmesser von 150 mm und somit eine nutzbare Filtrationsfläche von ca. $0,071 \text{ m}^2$. Der erforderliche transmembrane Druck wurde aufgebaut durch Anlegen einer Stickstoffatmosphäre zwischen 0,5 und 2 bar auf der Feedseite. Als Ausgangsvolumen für die Mikrofiltration dienten jeweils ca. 20 L.

Der erste Filtrationsschritt war eine MF mit einer Polytetrafluorethylen-Membran (PTFE, Whatman Schleicher & Schüll) mit einer nominellen Trenngrenze bzw. Porengröße von $5 \text{ }\mu\text{m}$. Der zweite Filtrationsschritt bestand aus einer UF (UF1) mit einer Membran aus regenerierter Zellulose (Millipore). Die nominelle Trenngrenze (molecular weight cut-off, MWCO) betrug $100\,000 \text{ g mol}^{-1}$. In einem letzten Schritt wurde das Permeat der UF1 einer weiteren UF unterzogen (UF2). Hierfür wurde eine Membran aus regenerierter Zellulose von Millipore mit einem nominellen MWCO von 1000 g mol^{-1} verwendet.

Die Deckschichten der Membranen wurden von der Oberfläche entfernt und gefriergetrocknet. Die gefriergetrockneten Proben wurden anschließend mittels Elementaranalyse und ^{13}C CP/MAS NMR analysiert.

Die Permeate der entsprechenden Filtrationsschritte wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert (SEC, DOC, TOC, Ionen, Metalle, Phosphor, cyanobakterielle Toxine, Trübung). **Chlorung**

Die Chlorung von algenbürtiger organischer Materie (AOM) eines wässrigen Extraktes einer gefriergetrockneten Kultur von *M. aeruginosa* wurde durchgeführt in Steilbrustflaschen mit einem Volumen von 118 mL. Vor der eigentlichen Chlorung wurden die Flaschen 24 Stunden mit einer Natriumhypochlorit-Lösung (3 mg L^{-1} freies Chlor) chlorzehrungsfrei gemacht. Die

Wasserproben wurden für die Chlorung auf einen DOC-Gehalt von 3 mg L^{-1} verdünnt. Die Steilbrustflaschen wurden gasfrei mit der verdünnten Probe aufgefüllt. Als Chlorungsreagenz wurde ebenfalls Natriumhypochlorit verwendet. Die Konzentration zur Simulation der Bedingungen bei der Chlorung in der Trinkwasseraufbereitung wurde gemäß Trinkwasserverordnung 2001 auf den Minimal- und den Maximalwert nach der Aufbereitung von $0,1$ bzw. $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ sowie den Maximalwert während der Aufbereitung von $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ eingestellt. Zusätzlich wurden der Maximalwert für Schwimmbadwasser gemäß DIN 19643 von $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ sowie die Richtwerte der WHO (WHO 2006b) zur Aufbereitung von Schwimmbecken und Warmwasserbecken von 3 mg L^{-1} bzw. 5 mg L^{-1} verwendet. Die Einstellung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 7$ geschah mit einem Phosphatpuffer (10 mM). Zur optimalen Durchmischung der Proben mit der Natriumhypochlorit-Stammlösung und der Phosphatpuffer-Stammlösung dienten jeweils 4 Glasperlen. Die Chlorung fand in Dunkelheit statt und wurde nach 48 Stunden mit Natriumthiosulfat im Überschuss gestoppt. Anschließend wurden die MC-LR-Konzentrationen mittels HPLC-MS/MS bestimmt.

3.5.4 Hybridprozess

3.5.4.1 Charakterisierung der Konglomeration von TiO_2 /PAK

Sowohl für die Agglomeration von TiO_2 als auch für die Konglomeration von TiO_2 und PAK spielt die Oberflächenladung eine wichtige Rolle. Diese wird in wässriger Lösung wiederum beeinflusst vom pH-Wert. Daher wurden für P25 von Degussa in Kombination mit zwei PAKs (Norit SA UF, Norit CA1) lichtmikroskopische Untersuchungen zur Ermittlung des Konglomerationsverhaltens durchgeführt. Anhand der Ergebnisse wurde eine Auswahl getroffen und mit Norit SA UF Konglomerationsisothermen aufgenommen. Schließlich wurde versucht, anhand von REM-Aufnahmen ein detailliertes Bild über die Anlagerung der TiO_2 -Partikel an der Oberfläche von Norit SA UF zu erhalten.

Lichtmikroskopie

Für lichtmikroskopische Untersuchungen zur Konglomeration der PAKs mit P25 wurde ein Zeiss Axio Imager Z1 verwendet. Die untersuchten Suspensionen enthielten Konzentrationen von 20 mg L^{-1} PAK und 100 mg L^{-1} TiO_2 . Mit NaOH und HCl wurden jeweils drei pH-Werte eingestellt:

pH = 3, unterhalb des IEP von P25,

pH = 6, am IEP von P25,

pH = 10, oberhalb des IEP von P25.

Nach Einstellung der Bedingungen wurden die Proben für jeweils 10 min in einem Ultraschallbad dispergiert, um bei anderen Bedingungen gebildete Agglomerate zu zerstören. Für eine Abschätzung der Konglomeratbildung waren diese Untersuchungen ausreichend, da das verwendete Mikroskop eine Auflösung im Bereich der Agglomerate von TiO₂ in wässriger Suspension besaß, allerdings konnten keine Primärpartikel beobachtet werden.

Konglomerationsisothermen

Für die Aufnahme der Isothermen bei zwei verschiedenen pH-Werten dienten jeweils 50 mL einer Suspension mit $\rho(\text{TiO}_2)$ von 100 mg L⁻¹ und $\rho(\text{PAK})$ von 0 bis 100 mg L⁻¹ (Norit SA UF). Für einen pH-Wert oberhalb des IEP wurde ein Phosphatpuffer (0,5 mM, pH = 7,5) und für den Bereich unterhalb des IEP ein Acetatpuffer (0,5 mM, pH = 4,5) verwendet. Anschließend wurden die Proben 4 h geschüttelt und danach zur Sedimentation der PAK-Partikel und Konglomerate stehen gelassen. Nach 24 h wurde aus allen Gefäßen an einer vergleichbaren Probenahmestelle in der Mitte des Gefäßes 1 mL Probe entnommen, 1:10 in angesäuertem Wasser (1% HNO₃) verdünnt und direkt vermessen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen sind entstanden an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop mit Schottky Feldemitter, LEO 1530 Gemini. Dazu wurden PAK/TiO₂-Suspension ($\rho(\text{PAK}) = 20 \text{ mg L}^{-1}$ und $\rho(\text{TiO}_2) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ TiO₂) angesetzt, die in ihren Konzentrationen denen der photokatalytischen Abbaubersuche entsprachen. Der pH-Wert betrug wie in den Abbaubersuchen pH = 7,5, eingestellt mit Phosphatpuffer. Die Proben wurden vernebelt und die einzelnen Tröpfchen auf eine 100°C heiße Siliziumscheibe aufgebracht und verdampft.

3.5.4.2 Adsorption

Die Bestimmung der Adsorptionsisothermen erfolgte in Erlenmeyerkolben mit variierenden Konzentrationen an PAK. Die höchste Konzentration an Adsorbens betrug für MC-LR 100 µg L⁻¹ und für PhACs 5 mg L⁻¹. Die Isothermen wurden aufgenommen bei 20 °C. Um den Einfluss von TiO₂ auf die Adsorption der Zielsubstanzen zu untersuchen, wurden die Isothermen in An- und Abwesenheit von TiO₂ aufgenommen. Das Verhältnis zwischen PAK und TiO₂ betrug dabei stets 5:1 (w/w). Der pH-Wert der Suspensionen wurde mit Hilfe eines

Phosphatpuffers (0,5 mM) bei $\text{pH} = 7,5$ gehalten. Zur Wahl des pH-Wertes dienten Ergebnisse aus Abschnitt 4.6.2.

3.5.4.3 Photokatalyse

Laboranlage

Ein Schema der Laboranlage zur Kombination von Photokatalyse und Membranfiltration ist in Abbildung 3.3 gegeben. Für die satzweisen Versuchsreihen bestand sie aus einem offenen Mischungsbehälter, einem Photoreaktor, einem offenen Filtrationsbehälter und einem Produktbehälter, in dem das Permeat der MF gesammelt wurde. Alle Behälter, in denen sich Suspensionen mit TiO_2 befanden, bestanden aus UV-undurchlässigem Polyethylen. Das Membranmodul (Abbildung 3.4) simulierte die Über- und Durchströmungsverhältnisse eines getauchten Moduls, welches eines der bevorzugten Module zur Filtration von partikelhaltigen Lösungen darstellt. Eine Verringerung der Deckschichtbildung wurde hierbei durch Überströmung der Membranoberfläche mit Luft erreicht. Das Modul wurde betrieben mittels Anlegen eines Unterdruckes auf der Permeatseite. Das gewonnene Permeat wurde anschließend zurückgeführt in den Mischungsbehälter. Für einen kontinuierlichen Betrieb konnte das Permeat abgezogen und ein entsprechendes Volumen an Rohlösung aus einem Vorlagebehälter und bei Bedarf auch eine konzentrierte TiO_2/PAK -Suspension nachgeführt werden. Die Temperatur der gesamten Suspension wurde mit Hilfe einer Kühlwendel im Mischungsbehälter konstant bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Suspension wurde mittels einer Peristaltikpumpe im Kreislauf geführt (Rückführung TiO_2/PAK). Der Volumenstrom der Rückführung sowie der Permeatvolumenstrom und der transmembrane Druck des Membranmoduls wurden aufgenommen. Die Membran (Zellulosenitrat, Sartorius) hatte eine Porengröße von $0,45\text{ }\mu\text{m}$ und eine Fläche von $1,74 \times 10^{-3}\text{ m}^2$. Die Membranoberfläche wurde mit Stickstoff überströmt, um die Bildung einer Deckschicht durch TiO_2 und PAK zu vermeiden.

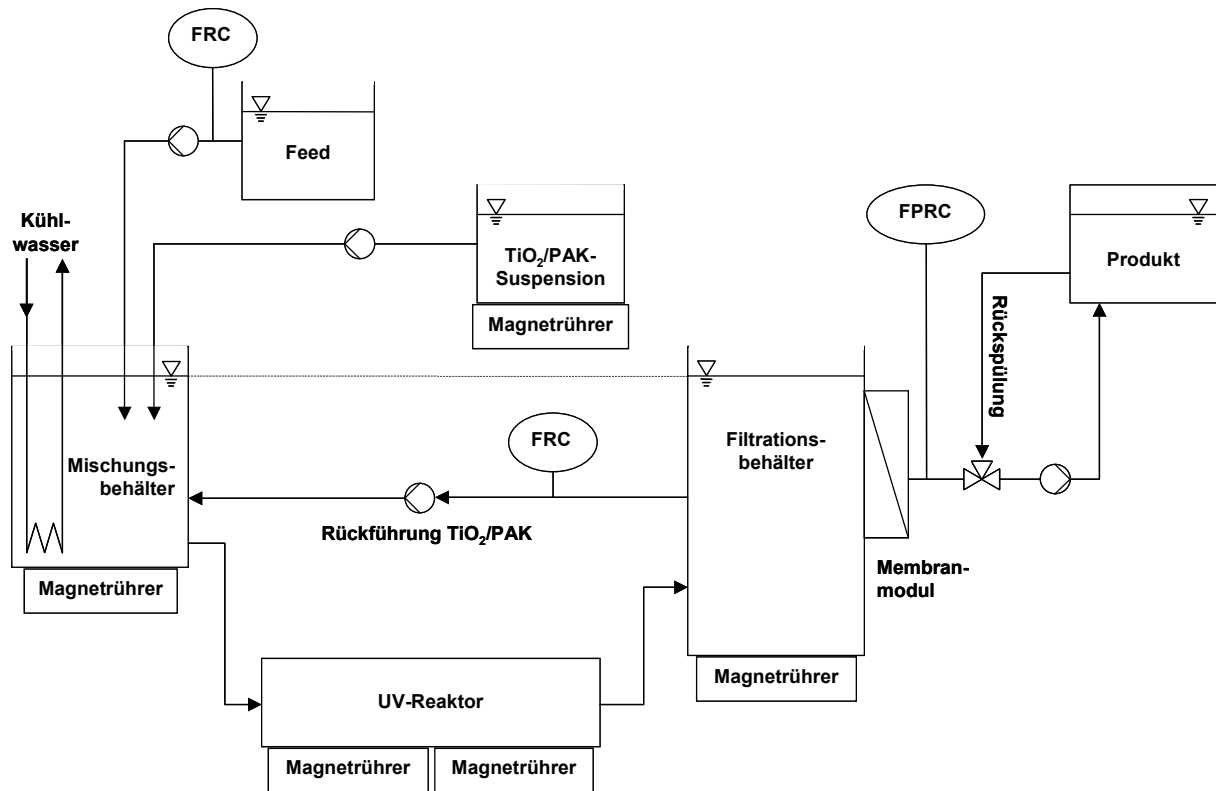


Abbildung 3.3: Laboranlage zur Simulation eines getauchten Moduls mit integriertem Photoreaktor zum photokatalytischen Abbau mit TiO_2 und PAK in Suspension.

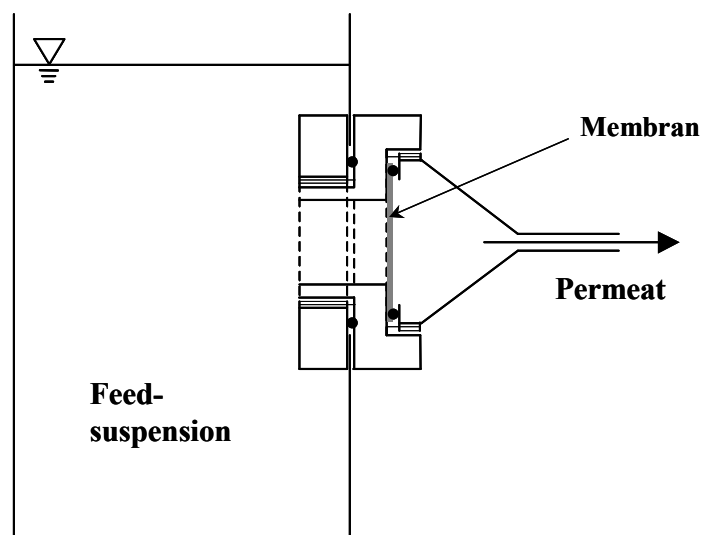


Abbildung 3.4: Skizze des verwendeten Membranmoduls zur Simulation eines getauchten Moduls.

Das Gesamtvolumen der Suspension im Kreislauf betrug 3 L. Der rückgeführte Strom wurde auf 2 L h^{-1} eingestellt. Alle Tanks waren verbunden mit lichtundurchlässigen Teflonschläuchen. Die Suspension wurde in sämtlichen Behältern kontinuierlich mittels Magnetrührer gerührt, um eine Sedimentation der Partikel zu verhindern und eine konstante

Sauerstoffkonzentration durch extensiven Gasaustausch an der Phasengrenze zu gewährleisten.

Photoreaktor

Ein Schema des UV-Reaktors ist in Abbildung 3.5 sowie Abbildung A.1 im Anhang gegeben. Der Reaktor bestand aus schwarzem, UV-beständigem Polyethylen. Der Innenraum des Reaktors war zylindrisch mit einem Durchmesser von 45 mm. Die Lichtquelle befand sich in einer zylindrischen UV-durchlässigen Quarzglasschutzhülle mit einem Durchmesser von 25 mm, die axial in der Mitte des Reaktors positioniert wurde. Damit ergab sich eine Schichtdicke der bestrahlten Suspension von 10 mm. Das gesamte Volumen der Suspension im Reaktor belief sich auf 0,32 L. Als Lichtquelle wurde ein modifizierter Hg-Mitteldruckstrahler verwendet, der mit einem speziellen Quarzglas beschichtet und somit nur für Photonen mit einer Wellenlänge > 300 nm durchlässig war. Damit konnten photochemisch induzierte Reaktionen unterdrückt werden.

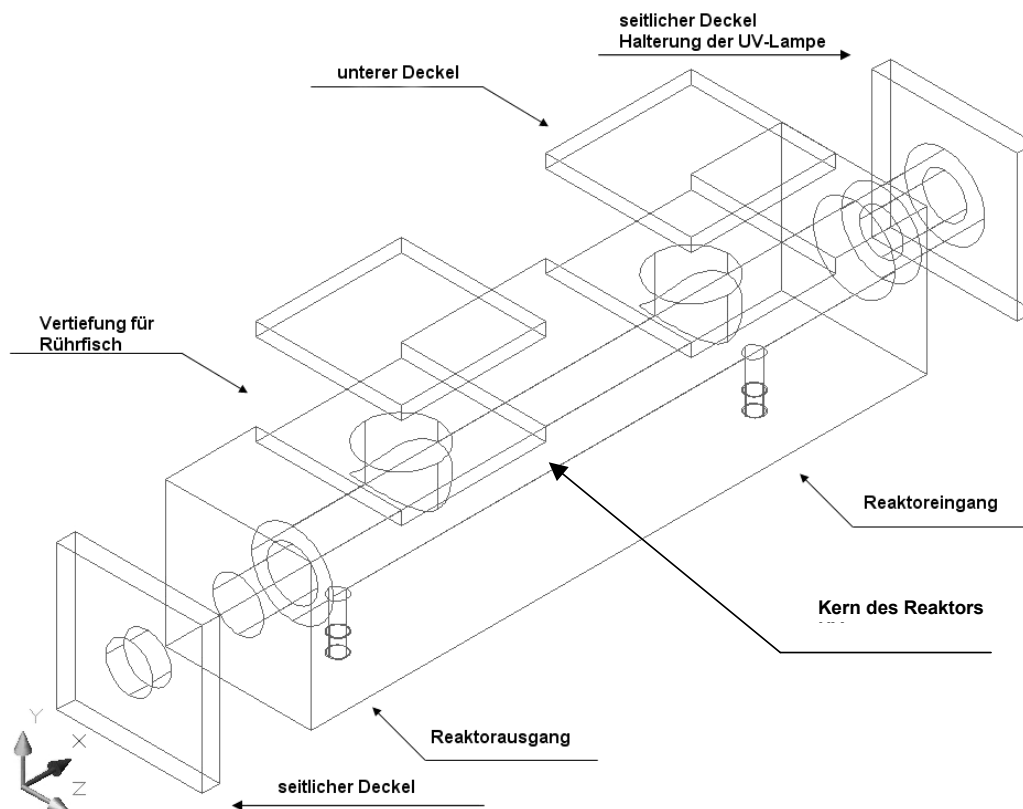


Abbildung 3.5: Ansicht des Modell-Reaktors (3D).

Durchführung

Die TiO_2 -Konzentration wurde abgesehen von den Blindversuchen konstant bei $\rho(\text{TiO}_2) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ gehalten. Die PAK-Konzentration variierte zwischen 0 und 20 mg L^{-1} . Unmittelbar vor den Experimenten wurden konzentrierte PAK- und TiO_2 -Suspensionen (je 100 mL) für 10 min per Ultraschall dispergiert. Die Lösungen der Kontaminanten wurden vor den Versuchen $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Die Durchmischung der konzentrierten Suspensionen und der Versuchslösung fand unmittelbar vor Versuchsbeginn unter Lichtausschluss statt. Wie bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden die Suspensionen mit Hilfe eines Phosphatpuffers (0,5 mM) auf $\text{pH} = 7,5$ eingestellt. Die Anlage wurde 1 h ohne Licht betrieben, um eine Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zu gewährleisten. Die UV-Lampe wurde vor Beginn der Bestrahlung der Suspension außerhalb des Photoreaktors für mindestens 30 min eingebrannt, um Fluktuationen in ihrer Strahlungsintensität während der Experimente zu vermeiden.

Die erste Probe wurde jeweils unmittelbar vor Beginn der Bestrahlung und die weiteren im Abstand von 10 min genommen. Das Probevolumen betrug jeweils 5 mL. Alle 30 min wurden 80 mL Probe genommen, um zusätzliche Messungen des DOC und bei halogenhaltigen PhACs des AOX durchführen zu können. Die Proben wurden vor der Messung kühl und dunkel gelagert. Das gesamte Probevolumen über die Bestrahlungsdauer der satzweise betriebenen Versuche von 2 h betrug 360 mL, was zu einer Erhöhung der Partikelkonzentration um 13,6% führte. Da das Verhältnis zwischen TiO_2 und PAK jedoch konstant blieb, wurde die Akkumulation bei der Betrachtung der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

Systematische Untersuchungen zur Evaluierung des Prozesses bezüglich des Abbaus strukturell verschiedener Substanzen wurden mit CFA, IOM und CBZ unternommen.

Als Modelllösungen für den Abbau von MCs diente ein Extrakt der Cyanobakterienblüte vom Rinderfeldsee, ein Extrakt einer gefriergetrockneten Kultur von *M. aeruginosa* und ein synthetisch hergestelltes Rohwasser versetzt mit kommerziell erworbenem MC-LR.

4 Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Beurteilung von Cyanobakterien mittels Fluoreszenzspektroskopie

Die Zelldichte in den Cyanobakteriensuspensionen wurde über das Integral der Fluoreszenzintensität des ExScans ermittelt. Eine Auftragung der Intensität über der durch Auszählung bestimmten Zelldichte für eine Laborkultur von *M. aeruginosa* ist in Abbildung 4.1 gegeben.

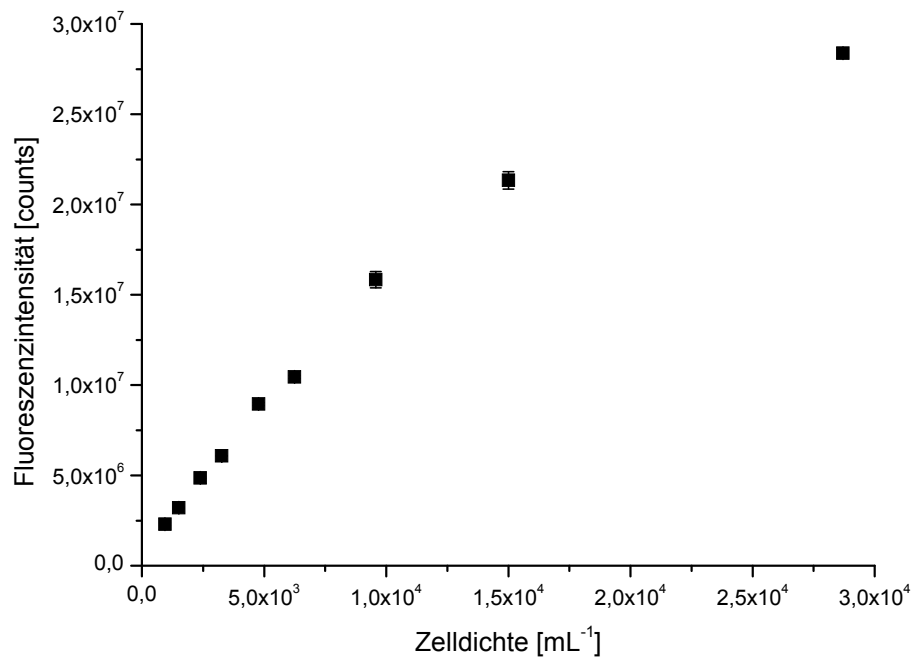


Abbildung 4.1: Kalibrierkurve zur Ermittlung der Zelldichte von *M. aeruginosa* mittels ExScan.

Die Fluoreszenzspektroskopie kann prinzipiell zum Monitoring von Badegewässern und Trinkwasserreservoirs, zur Charakterisierung von Algen und Cyanobakterien, und, mit Einschränkungen, zu deren Quantifizierung genutzt werden (siehe Abbildung 4.2). In den folgenden Abschnitten werden diese Verwendungsmöglichkeiten herausgearbeitet.

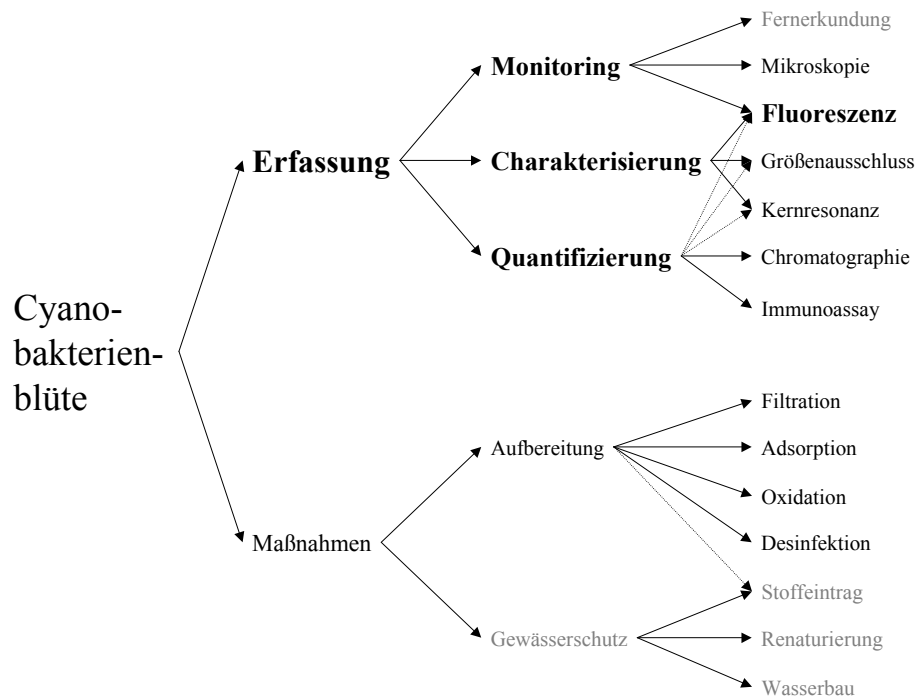


Abbildung 4.2: Eingliederung der Fluoreszenzspektroskopie in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

Für die Untersuchung der von *M. aeruginosa* in verschiedenen Wachstumsphasen produzierten Stoffwechselprodukte wurden drei parallel angesetzte Kulturen verwendet. Die Dauer des Untersuchungszeitraumes betrug 40 Tage. Das Wachstumsverhalten der drei Kulturen im Beobachtungszeitraum ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die durch ExScans ermittelte Zellzahl korrelierte sehr gut mit den Ergebnissen der Chl *a*-Konzentration mittels HPLC nach Extraktion der Zellen (siehe Kapitel 3.4.10). Es ergab sich während der Wachstums- und der Stagnationsphase ein Gehalt an Chl *a* von $1,26 \times 10^{-10} \pm 0,24 \times 10^{-10} \text{ mg Zelle}^{-1}$. Bei Berücksichtigung von Adaption- und Zerfallphase war die Standardabweichung etwa doppelt so hoch, was sich mit den geringen Konzentrationen an Chl *a* während der Adaptionphase erklären lässt, die nahe der Nachweisgrenze der HPLC lagen. Bezüglich der Bestimmung von Chl *a* mittels HPLC finden sich in der Literatur (Welschmeyer 1994) Hinweise, dass die Anwesenheit von Chl *b* zu überhöhten Ergebnissen führt. Allerdings wurden dadurch die vorliegenden Ergebnisse nicht beeinflusst, da von Cyanobakterien kein Chl *b* produziert wird und daher weder in den Zellkulturen noch in den von Cyanobakterien dominierten Realproben Konzentrationen in signifikantem Maßstab vorlagen. Die von Cyanobakterien produzierten Phaeopigmente störten die Analytik von Chl *a* nicht.

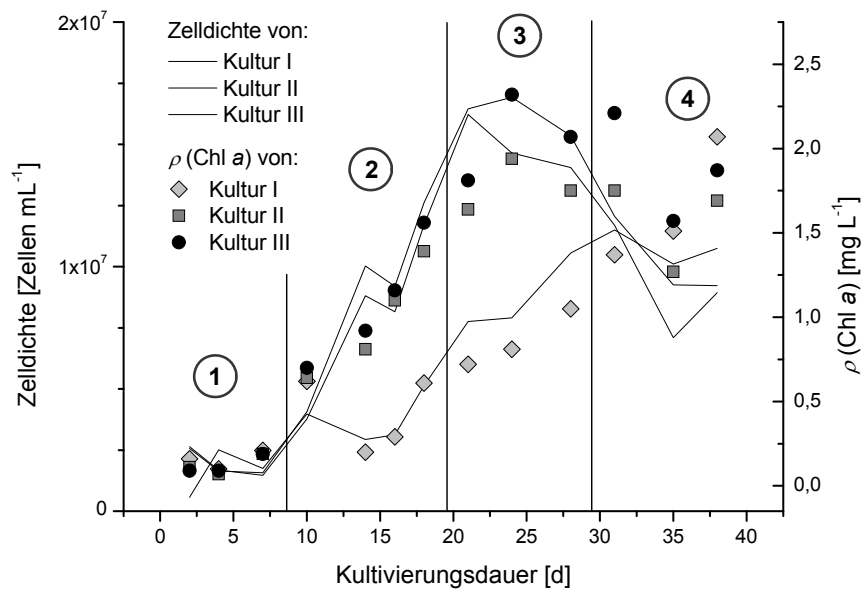


Abbildung 4.3: Wachstum der Zellkulturen von *M. aeruginosa* angegeben als Zelldichte (Zellen mL⁻¹), bestimmt durch Fluoreszenzanalyse der unbehandelten Suspension und unabhängig davon als Chl *a*-Konzentration bestimmt durch HPLC nach Extraktion. Adaptionsphase (1), Wachstumsphase (2), Stagnationsphase (3) und Zerfallphase (4) sind durch vertikale Linien getrennt.

Ein Ansatz (Kultur I) stellte aus unbekanntem Gründen nach etwa 10 Tagen das Wachstum ein, erholte sich jedoch gegen Ende des Untersuchungszeitraumes wieder. Der Wachstumsverlauf der zwei verbliebenen Ansätze war sehr ähnlich, besonders unter Berücksichtigung der Unwägbarkeiten bei der Aufzucht von Cyanobakterienkulturen. Der Standardfehler für die Konzentration an Chl *a* lag während der gesamten Kultivierungsdauer unter 12% und während der Wachstumsphase unter 6%. Der Standardfehler für die Zelldichte lag bis auf die Probe nach 35 Tagen unter 8%. Für eine übersichtliche Auswertung wird in den folgenden Kapiteln jedoch nur auf die Ergebnisse eines Ansatzes (Kultur III) eingegangen. Diese Kultur wuchs kontinuierlich und ohne größere Störungen und repräsentiert das Wachstumsverhalten des ausgewählten Stammes sehr gut.

4.1.1 Excitation Emission Matrices

An jedem Probenahmetag (alle 2 - 3 Tage) wurde ein kompletter Datensatz (EEM, SyncScan, Chl *a*, MC-LR) aufgenommen. Repräsentative EEMs der Wachstumsphase (14 Tage nach der Inkubation), der stationären Phase (28 Tage nach der Inkubation) und der Zerfallphase (38 Tage nach der Inkubation) sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

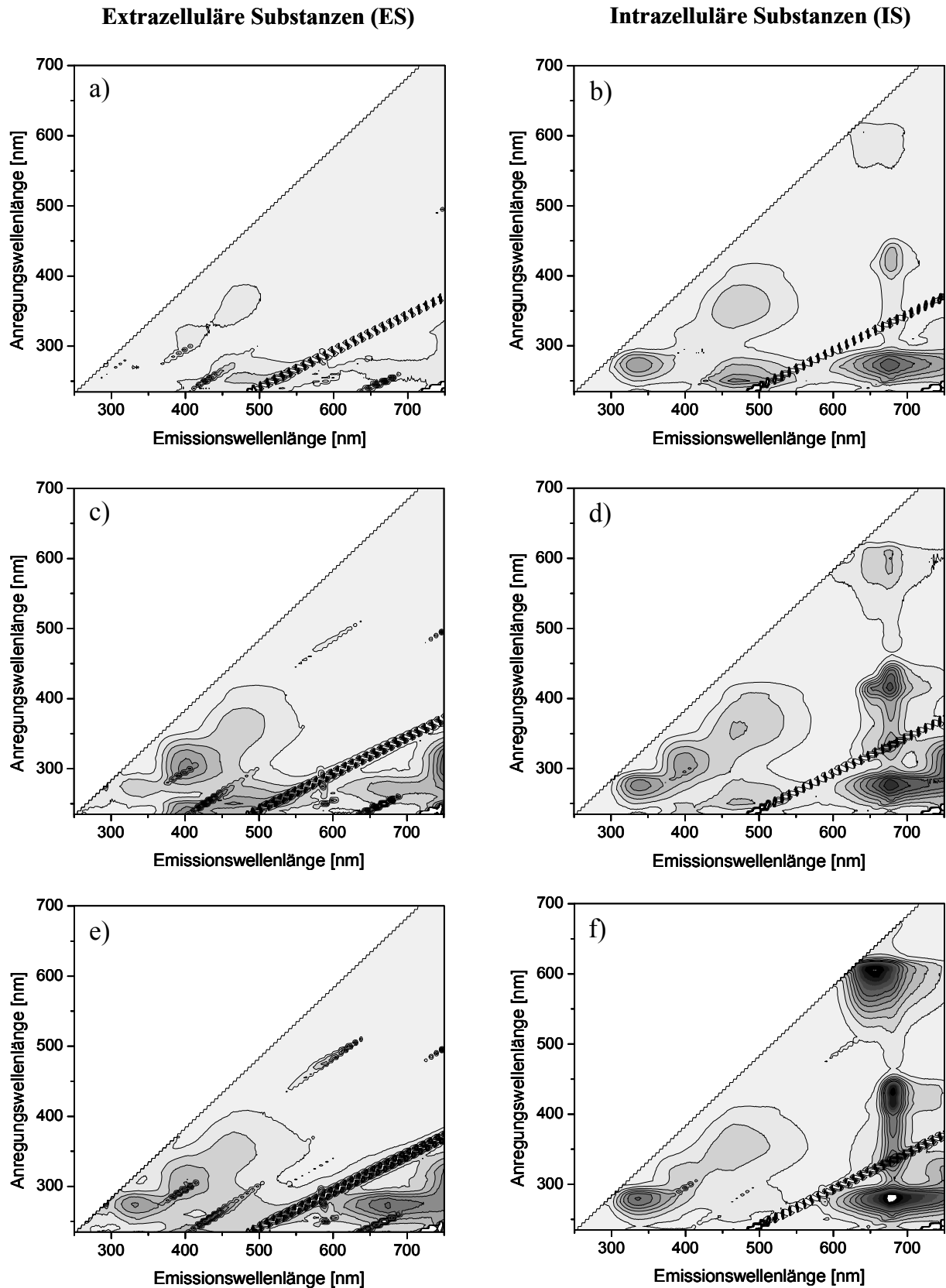


Abbildung 4.4: EEMs einer Zellkultur (Kultur III) von *M. aeruginosa* nach einer Wachstumsdauer von 14 Tagen (EEM a, b), 28 Tagen (EEM c, d) und 38 Tagen (EEM e, f). Die Aufnahme der EEMs geschah vor (ES, links) und nach (IS, rechts) mechanischer Zellyse. Die Skalierung der Intensität kann Abbildung 4.5 entnommen werden.

Auf der linken Seite sind die EEMs von extrazellulären, d.h. aktiv ausgeschiedenen oder durch alters- oder stressbedingte Lyse in Lösung gegangenen Stoffwechselprodukten (extrazelluläre Substanzen, ES) zu sehen. Auf der rechten Seite sind die EEMs aller Stoffwechselprodukte dargestellt, die sich nach mechanischer Lyse aller Zellen in freier Lösung befinden (intrazelluläre Substanzen, IS).

Die EEMs der Kulturen von *M. aeruginosa* weisen bis zu sechs Maxima im beobachteten Wellenlängenbereich auf. In den EEMs der IS Proben erscheinen alle sechs Maxima. Fünf der sechs Maxima können 3 verschiedenen Substanzklassen zugeordnet werden, was durch die Ellipsen in Abbildung 4.5 illustriert wird.

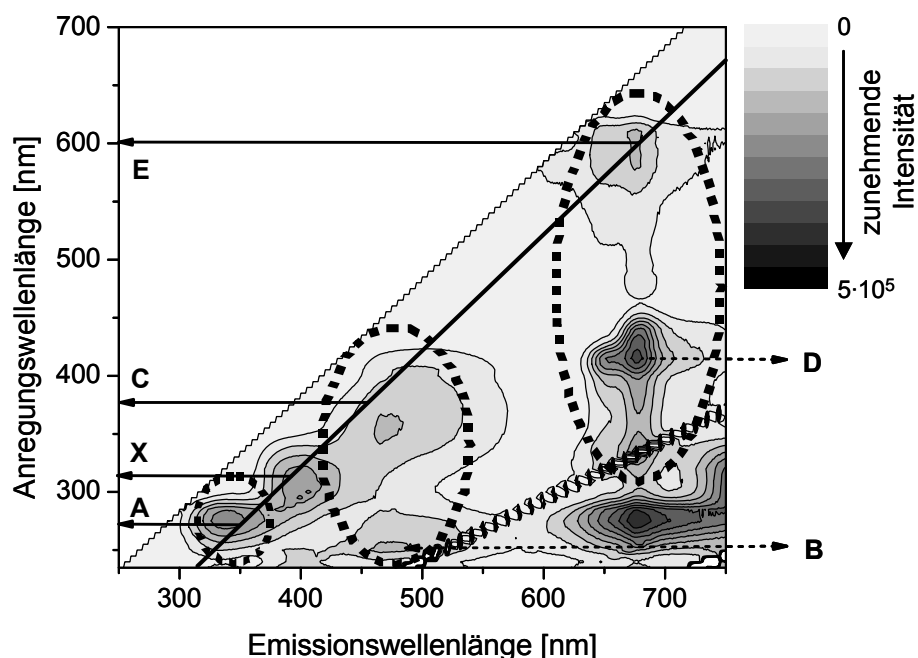


Abbildung 4.5: Zuordnung von Substanzklassen zu den verschiedenen Maxima der EEM von IS einer Algensuspension. Die vollen Pfeile zeigen die Lage der vier hauptsächlich beobachteten Maxima A, X, C und E auf der Anregungsachse der SyncScans. Die gestrichelten Pfeile deuten auf die beiden Maxima B und D der EEM, die mittels SyncScan nicht abgebildet werden. Die gestrichelten Ellipsen zeigen verschieden strukturelle Klassen an. Die diagonale Linie stellt den SyncScan mit einem $\Delta\lambda$ von 80 nm dar.

Signal A bei einer Anregungswellenlänge von 275 nm und einer Emissionswellenlänge von 340 nm lässt sich der aromatischen Aminosäure Tryptophan zuordnen, was bereits z.B. durch Chen et al. 2003 gezeigt wurde und durch eigene fluoreszenzanalytische Messungen mit der reinen authentischen Substanz bestätigt werden konnte.

Andere Autoren haben diese Region in EEMs sogenannter proteinähnlicher Fluoreszenz zugeschrieben (Her et al. 2004). Dies ist kein Widerspruch, da Tryptophan aufgrund seines starken Signals die Fluoreszenzeigenschaften von Proteinen dominiert, auch wenn andere aromatische und somit fluoreszenzaktive Aminosäuren wie Tyrosin und Phenylalanin enthalten sind. Frei gelöstes Tyrosin bei 274 nm/303 nm und Phenylalanin bei 257 nm/282 nm konnte in keiner Wachstumsphase in den EEMs detektiert werden.

Eine zweite Region in den EEMs wurde klassifiziert in sogenannte huminstoffähnliche Fluoreszenz (Kumke und Frimmel 2002). Die Signale mit einem Maximum bei etwa 250 nm/480 nm bzw. 355 nm/473 nm entsprechen dieser Region. Bei einigen Autoren wurde der Anregungsbereich in zwei Unterregionen eingeteilt, welche fulvinsäureähnlicher (oberhalb einer Anregungswellenlänge von 250 nm, Signal C) und huminsäureähnlicher (unterhalb 250 nm, Signal B) Fluoreszenz zugeschrieben werden (Coble 1996). Allerdings repräsentieren Humin- und Fulvinsäure eine komplexe Mischung verschiedenster organischer Komponenten natürlichen Ursprungs mit nicht auflösender chemischer Struktur, die eher als Kontinuum denn als einzelne Fraktionen angesehen werden sollte. Folglich zeigen Fluoreszenzanalysen von Isolaten sowohl von Fulvinsäure als auch von Huminsäure Signale in beiden Unterregionen, allerdings mit verschiedenen Intensitäten (Alberts und Takacs 2004).

Erwähnenswert ist weiterhin, dass die Termini huminsäureähnliche und fulvinsäureähnliche Fluoreszenz falsch ausgelegt werden könnten, da die Fluoreszenz in diesen Substanzgruppen vorwiegend durch chinoide Strukturen verursacht wird (Klapper et al. 2002), die auch in extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) vorkommen, wie sie von Algen und Cyanobakterien produziert werden (Her et al. 2004, Lee et al. 2006). Es scheint eher ein philosophischer Ansatz zu sein, in dieser Beziehung zwischen EPS und Huminsäuren unterscheiden zu wollen, da letztere ja einen kontinuierlichen Reifeprozess von veränderten (kondensierten) organischen Molekülen im Kohlenstoffkreislauf repräsentieren.

Über die Anwesenheit der Signale A, B und C wird auch im Zusammenhang mit tierischem Süßwasserplankton (Elliot et al. 2006) und mit aeroben und anaeroben Schlämmen (Sheng und Yu 2006) berichtet.

In der Grenzregion zwischen proteinähnlicher und huminstoffähnlicher Fluoreszenz entwickelt sich in den EEMs im Laufe der stationären Phase ein viertes Signal bei 315 nm/396 nm. Dieses Signal wird im weiteren Verlauf Signal X genannt. Die Zuordnung dieses Signals in eine der oben beschriebenen Substanzklassen ist bislang noch unklar. Es könnte verursacht werden durch Tryptophan, welches in ein entsprechendes Protein

eingebunden ist, was zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande führt. Allerdings wären auch andere lösliche mikrobielle Stoffwechselprodukte als Ursache denkbar. Es ist interessant, dass bei Untersuchungen von antarktischen Wasserproben in dieser Region der EEMs ein Signal für mikrobiell produzierte Fulvinsäuren detektiert wurde. In einem derart abgelegenen Gebiet ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Großteil der organischen Materie aus autochthonen mikrobiologischen Prozessen stammt und somit von Algen oder Bakterien produzierte Biomasse die Quelle dieser Substanzen ist (McKnight et al. 2001).

Wahlweise kann diese Grenzregion in der EEM auch als Beginn des Humifizierungsprozesses angesehen werden. Proteine werden demnach während der Humifizierung oxidativ verändert und durchlaufen eine Rotverschiebung in der Emissionswellenlänge in Richtung der huminsäureähnlichen Fluoreszenz. Nach Chen et al. 2003 wird diese Region der EEM marinen Huminsäuren zugeschrieben. Diese zeigen, im Vergleich zu terrestrischen Huminsäuren, ein Fluoreszenzsignal bei kürzeren Wellenlängen. Dadurch können anhand von EEMs Meerwasserproben von Süßwasserproben unterschieden werden (Coble 1996)

Die dritte markierte Region oberhalb einer Emissionswellenlänge $\lambda_{em} = 600$ nm kann Pigmenten zugeordnet werden. Das Signal bei 420 nm/680 nm (Signal D) wird dabei vorwiegend von Chl *a* verursacht. Das ausgedehnte Signal bei 605 nm/645-680 nm (Signal E) besteht aus PC (605 nm/645 nm) und Chl *a* (605 nm/680 nm). Zusätzlich zeigt Chl *a* bei 480 nm/680 nm noch ein weiteres schwaches Fluoreszenzsignal, welches jedoch in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt wird. EEMs der Reinsubstanzen von Chl *a* und PC können dem Anhang entnommen werden. Phycoerythrin als weiteres mögliches Akzessorpigment von Cyanobakterien wird von *M. aeruginosa* nicht produziert. Daher kann bei 544 nm/580 nm kein Signal beobachtet werden. Sämtliche Signale in der rechten unteren Ecke der EEMs (unterhalb der diagonalen Linie des Streulichtes mit der zweifachen Wellenlänge der Anregungsstrahlung) wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da die Fluoreszenzsignale in diesem Bereich überlagert werden durch Artefakte des Beugungsgitters, hervorgerufen von Fluoreszenzsignalen bei den jeweils halben Emissionswellenlängen.

Während der Wachstumsphase werden die EEMs der IS Proben dominiert von den Signalen A und B. Während der stationären Phase wächst Signal X kontinuierlich, die EEMs werden nun jedoch dominiert von Pigmenten mit den Signalen D und E. Chl *a* ist zu Beginn das dominierende Pigment, allerdings scheint es mit zunehmendem Alter der Kultur von PC abgelöst zu werden (Abbildung 4.4 d), obwohl die beiden Signale für eine gesicherte Aussage nicht ausreichend getrennt werden können. Im Gegensatz dazu weisen die EEMs der ES Proben diese Pigmentsignale zu keiner Phase des Lebenszyklus auf (Abbildung 4.4 a, c, e).

Diese Unterschiede lassen sich darauf zurückführen, dass eine aktive Freisetzung von Pigmenten durch vitale Cyanobakterien in die Lösung unter lebensnahen Bedingungen nicht vorteilhaft ist. Bei altersbedingter Lyse findet zwar eine Freisetzung statt, allerdings sind die produzierten Pigmente, und dabei vor allem Chl *a*, außerhalb der Zelle sehr lichtempfindlich und werden rasch photolytisch zersetzt (Raven et al. 2006).

Die EEMs der ES Proben werden zu Beginn der Wachstumsphase dominiert von den Signalen B und C (huminsäure- und fulvinsäureähnliche Fluoreszenz). Zwischen 14 und 38 Wachstumstagen herrscht Signal X klar vor, klingt dann jedoch drastisch ab. Gegen Ende der Zerfallphase der Zellen nach 38 Tagen steigt Signal A (proteinähnliche Fluoreszenz) überproportional an und stellt schließlich die stärkste Fluoreszenzfraktion der ES Proben dar.

4.1.2 Synchron Scans

Die diagonale Linie in Abbildung 4.5 visualisiert den SyncScan. Die vier Pfeile deuten auf die Bereiche der Anregungswellenlängen, bei denen vier deutliche Maxima beobachtet werden können. Es wurde ein Versatz $\Delta\lambda$ von 80 nm zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge gewählt um die vier Signale bestmöglich zu repräsentieren. Die Signale B und D weisen einen deutlich höheren Versatz als 80 nm auf und werden daher durch den SyncScan nicht erfasst. Die Erfassung der Signale A und X ist jedoch sehr gut und nahe ihrem Maximum, wobei die Abweichungen für die beiden Signale in verschiedene Richtungen gehen. Für Signal C wird nur die Grenzregion hin zu längeren Anregungs- und kürzeren Emissionswellenlängen erfasst. Dies resultiert in einer Differenz von ungefähr 20 nm zwischen den Maxima von EEM und SyncScan, sowohl bei der Anregung als auch bei der Emission. Das breite Signal E hingegen wird im SyncScan tendenziell eher bei kürzeren Anregungs- und längere Emissionswellenlängen abgebildet. Dieses Signal setzt sich, wie bereits erwähnt, aus den Pigmenten Chl *a* und PC zusammen, die abhängig von deren Intensität nicht voneinander getrennt werden können. Diese beiden Teilsignale stellen den entscheidenden Punkt für die Anwendbarkeit von EEMs als Methode zur zeitigen Detektion von cyanobakteriellen Blüten dar und in noch stärkerem Maße die Anwendbarkeit von SyncScans als Ersatzparameter für die zeitaufwändigen EEMs. Daher ist es von entscheidender Bedeutung ob die Signalhöhen bei dem ausgewählten Wellenlängenversatz linear korreliert sind mit den Maxima der EEMs.

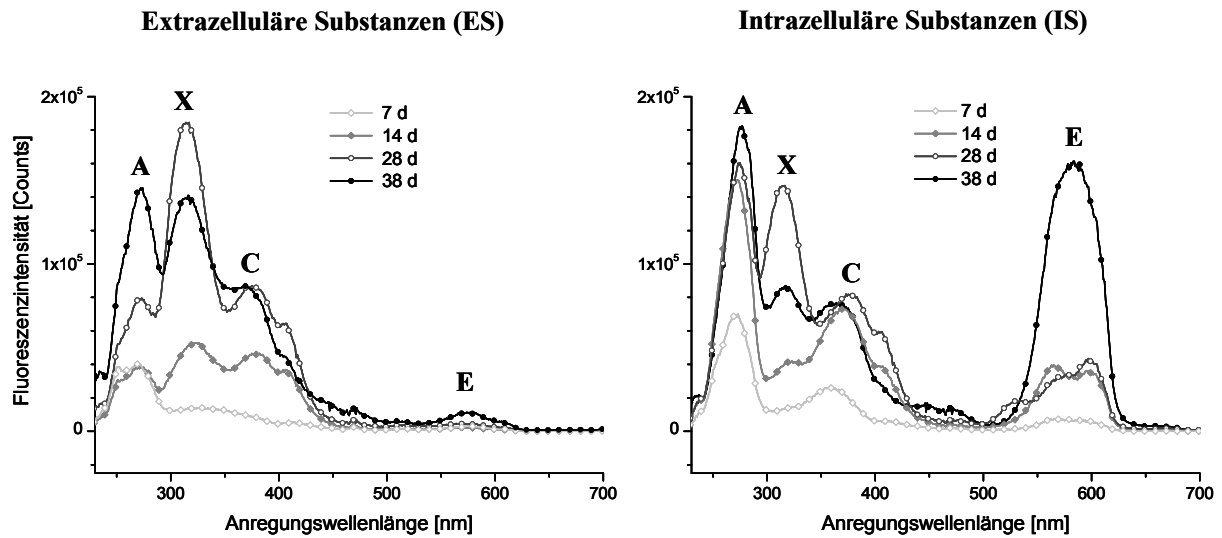


Abbildung 4.6: SyncScan einer Zellkultur von *M. aeruginosa* nach einer Wachstumszeit von 7 (◇), 14 (◆), 28 (○) und 38 (●) Tagen. Die Fluoreszenzanalysen wurden vor (ES) und nach (IS) mechanischer Zellyse durchgeführt. Der Versatz $\Delta\lambda$ zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge betrug 80 nm.

Die SyncScans der ES Proben nach 7 Tagen zeigen nur zwei kleine Signale für Signal A und Signal C (Abbildung 4.6 links). Diese Signale können Überresten der Impfkultur zugeschrieben werden. Während der Wachstumsphase nach Tag 14 wachsen die Fluoreszenzintensitäten der Signale X und C an, während Signal A konstant auf einem sehr niedrigen Niveau bleibt. Dieser Trend bestätigt sich bis zum Ende der stationären Phase an Tag 28, wobei Signal X dominant wird, besonders in den ES Proben. Die absolute Intensität von Signal X der ES Proben ist im Vergleich mit den IS Proben sogar leicht erhöht. Da die IS Proben aus der Summe von extrazellulären und intrazellulären Substanzen bestehen und somit mindestens die gleiche Signalstärke aufweisen müssten, kann die Erklärung nur in einer unbeabsichtigten Degeneration der entsprechenden Substanzen aufgrund des Zellaufschlusses liegen. Eine mögliche Ursache liegt in einem zu hohen Energieeintrag durch den Ultraschall, wodurch die Bildung von freien Radikalen induziert werden kann (Ashokkumar und Grieser 1999). Allerdings wurde durch Blindversuche mit Kaliumiodid in demineralisiertem Wasser eine Bildung von freien Radikalen bei den gewählten Einstellungen ausgeschlossen, da die daraus folgende Bildung von Jod ausblieb. Weiterhin ist es denkbar, dass der leichte Temperaturanstieg, der beim Aufschluss mittels Ultraschall nicht zu verhindern ist, die entsprechende Degeneration induziert hat.

Am Ende der Zerfallphase nach 38 Tagen kann ein überproportionaler Anstieg von Signal A in den ES Proben beobachtet werden, wie es zuvor bereits in den EEMs zu sehen war. Dieses Signal entwickelt sich auch kontinuierlich in den SyncScans der IS Proben während allen

Wachstumsperioden, wohingegen Signal C relativ konstant bleibt (Abbildung 4.6 rechts). Im selben Zeitraum des Zellerfalls ist sowohl bei ES als auch bei IS ein deutlicher Rückgang von Signal X zu beobachten, was die Einschätzung einer relativ instabilen strukturellen Gruppe begründet.

Bemerkenswerterweise steigt die Intensität der Pigmente (Signal E) im SyncScan der IS Probe am Ende der stationären Phase drastisch an, vergleichbar mit den Ergebnissen der EEMs. Nach 14 Wachstumstagen können signifikant getrennte Maxima von Chl *a* und PC beobachtet werden, die sich nach 38 Tagen zu einem einzigen Signal vereinen.

4.1.3 Verschiebung der Signalmaxima

Für eine Beurteilung der Anwendbarkeit der SyncScans gilt es, mögliche Veränderungen in der Lage der Signale zu untersuchen. Eine Abweichung, die nicht parallel zur SyncScan-Achse verläuft, wird sich unweigerlich auf das Verhältnis zwischen den Intensitäten der korrespondierenden Signale von EEM und SyncScan auswirken.

Für alle Signalmaxima konnte in den EEMs eine Verschiebung bis zu 15 nm beobachtet werden, die teilweise nicht in den SyncScans abgebildet wurden. In Abbildung 4.7 sind die Quotienten zwischen den entsprechenden Maxima von EEM und SyncScan dargestellt. Konstante Werte entsprechen somit einer maßstabsgetreuen Abbildung der EEM-Maxima durch die SyncScans.

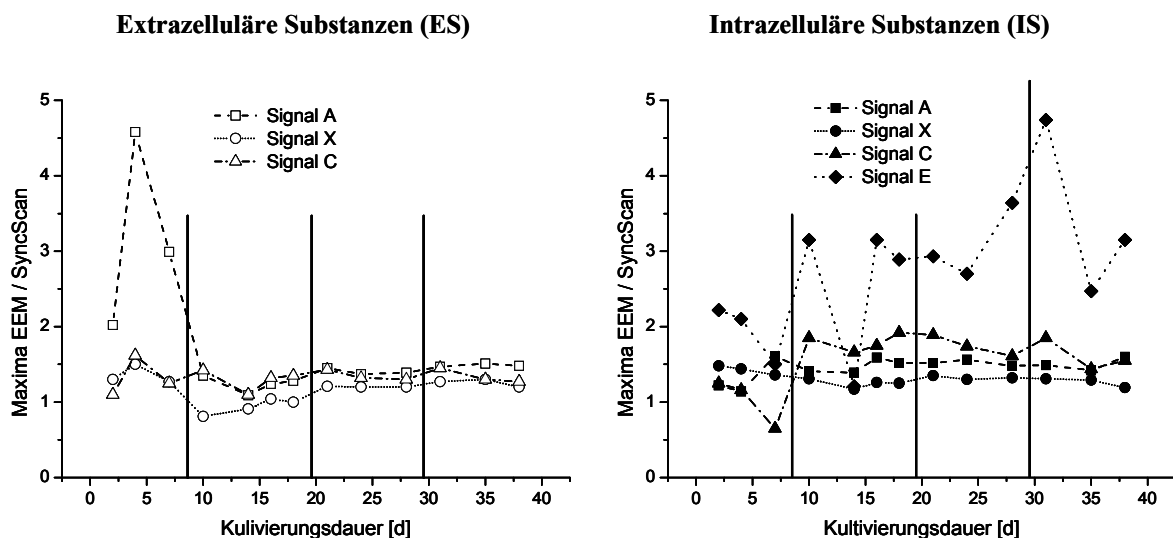


Abbildung 4.7: Vergleichbarkeit der Maxima von EEM und SyncScan für die Signale A, X, C und E einer Kultur von *M. aeruginosa* im Verlauf der verschiedenen Wachstumsphasen. Die Ergebnisse sind dargestellt für ES (links, offene Symbole) und IS (rechts, geschlossene Symbole).

Während der Adaptionsphase zwischen 0 und 10 Wachstumstagen wurden große Variationen für die Mehrzahl der Signale festgestellt. Diese Variationen können allerdings mit den geringen Intensitäten der Signale aufgrund der geringen Zellzahlen erklärt werden, die von den SyncScans nur teilweise oder gar nicht erfasst werden, da die Maxima der Signale nicht alle exakt auf der Linie der SyncScans lagen. Mit Beginn der Wachstumsphase wurden konstante Werte für die Signale A, X und C erreicht, sowohl in ES als auch in IS. Der Quotient für Signal E wies in den IS Proben während des gesamten Lebenszyklus und vor allem am Anfang der Zerfallphase signifikante Abweichungen auf. Dies kann hauptsächlich erklärt werden durch die ungenügende Trennung von Chl *a* und PC, die besonders gegen Ende des Lebenszyklus bei hohen Zellzahlen auftrat.

SyncScans stellen also durchaus ein geeignetes Mittel dar um eine Einschätzung über das spektrale Fluoreszenzmuster von *M. aeruginosa* zu erlangen, ohne eine zeitaufwändige EEM aufzunehmen. Allerdings kann diese Methode nicht ohne die oben erwähnten Einschränkungen (Verschiebung der Signalmaxima, geringe Intensitäten bei geringen Zellzahlen, ungenügende Trennung bei hohen Zellzahlen) herangezogen werden, um mögliche Korrelationen mit cyanobakteriellen Toxinen zu erstellen. Daher werden die Vergleiche zwischen Toxinkonzentrationen und Fluoreszenzintensitäten in der Folge mit den EEM-Daten durchgeführt.

4.1.4 Vergleich von Fluoreszenzintensitäten und Toxingehalt

Der Anstieg sowohl der Fluoreszenzintensitäten als auch des MC-Gehaltes einer Cyanobakterienkultur hängt in erster Linie von der Veränderung der Zellzahl während des Wachstums ab. Um spezifische Veränderungen der Fluoreszenzintensitäten oder des MC-Gehaltes während den verschiedenen Wachstumsphasen zu bewerten, ist es nötig, die Rohdaten mit einem Parameter zu normieren, der die Zellzahl repräsentiert. Hierfür wurde die Chl *a*-Konzentration herangezogen.

Während der Adaptionsphase der Kulturen zwischen 0 und 10 Tagen wird das spektrale Muster sowohl von ES als auch von IS dominiert durch Rückstände der Impfkultur (Signal A) und die Intensitäten der Signale sind generell sehr niedrig. Pigmente fehlen nahezu vollständig aufgrund ihrer photochemischen Instabilität und der niedrigen Zellzahlen. Schon geringe Variationen der Chl *a*-Konzentration verändern daher die normierten Parameter erheblich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden daher in den folgenden Abbildungen und Diskussionen die Daten der Adaptionsphase ausgespart.

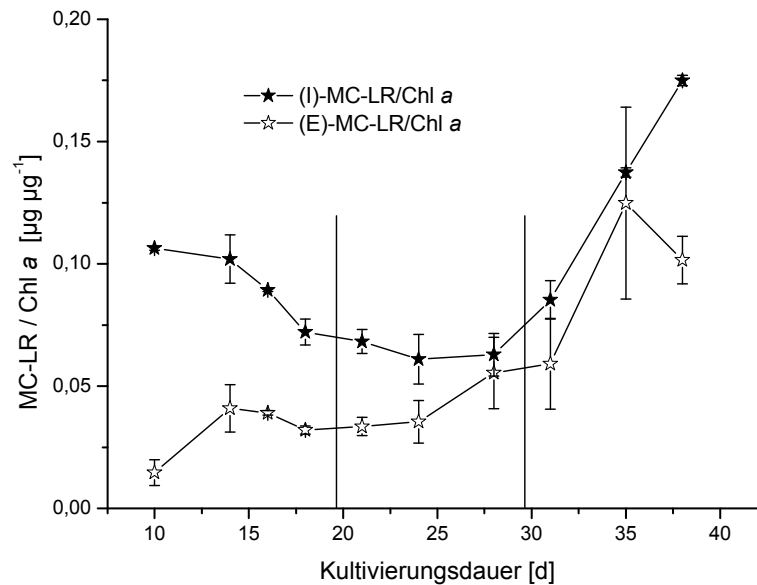


Abbildung 4.8: Mittlere normierte (\triangleq Chl *a* spezifische) MC-Konzentration zweier Zellkulturen von *M. aeruginosa* während der verschiedenen Wachstumsperioden vor (offene Symbole, (E)-MC-LR) und nach (geschlossene Symbole, (I)-MC-LR) mechanischer Lyse der Zellen.

Das Hauptziel der Untersuchung der verschiedenen Arten von Fluoreszenzanalysen lag in der Suche nach einer schnellen und weltweit einsetzbaren Methode um die Konzentration der hochpotenten, von Cyanobakterien produzierten Toxine in Oberflächengewässern abzuschätzen und zu bewerten.

Die mittlere zellspezifische MC-LR-Konzentration zweier Kulturen, also die absolute MC-LR-Konzentration im Verhältnis zur entsprechenden Chl *a*-Konzentration während der verschiedenen Wachstumsphasen ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Während des gesamten Lebenszyklus lagen die intrazellulären ((I)-MC-LR) über den extrazellulären ((E)-MC-LR) Toxinkonzentrationen. Für (I)-MC-LR konnte zunächst ein deutlicher Rückgang bis zum Ende der stationären Phase nach 28 Tagen festgestellt werden, gefolgt von einem drastischen Anstieg während der Zerfallsphase. Für (E)-MC-LR zeigte sich hingegen während der Wachstumsphase, der stationären Phase und auch zu Beginn der Zerfallsphase ein mehr oder minder kontinuierlicher Anstieg und erst am Ende der Zerfallsphase wurden vermehrt Toxine freigesetzt. Zu Beginn der Wachstumsphase weisen die Zellen einer Kultur die höchste Vitalität auf und die Zeitspanne für eine Akkumulation der aktiv ausgeschiedenen Toxine ist dem Alter der Kultur entsprechend kurz. Folgerichtig war dort der Unterschied zwischen (E)-

MC-LR und (I)-MC-LR am größten. Im Laufe der stationären Phase der Kultur glichen sich die Konzentrationen zunehmend an bei einem Wert von 0,05 mg je mg Chl *a*, was bedeutet, dass ein Großteil der Toxine aktiv ausgeschieden wurde. Am Ende der stationären Phase, bei zunehmender Zelllyse, stiegen nicht nur die normierten Konzentrationen von (E)- sondern auch die von (I)-MC-LR rapide an (Abbildung 4.8). Dieser deutliche Anstieg der normierten Konzentrationen um einen Faktor 3 wurde hauptsächlich verursacht durch den Anstieg der absoluten MC-LR-Konzentration. Zwischen 24 und 38 Wachstumstagen stieg die absolute Toxinkonzentration für Kultur III von 74,4 auf 180,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ für (E)-MC-LR und von 128,5 auf 311,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ für (I)-MC-LR. Allerdings wurde dieser Effekt durch die durch Zelllyse bedingte Abnahme der Chl *a*-Konzentration im selben Zeitraum von 2,13 auf 1,78 mg L^{-1} (siehe dazu Abbildung 4.3) teilweise noch verstärkt. Gleichwohl scheinen die Zellen während der Stagnationsphase die MC-LR-Produktion sogar noch zu intensivieren, was den Ergebnissen von Robillot et al. 2000 widerspricht. Dadurch wird deutlich, wie wichtig entsprechende Werkzeuge für eine Detektion von toxinproduzierenden Cyanobakterienblüten zu einer frühen Wachstumsphase sind um entsprechende Gegenmaßnahmen einzuleiten. Fluoreszenzsignale der cyanobakteriellen Stoffwechselprodukte können ein solches Werkzeug darstellen.

Beim Vergleich der normierten (d.h. Chl *a*-spezifischen) MC-LR-Konzentrationen mit Werten anderer Studien findet sich eine hohe Übereinstimmung. So überwachten Izydorczyk et al. 2009 cyanobakterielles Wachstum, hauptsächlich ebenfalls verursacht durch *M. aeruginosa*, in einem Trinkwasserreservoir in Polen und korrelierten die Toxinkonzentration mit der Chl *a*-Konzentration. Für (I)-MC wurde ein durchschnittlicher Wert von 0.08 mg mg^{-1} (cyanobakterielles) Chl *a* und ein Maximalwert von 0.28 mg mg^{-1} Chl *a* festgestellt. Der Korrelationskoeffizient betrug dabei $r = 0,70$. In der vorliegenden Arbeit mit der Laborkultur von *M. aeruginosa* (Abbildung 4.8) wurden in den verschiedenen Wachstumsphasen (I)-MC-LR-Konzentrationen zwischen 0.06 und 0.18 mg mg^{-1} Chl *a* gemessen.

Um die Verwendbarkeit von Fluoreszenzanalysen zu evaluieren, galt es, die Korrelationen zwischen den einzelnen EEM Signalen und den normierten MC-LR-Konzentrationen zu analysieren. In Abbildung 4.9 werden sowohl für die ES Proben (links) als auch für die IS Proben (rechts) die MC-LR-Konzentrationen verglichen mit den Maxima des proteinähnlichen Signals A, des Signals X und des huminsäureähnlichen Signals C. Zusätzlich wurde für die IS Proben das Pigmentsignal E ausgewertet. Alle Werte sind normiert auf den Chl *a*-Gehalt.

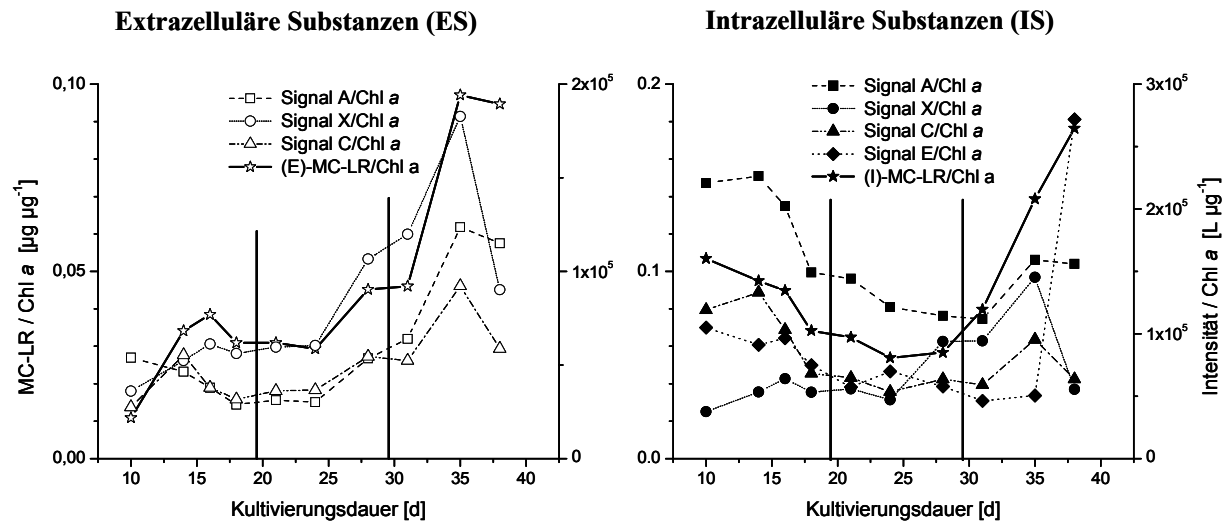


Abbildung 4.9: Normierte (d.h. Chl *a*-spezifische) MC-LR-Konzentration [☆,★] und normierte Fluoreszenzintensitäten (EEM) der Signale A, X und C für ES (links, offene Symbole) und A, X, C und E für IS (rechts, geschlossene Symbole) einer Kultur von *M. aeruginosa*.

Für die ES Proben ergibt sich eine gute Übereinstimmung für alle Fluoreszenzsignale (A, X, C). Der Anstieg von aktiv ausgeschiedenem MC-LR (pro Zelle) zu Beginn der stationären Phase wird ebenso gut abgebildet wie die Abnahme am Ende der stationären Phase, d.h. zu Beginn der Zerfallsphase. Die Korrelationskoeffizienten betragen $r = 0,91$ für Signal A, $r = 0,79$ für Signal X und $r = 0,85$ für Signal C. Somit ergibt sich innerhalb der untersuchten Fluoreszenzsignale kein Frühwarner für (E)-MC-LR, allerdings können die Toxinkonzentrationen sehr gut nachvollzogen werden.

Im Bereich der Wasseraufbereitung ist allerdings (I)-MC-LR der bedeutungsvollere Parameter, da aus einer fehlerhaften Behandlung des Rohwassers eine induzierte Toxinfreisetzung resultieren kann. Das normierte Fluoreszenzsignal E, welches durch PC dominiert wird, folgt im Falle der Proben von IS dem ansteigenden Toxingehalt zu Beginn der stationären Phase und kann daher als Indikatorsubstanz für die (I)-MC-LR-Konzentration herangezogen werden ($r = 0,75$). Diese Aussage wird ebenfalls gestützt durch die Resultate von Izydorczyk et al. 2005.

Die Signale A ($r = 0,34$) und C ($r = 0,26$) sind dagegen nicht geeignet, die MC-LR-Produktion der Cyanobakterien in dem Maße anzuzeigen wie die cyanobakteriellen Pigmente und weder für eine Prognose noch für eine Indikation der Toxinkonzentration zu verwenden. Signal X, welches strukturell nicht endgültig zugeordnet werden konnte, weist ein Maximum zu Beginn der stationären Phase nach 28 Tagen Wachstum auf. Zu diesem Zeitpunkt beginnt der steile Anstieg der (I)-MC-LR-Konzentration. Die Substanzen, die in einem Bereich von

$\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 315 \text{ nm}/396 \text{ nm}$ fluoreszieren, erreichen ihr Maximum bereits 7 – 10 Tage vor MC-LR. Daraus resultiert ein sehr geringer Korrelationskoeffizient ($r = 0,2$), dieses Signal stellt jedoch zumindest für *M. aeruginosa* ein potenzielles Werkzeug für die Prognose ansteigender zellbezogener MC-LR-Konzentrationen dar. Zwar hängen die absoluten Toxinkonzentrationen von der zellbezogenen Menge an produzierten Toxinen und von der absoluten Zellzahl ab und das Maximum der Chl *a* spezifischen Intensität von Signal X wird erst zu Beginn der stationären Phase erreicht, zu der sich die Zellzahl nicht mehr wesentlich ändert. Aber der anschließende Anstieg der zellbezogenen (I)-MC-LR-Konzentration um nahezu 300% kann prognostiziert werden.

Eine Einschränkung der vorgestellten Methodik liegt in der Normierung der Fluoreszenz- und Toxindaten mit Hilfe eines zellgebundenen Parameters, obgleich dieser Schritt notwendig ist. Dieser Parameter kann, um die Erfordernisse einer zeitnahen Analytik zu erfüllen, jedoch nicht durch Auszählung der Zellen erlangt werden, sondern nur auf repräsentativen Substanzen wie z.B. Chl *a* basieren. Chl *a* wird jedoch in hohem Umfang von der Mehrzahl aller phototrophen Organismen produziert. Solange, wie im Falle einer Cyanobakterienblüte, von einer Spezies mehr als 90% der gesamten Biomasse produziert werden, stellt dieser Umstand kein Problem dar. Für eine Vorhersage bevorstehender Blüten zu einem Zeitpunkt, an dem nur wenige Zellen vorhanden sind, muss eine Methode verwendet werden, um cyanobakteriell produziertes Chl *a* von dem anderer Organismen zu unterscheiden. Izydorczyk et al. 2009 fanden bei der Untersuchung von Seewasserproben einen zufriedenstellenden Zusammenhang ($r = 0,68$) zwischen cyanobakterieller Biomasse und cyanobakterieller Chl *a*-Konzentration, ebenfalls gemessen mittels Fluoreszenz nach einer Methode entwickelt von Beutler et al. 2002. Die in der vorliegenden Arbeit getroffenen Entscheidung, die Chl *a*-Konzentration als zellgebundenen Parameter zur Normalisierung der Fluoreszenz- und Toxindaten heranzuziehen, wird dadurch bestätigt.

Die Fluoreszenzanalysen wurden somit erfolgreich bezüglich ihrer Verwendbarkeit als Beobachtungs- und Kontrollinstrument für das Wachstum einer toxinproduzierenden Laborkultur von *M. aeruginosa* erprobt.

Die Korrelation von EEM-Maxima zu Chl *a*- und MC-LR-Konzentrationen ergab eine potentielle Verwendung des cyanobakteriellen Pigments PC (Signal E) zur Indikation des Wachstumsverhaltens des untersuchten Cyanobakteriums. Zusätzlich reflektiert Signal X bei 315 nm/396 nm den steilen Anstieg der intrazellulären Toxinkonzentration mit einem Vorlauf von einigen Tagen, was es möglicherweise für die Verwendung zur Prognose von

Cyanobakterienblüten prädestiniert. Die Komponenten bzw. chemischen Strukturen, aus denen dieses Signal hervorgeht, sind jedoch nicht vollständig aufgeklärt.

Die beschriebene Prozedur ist umso attraktiver, als die Fluoreszenzanalysen durch die Aufnahme von SyncScans beschleunigt werden können, auch wenn leichte Signalverschiebungen während der Wachstumsphasen gefunden wurden und zu Einschränkungen in der Verwendung der SyncScans führten.

Zudem sind fluoreszenzspektroskopische Messvorrichtungen wesentlich weiter verbreitet und in ihrer Verwendung wirtschaftlich eher realisierbar als Methoden zur Quantifizierung einzelner cyanobakterieller Stoffwechselprodukte und dabei insbesondere der Toxine.

Anhand von Messungen an Realproben gilt es in zukünftigen Studien zu validieren, ob die hier beschriebenen Zusammenhänge übertragbar sind auf andere cyanobakterielle Spezies und inwieweit die Anwesenheit artfremder phototropher Organismen die Verwendung beeinflusst.

4.2 Fraktionierung der Cyanobakterienblüte vom Rinderfeldsee

In den folgenden Abschnitten steht die Charakterisierung der Phänomene im Vordergrund, die bei der Aufbereitung einer cyanobakteriellen Blüte mittels Membranfiltration auftreten. Der Zusammenhang im Rahmen der Arbeit ist in Abbildung 4.10 hervorgehoben.

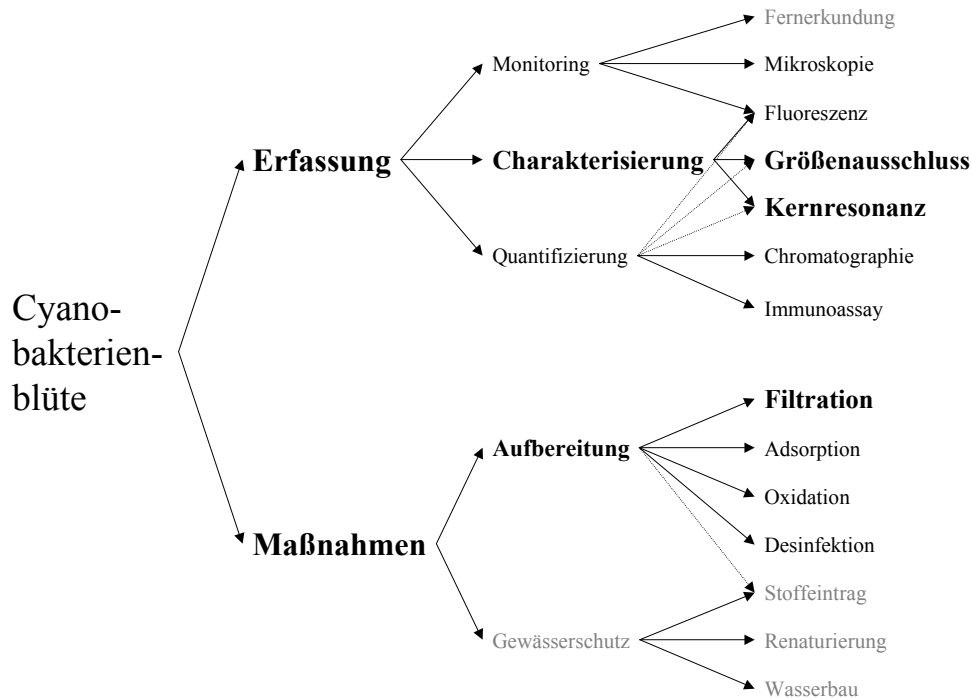


Abbildung 4.10: Eingliederung der Charakterisierung von Deckschichten und Permeaten bei der Membranfiltration mittels NMR und SEC in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

Der Kernpunkt dieser Abschnitte ist die Bildung von Deckschichten und deren Auswirkung auf die Trennleistung der Membran. Für die Untersuchung der Deckschichten bei der Fraktionierung cyanobakteriell kontaminierter Gewässer wurden verschiedener Ausgangsproben verwendet, die sich aus der Originalprobe und zwei modifizierten Proben einer Cyanobakterienblüte im Rinderfeldsee, einem Badesees im Mein-Tauber-Kreis, zusammensetzen (siehe Abschnitt 3.3.1). Die Art der Modifikation, mehrtägige Einwirkung von Sonnenstrahlung und ein mechanischer Zellaufschluss, wurden gewählt um mögliche Effekte abzubilden, die im Vorfeld einer Aufbereitung solcher Gewässer auftreten können. Die Zellen einer Blüte sammeln sich am Ende ihres Lebenszyklus durch Einschluss von Gasblasen in großen Zellaggregaten an der Oberfläche des Gewässers, wodurch sie der Sonneneinstrahlung in hohem Maße ausgesetzt sind. Eine mechanische Lyse der Zellen kann in verschiedenen Stufen der Aufbereitung oder bereits bei der Entnahme des Rohwassers

auftreten. Daraus entstehende Probleme wie eine induzierte Toxinfreisetzung werden in Abschnitt 4.4 näher betrachtet.

4.2.1 Charakterisierung der modifizierten Proben

Eine Charakterisierung der verschiedenen in Abschnitt 3.5.2.3 beschriebenen Feed- und Permeatlösungen ist in Tabelle 4.1 gegeben. Die Trübung ermöglicht dabei Rückschlüsse auf den Anteil an partikulären Substanzen, hauptsächlich cyanobakterielle Zellen. Es wird deutlich, dass die unbehandelte Seewasserprobe wesentlich höhere nephelometrische Trübungswerte aufweist als die zwei mechanisch bzw. photolytisch modifizierten Ausgangslösungen. Da hierbei keine Entfernung der Partikel mittels Membranfiltration oder durch Sedimentationsprozesse stattgefunden hat, ist die verringerte Trübung ausschließlich auf eine Eliminierung der Partikel von R_{mix} während des mechanische Zellaufschlusses bzw. deren chemische oder biologische Umsetzung während der 7-tägigen Sonneneinstrahlung zurückzuführen.

Im Rahmen der Filtrationsprozesse werden während der MF der unveränderten und der mechanisch aufgeschlossenen Probe vom Rinderfeldsee (R_{mix} bzw. $R_{\text{mix HH}}$) bei einer nominellen Porengröße von 5 μm nahezu alle für die Trübung verantwortlichen Partikel entfernt. Dies kann nicht ausschließlich mit einem Rückhalt der Membran erklärt werden. Es ist davon auszugehen, dass sich aufgrund des Filtrationsmodus (Dead-End) innerhalb kürzester Zeit eine Deckschicht bildet, welche die Rückhalteeigenschaften der Membran merklich in Richtung kleiner Teilchendurchmesser verändert. Obwohl die durch Sonneneinstrahlung modifizierte Probe $R_{\text{mix UV}}$ höhere Trübungswerte aufweist als $R_{\text{mix HH}}$, wird die Trübung durch die MF nur um 85% reduziert, Dies kann sowohl auf eine geringere durchschnittliche Partikelgröße als auch auf eine veränderte Struktur der Deckschicht hinweisen.

Die spezifische UV-Absorption (SUVA) korreliert die UV-Absorption einer Wasserprobe mit deren DOC-Gehalt. Je höher die SUVA, desto höher ist die Fraktion der hydrophoben natürlichen organischen Materie (NOM). Die Ausgangssuspensionen weisen alle vergleichsweise niedrige Werte auf, die jedoch im Rahmen der Membranfiltration ansteigen. Dies lässt Rückschlüsse auf einen selektiven Rückhalt hydrophiler NOM zu, insbesondere durch die MF bzw. deren Deckschicht.

Tabelle 4.1: Trübung, TOC, DOC, SUVA₂₅₄ und Konzentrationen des als Phosphat gelöst vorliegenden Phosphor für die verschiedenen Ausgangslösungen und die entsprechenden Permeate (P) der Membranen mit einem MWCO von 5 µm (MF), 100 kDa (UF1) und 1 kDa (UF2).

Probe	Trübung in NTU	TOC in mg L ⁻¹	DOC in mg L ⁻¹	SUVA₂₅₄ in L (mg m) ⁻¹	PO₄³⁻-Phosphor in mg L ⁻¹
R _{mix}	150,0	13,5	11,7	1,55	0,03
R _{mix} P MF	1,3	7,4	7,4	2,40	0,05
R _{mix} P UF1	0,2	7,4	7,3	2,35	0,06
R _{mix} P UF2	1,5	5,2	5,2	1,97	0,06
R _{mix} HH	25,0	13,4	10,7	1,74	0,19
R _{mix} HH P MF	1,3	8,2	8,2	2,21	0,17
R _{mix} HH P UF1	0,2	7,9	7,9	2,26	0,15
R _{mix} HH P UF2	0,8	3,9	3,9	2,60	0,12
R _{mix} UV	42,0	15,1	12,1	1,10	0,48
R _{mix} UV P MF	6,3	10,5	11,0	1,27	0,32
R _{mix} UV P UF1	0,3	8,1	8,1	1,62	0,32
R _{mix} UV P UF2	0,7	8,1	8,2	1,67	0,31

Der Gehalt der Ausgangslösungen an Gesamt-Phosphor, der sich zusammensetzt aus zellgebundenem, an Zellfragmenten adsorbiertem oder gelöstem Phosphor, betrug bei allen drei Modifikationen des Seewassers ca. 0,6 mg L⁻¹. Dies entspricht nach den Wasserrahmenrichtlinien der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) einem Gewässer mit eingeschränkter Qualität (Qualitätsstufe III). In den Experimenten mit R_{mix} und R_{mix} HH verändert sich dessen Konzentration nicht signifikant während der verschiedenen Filtrationsschritte. In den Proben der unveränderten Seeprobe R_{mix} sind die Konzentrationen an PO₄³⁻-Phosphor in gelöster Form mit 0,03 – 0,06 mg L⁻¹ generell sehr niedrig. Somit ist ein Großteil des Gesamt-Phosphor an oder in den Zellen gebunden. Die Permeate zeigen gegenüber der Ausgangssuspension leicht erhöhte Werte, was auf eine teilweise Zelllyse während der Filtration zurückzuführen sein könnte. Die Konzentration in den Proben von R_{mix} HH liegt dagegen bis zu 6 mal höher, was erklärt werden kann durch die mechanische Lyse der Zellen während der Hochdruckhomogenisierung. Dabei wird Phosphor, welcher vorher als Adenosintriphosphat oder Polyphosphat in der Zelle gebunden war, in den gelösten Zustand überführt. Etwa 70% des Gesamt-Phosphor sind jedoch immer noch nicht in freier Lösung, sondern an Zellfragmente gebunden. Während der Filtrationsschritte sinkt die Konzentration an gelöstem Phosphor kontinuierlich, aber in geringem Maße, bedingt durch Adsorption an bzw. Rückhalt durch Membran und Deckschicht.

Im Fall von $R_{\text{mix UV}}$ sind die Konzentrationen an gelöstem Phosphor in allen Proben deutlich erhöht. In der Ausgangslösung wurde ein Großteil des zellgebundenen Phosphor (etwa 80%) durch eine physiko-chemische oder biologische Umsetzung der Cyanobakterien freigesetzt und liegt in gelöster Form vor. Allerdings wurden im Gegensatz zu den anderen Ausgangslösungen 33% des gelösten Phosphor während des ersten Filtrationsschrittes (MF) entfernt, wodurch erneut deutlich wird, dass eine Veränderung in der Struktur der gelösten und suspendierten Partikel und somit in der Charakteristik der Deckschicht stattgefunden hat, der nach gegenwärtigem Kenntnisstand hauptverantwortlich ist für den Rückhalt der gelösten Materie, entweder durch sterische Effekte, durch elektrostatische Abstoßung oder durch Adsorptionseffekte.

Die TOC-Werte bestätigen diese Ergebnisse. R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ weisen ähnliche TOC-Werte auf, der TOC von $R_{\text{mix UV}}$ ist dagegen leicht erhöht, wobei die Erhöhung auf eine Freisetzung von DOC aus den Polyethylenbehältern während der Bestrahlung zurückzuführen ist. Die MF-Membran weist bei der Filtration von $R_{\text{mix UV}}$ mit 31% zwar einen unerwartet hohen Rückhalt auf, liegt damit aber deutlich unter den Rückhalten bei R_{mix} (46%) und $R_{\text{mix HH}}$ (39%). Anhand des Unterschiedes von TOC und DOC der Proben wird ersichtlich, dass sich der Anteil des organischen Kohlenstoffs, der bei der MF zurückgehalten wird, stets in etwa zu gleichen Teilen aus POC und DOC zusammensetzt.

Die TOC-Konzentrationen der Permeate entsprechen den jeweiligen DOC-Konzentrationen, der POC wird also bei allen Proben bereits im ersten Filtrationsschritt vollständig entfernt. Im Falle von R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ entsprechen die TOC-Konzentrationen der Permeate der MF denen der UF1. Durch die UF1 werden also keine weiteren organischen Substanzen entfernt. Dies zeigt an, dass die MF inklusive Deckschicht bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ eine Trenngrenze aufweist, die nicht über derjenigen der UF1 (MWCO = 100 kDa) liegt. Aus Sicht eines Wasserwerkes sind hohe Rückhalte des DOC prinzipiell erwünscht. Die Ausbildung einer Deckschicht hat jedoch zur Folge, dass zur Aufrechterhaltung des Permeatflusses eine höhere transmembrane Druckdifferenz benötigt wird, was höhere Energiekosten bedeutet. Die benötigte Druckdifferenz der MF lag am Ende des Filtrationszyklus über derjenigen der UF1. Da die MF vornehmlich zur kostengünstigen Entfernung von partikulären Bestandteilen eingesetzt werden soll, sind bei der Filtration von Cyanobakterienblüten geeignete Maßnahmen gegen die Ausbildung der Deckschicht während der MF zu treffen. Der Unterschied der TOC-Konzentrationen der Permeate von MF und UF1 im Fall der bestrahlten Probe $R_{\text{mix UV}}$ zeigt, dass hier die MF-Deckschicht nicht so kompakt ist oder der DOC sich im Laufe der

Bestrahlung in Struktur und Größe verändert hat und eine homogenere Größenverteilung aufweist.

Durch die UF 2 wird bei R_{mix} und vor allem bei $R_{\text{mix HH}}$ ein deutlicher Rückgang des TOC bewirkt. Für $R_{\text{mix UV}}$ findet sich zwischen den Permeaten von UF1 und UF2 kein Unterschied und der Gesamtrückhalt aller Filtrationsschritte lag deutlich unter dem Rückhalt für R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$. Der geringe Rückhalt nach der UF2 ist aus aufbereitungstechnischer Sicht ebenfalls problematisch, da die Entfernung des DOC in diesem Filtrationsschritt im Vordergrund stand. ^{13}C -NMR-Spektren und SEC-Chromatogramme können zur weiteren Aufklärung der strukturellen Veränderungen der Deckschichten bzw. Permeate beitragen und werden in Kapitel 4.2.3 diskutiert.

4.2.2 Rückhalt von MCs

In den Proben vom Rinderfeldsee konnten aufgrund der Anwesenheit des Fragments $m/z = 135,4$ (ADDA) zwei Varianten von MCs nachgewiesen werden. Erstere wurden mittels LC-ESI-MS/MS eindeutig identifiziert als MC-LR. Bei letzterer wurde eine Übereinstimmung mit MC-RR in Retentionszeit, Masse und Art der Fragmente gefunden. Allerdings wich das Verhältnis der Fragmente in der Probe um mehr als 20% von dem Verhältnis der gemessenen MC-RR-Standards ab und das MC in der Probe konnte somit nicht eindeutig als solches identifiziert werden (Carvalho et al. 2008). Dennoch wird es in der Folge mit MC-RR bezeichnet und mittels MC-RR-Standard kalibriert. Die extrazellulären Konzentrationen in R_{mix} betragen $\rho(\text{MC-LR}) = 0,16 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ und $\rho(\text{MC-RR}) = 2,7 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Die absoluten Konzentrationen sind in Abbildung 4.11, die relativen Konzentrationen inklusive DOC-Werten in Abbildung 4.12 dargestellt. Obwohl die Blüte zum Zeitpunkt der Probenahme bereits 2 Wochen andauerte, war ein Großteil der MCs immer noch zellgebunden. Nach dem mechanischen Zellaufschluss mittels HH stiegen die Konzentrationen an auf $\rho(\text{MC-LR}) = 6,1 \pm 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ und $\rho(\text{MC-RR}) = 25,4 \pm 5,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Diese Konzentrationen stellen die Summe aus extrazellulären und intrazellulären MC dar. Die Konzentration von MC-RR lag in allen Ausgangsproben deutlich über der von MC-LR, obwohl die Mehrzahl der Stämme von *M. aeruginosa* vorwiegend MC-LR produziert. Allerdings ist bekannt, dass einige *Microcystis*-Stämme zwar hohe Konzentrationen an MCs, aber wenig bis gar kein MC-LR produzieren (Jones et al. 1995). In der unveränderten Probe R_{mix} betrug die MC-RR-Konzentration in etwa das 17-fache derer von MC-LR. In den übrigen Proben unterschieden sich die beiden Varianten ungefähr um einen Faktor 4, was durch die verschiedenen Skalen in Abbildung 4.11 verdeutlicht wird. Während der

einwöchigen Einwirkung von Sonnenlicht unter Sauerstoffausschluss wurden 25% MC-LR und 35% MC-RR entweder photolytisch oder biologisch umgesetzt.

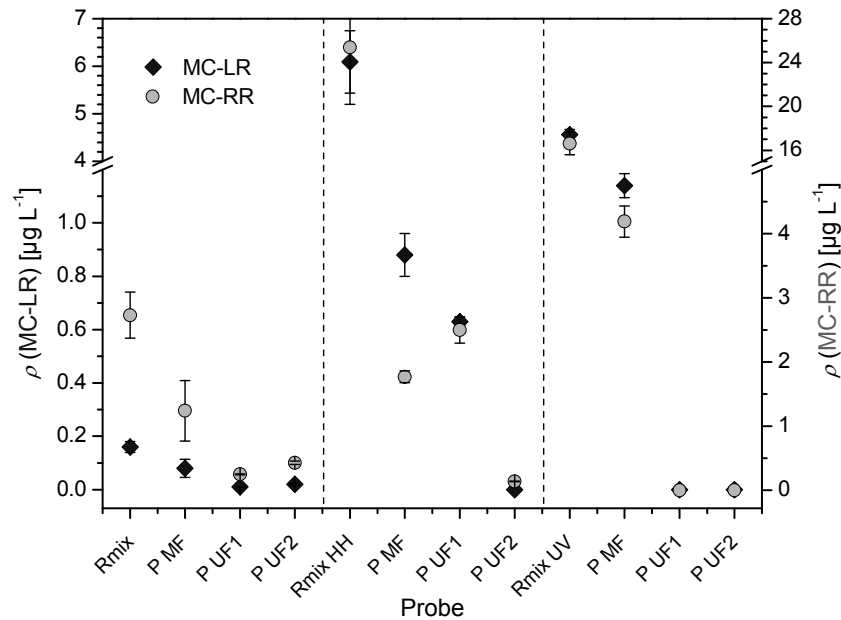


Abbildung 4.11: Konzentrationen von (E)-MC-LR und (E)-MC-RR in den verschiedenen Ausgangslösungen und Permeaten der Rinderfeldseeproben.

In Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 ist der Rückhalt von MC-LR, MC-RR und TOC (in absoluten bzw. relativen Konzentrationen) durch die unterschiedlichen Membranen und Deckschichten dargestellt. Es wird ersichtlich, dass während der MF der verschiedenen Ausgangsproben ein hoher Rückhalt sowohl von Toxinen als auch von weiteren organischen Substanzen erreicht wurde, was auf die Ausbildung einer fraktionierenden Deckschicht bestehend aus suspendierten Zellen oder Zellfragmenten schließen lässt.

Die Charakteristik der Deckschichten, die für die TOC-Eliminierung festgestellt wurde (siehe Tabelle 4.1), spiegelt sich nicht unmittelbar in der Entfernung von MC-LR und MC-RR wider. Die Deckschicht, die während der MF von R_{mix} gebildet wurde, wies mit 53% bzw. 55% den geringsten Eliminierungsgrad auf. Dies war jedoch immer noch deutlich mehr als aufgrund der nominellen Trenngrenze der Membran zu erwarten war und resultierte in einer Konzentration für MC-RR, die nur leicht über dem Grenzwert der WHO lag. Der Vergleich der MC-Konzentrationen in den Permeaten von MF und UF1 zeigt allerdings, dass MCs im Gegensatz zum TOC wesentlich besser durch die Membran mit einer Trenngrenze von 100 kDa zurückgehalten wurden als durch die Deckschicht der MF. Beim Vergleich mit dem

Rückhalt der Deckschicht von $R_{\text{mix HH}}$ ergaben sich dort mit 85% bzw. 93% wesentlich höhere Werte. Dabei müssen jedoch die deutlich höheren Anfangskonzentrationen berücksichtigt werden. Auch der Rückhalt der Deckschicht von $R_{\text{mix UV}}$ bezüglich MCs lag mit 75% über dem von R_{mix} , was aufgrund der TOC-Werte nicht zu erwarten war. Aufgrund der höheren Anfangskonzentration waren die absoluten MC-Konzentration jedoch stets über denen von R_{mix} und damit zumindest im Fall von MC-RR auch deutlich über dem Grenzwert der WHO. Der relative Rückhalt von MC-LR und MC-RR war ähnlich, abgesehen von den Unterschieden im Rückhalt von UF1 und UF2 bei R_{mix} , die allerdings nicht auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen sind, sondern sich eher mit den sehr geringen Konzentrationen von MC-LR in den Permeaten von R_{mix} erklären lassen, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des ELISA lagen.

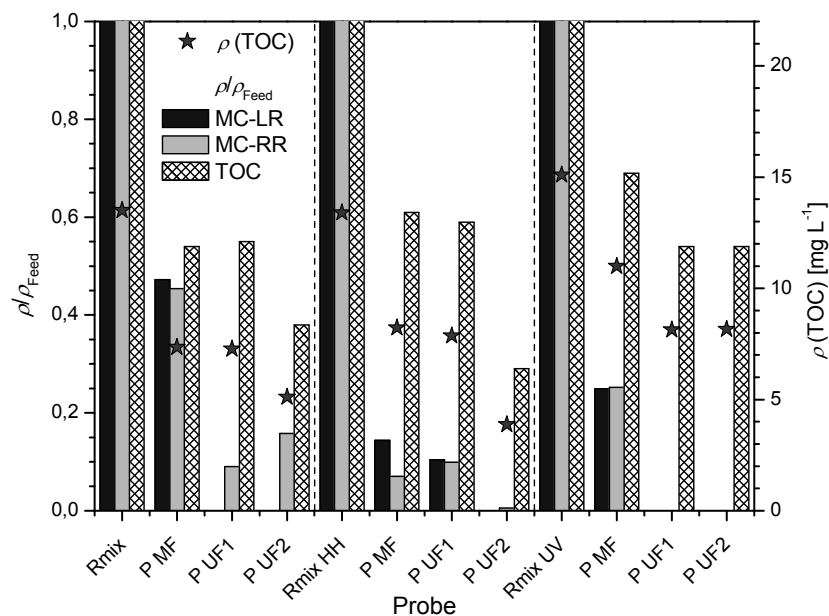


Abbildung 4.12: Relative Konzentration ρ/ρ_0 für MC-LR, MC-RR und TOC und absolute Konzentration $\rho(\text{TOC})$ in den verschiedenen Ausgangslösungen und Permeaten der Rinderfeldseeproben.

In Abbildung 4.12 werden die Unterschiede zwischen MC- und TOC-Rückhalt noch einmal verdeutlicht. Das Verhalten des TOC in R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ ist ähnlich, was mit Hilfe der SEC in den folgenden Abschnitten gezeigt wird. Die Deckschichten weisen jedoch Unterschiede in ihrer physikalischen Struktur auf, was in unterschiedlichen MC-Rückhalten resultiert.

4.2.3 Untersuchung der strukturellen Veränderungen

Für eine detaillierte Untersuchung der strukturellen Veränderungen der verschiedenen Feedlösungen und Fraktionen der Membranfiltration wurden die Methoden der SEC und der Festkörper ^{13}C NMR verwendet.

4.2.3.1 Größenausschlusschromatographie

Bei der SEC ist zu berücksichtigen, dass hydrophobe organische Substanzen unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig von der Säule eluiert werden können und damit der chromatographierbare Anteil stets kleiner ist als der gesamte DOC. Der chromatographierbare Anteil kann durch Bypass-Messungen bestimmt werden und lag bei den in der Folge diskutierten Proben zwischen 86 und 91%. Das Totvolumen V_0 des verwendeten Systems betrug 28,7 mL, das Permeationsvolumen V_P bei 54,1 mL. Substanzen mit $V_E < 35$ mL (Fraktion I), welche aufgrund ihrer Molekülgröße nicht in die Poren des Säulenmaterials eindringen können und im Bereich von V_0 eluieren, werden Biopolymeren, also hauptsächlich Polysacchariden zugeordnet. Substanzen mit $35 \text{ mL} < V_E < 50$ mL (Fraktion II) liegen in einem Bereich, der allgemein den Huminstoffen und Huminstoffhydrolysaten (sog. Building Blocks) zugesprochen wird. In diesem Bereich sind ebenfalls die in Abschnitt 4.1 angesprochenen cyanobakteriellen Stoffwechselprodukte mit huminsäureähnlicher Fluoreszenz zu vermuten. In Fraktion III eluieren niedermolekulare Säuren ($V_E > 50$ mL) sowie Amphiphile und Neutralstoffe ($V_E > 55$ mL).

In Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.15 sind die DOC-Signale der SEC für die unbehandelten und modifizierten Proben vom Rinderfeldsee R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$ und die dazugehörigen Permeate von MF, UF1 und UF2 gegeben. Die Chromatogramme wurden normalisiert auf eine Gesamtfläche von 100%. So können relative Änderungen in der Zusammensetzung des DOC besser visualisiert und beurteilt werden. Die absoluten DOC-Konzentrationen der Permeate der jeweiligen Probe entsprechen den TOC-Werten in Abbildung 4.12. Die Ausgangsproben enthielten neben DOC noch 14% - 20% POC. In Tabelle 4.2 ist die Veränderung der Flächenanteile der Fraktionen I, II und III während der Filtrationsschritte gegeben. Als Bezugswert dienten jeweils die Ausgangsproben R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$. Die Flächenanteile sind für die normalisierten SEC-Chromatogramme und für die Original-Chromatogramme kalkuliert worden, so dass sich die Veränderungen sowohl qualitativ als auch quantitativ abschätzen lassen. Eine Erhöhung der normalisierten Anteile im Laufe der Filtration bedeutet keine Zunahme, sondern eine unterdurchschnittliche Abnahme des DOC

dieser Fraktion. Eine Verringerung der normalisierten Anteile zeigt eine überdurchschnittliche Abnahme der jeweiligen Fraktion an.

Tabelle 4.2: Anteile der verschiedenen SEC-Fractionen (I - III) der Permeate von R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$ in Bezug auf die jeweilige Ausgangsprobe. Grundlage der Berechnung waren die flächennormalisierten und unveränderten SEC-Chromatogramme.

Fraktion	20 mL < V_E < 35 mL		35 mL < V_E < 50 mL		50 mL < V_E < 80 mL	
	normalisiert	absolut	normalisiert	absolut	normalisiert	absolut
R_{mix}	100%	100%	100%	100%	100%	100%
R_{mix} P MF	47%	30%	106%	67%	110%	69%
R_{mix} P UF1	24%	15%	122%	66%	100%	62%
R_{mix} P UF2	5%	2%	139%	62%	86%	38%
$R_{\text{mix HH}}$	100%	100%	100%	100%	100%	100%
$R_{\text{mix HH}}$ P MF	38%	29%	117%	90%	104%	80%
$R_{\text{mix HH}}$ P UF1	30%	22%	120%	88%	104%	76%
$R_{\text{mix HH}}$ P UF2	3%	1%	106%	38%	145%	52%
$R_{\text{mix UV}}$	100%	100%	100%	100%	100%	100%
$R_{\text{mix UV}}$ P MF	61%	55%	111%	101%	103%	93%
$R_{\text{mix UV}}$ P UF1	22%	15%	125%	84%	102%	69%
$R_{\text{mix UV}}$ P UF2	18%	12%	127%	86%	101%	68%

Bei allen Proben ist eine stetige Abnahme der absoluten Flächenanteile als Folge der verschiedenen Filtrationsschritte festzustellen. Der Grad der Abnahme zwischen den einzelnen Filtrationsschritten ist jedoch bei den verschiedenen Ausgangsproben unterschiedlich.

Wie aus Abschnitt 4.2.2 hervorgeht, werden 9 - 37% des DOC aller Ausgangsproben bereits während der MF entfernt, wobei $R_{\text{mix UV}}$ den geringsten und R_{mix} den höchsten Rückhalt aufweist. Wie erwartet ist der Fraktion der hochmolekularen Substanzen (Fraktion I) stets ein überdurchschnittlicher Rückhalt an DOC zuzuordnen. Fraktion II zeigt bei allen Proben eine unterdurchschnittliche Abnahme, bei Fraktion III ist kein eindeutiger Trend zu verzeichnen, in der Regel ist die Abnahme unterdurchschnittlich. Entsprechend dem Verhalten des Gesamt-DOC findet sich in allen Fraktionen der geringste absolute Rückhalt für $R_{\text{mix UV}}$ und der größte absolute Rückhalt für R_{mix} .

In Abbildung 4.13 sind die flächennormalisierten SEC-Chromatogramme der Ausgangsprobe und der Permeate von R_{mix} dargestellt. Hier lassen sich qualitative Änderungen der

Charakteristik des DOC im Verlauf der Filtrationsschritte und vor allem Verschiebungen innerhalb einer Fraktion gut beurteilen.

Die stetige überdurchschnittliche Abnahme von Fraktion I sowie die stetige unterdurchschnittliche Abnahme von Fraktion II sind deutlich erkennbar. Zudem ist durch die UF2 eine Verschiebung der Größenverteilung innerhalb von Fraktion II hin zu kleineren Molmassen festzustellen. Auffällig ist außerdem, dass der erwartete Trend geringerer Rückhalte mit sinkender Molmasse bei Fraktion III nicht zu finden ist. Hier findet sich für das Permeat der MF ein geringerer Rückhalt, aber für die Permeate der UF ein erhöhter Rückhalt. Dieser Effekt kann nicht durch reinen Größenausschluss erklärt werden und deutet auf elektrostatische Abstoßung oder Adsorptionseffekte zwischen gelösten Substanzen und der Membran bzw. der gebildeten Deckschicht hin.

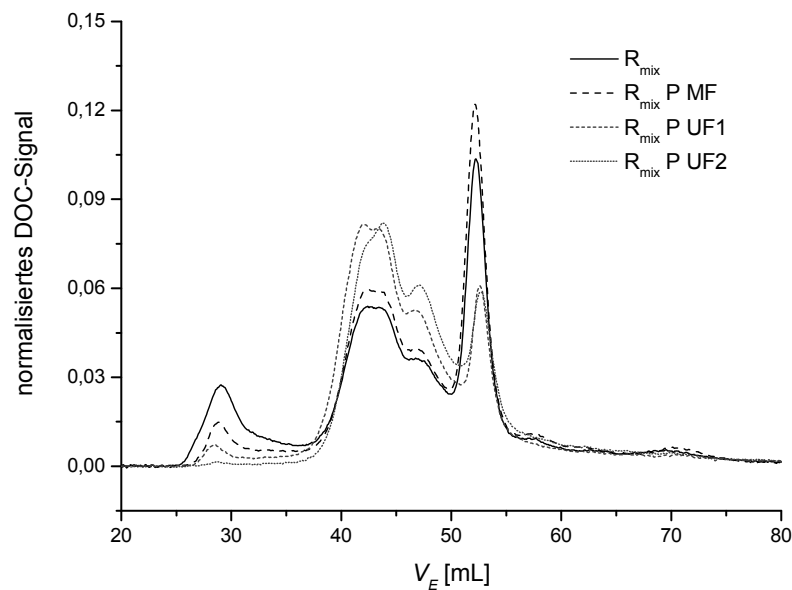


Abbildung 4.13: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von R_{mix} und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.

Abbildung 4.14 können die SEC-Chromatogramme von $R_{\text{mix HH}}$ und dessen Permeaten entnommen werden. Das SEC-Chromatogramm von $R_{\text{mix HH}}$ weist bezüglich der Anteile der Fraktionen I, II und III im Vergleich zu R_{mix} deutliche Unterschiede auf. Der Anteil am Gesamt-DOC der Probe steigt für Fraktion I um 4% und für Fraktion II um 7% und fällt für Fraktion III dementsprechend um 11%. Durch den mechanischen Aufschluss steigt also der

Anteil an hochmolekularen Substanzen. Strukturelle Änderungen innerhalb der Fraktionen sind jedoch nicht zu erkennen.

Die Änderung der Zusammensetzung des DOC zwischen $R_{\text{mix HH}}$ und dem Permeat der MF ist wesentlich ausgeprägter als bei der Filtration von R_{mix} mit intakten Zellen. Die Fraktion der hochmolekularen Bestandteile wird zu einem großen Teil eliminiert, die anderen Fraktionen nehmen unterdurchschnittlich ab. Die Änderung zwischen dem Permeat der UF1 und dem der MF sind vernachlässigbar, was die Resultate aus Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 bestätigt, in denen gezeigt wird, dass aufgrund der gebildeten Deckschicht die Trenngrenze der MF in den Bereich der UF1 verschoben wird und die DOC- und MC-Konzentrationen bei der UF1 unverändert bleiben. Nach der UF2 ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen, die hochmolekulare Fraktion wird wie bei R_{mix} nahezu vollständig eliminiert, die anderen Fraktionen nehmen nur unterdurchschnittlich ab und eine deutliche Verschiebung von Fraktion II hin zu kleineren Molekülgrößen ist erkennbar. Das erste Signal von Fraktion II bei $V_E = 41$ mL nimmt deutlich ab. Ähnlich wie bei der Filtration von R_{mix} ist festzustellen, dass zumindest für MF und UF I die Zunahme von Fraktion II in den normalisierten SEC-Chromatogrammen größer (und damit die absolute Abnahme kleiner) ist als die von Fraktion III. Diese geringere Abnahme kann wie bei R_{mix} nur mit Abstoßungs- oder Adsorptionseffekten erklärt werden kann.

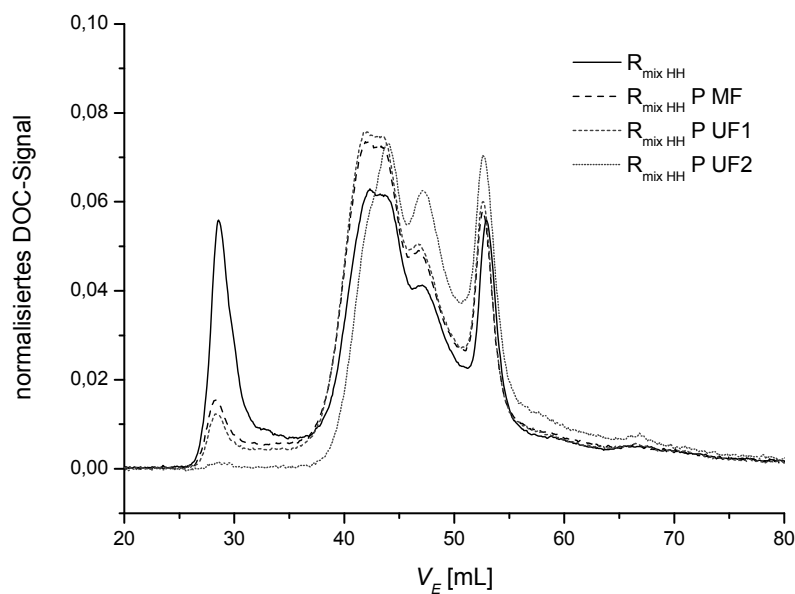


Abbildung 4.14: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von $R_{\text{mix HH}}$ und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.

$R_{\text{mix UV}}$ (Abbildung 4.15) weist im Vergleich zu den unbestrahlten Proben R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ eine unterschiedliche Charakteristik auf. Die Chromatogramme weichen qualitativ vor allem bei Fraktion II deutlich von den vorher präsentierten ab, die sich untereinander diesbezüglich nur in ihrer Intensität unterscheiden. Das erste Signal von Fraktion II bei $V_E = 41$ mL ist bereits in der Ausgangsprobe deutlich geringer. Die beiden weiteren Signale bei $V_E = 44$ mL und $V_E = 47$ mL, aus denen sich Fraktion II zusammensetzt, werden durch ein ausgeprägtes Minimum getrennt und das dritte Signal weist in der Ausgangsprobe die höchste Intensität dieser Fraktion auf. Bei den SEC-Chromatogrammen von $R_{\text{mix UV}}$ ist weiterhin auffällig, dass im Verlauf der verschiedenen Filtrationsschritte innerhalb von Fraktion II eine Vergrößerung des zweiten Signals in Relation zum dritten Signal stattfindet, was einer Verschiebung hin zu größeren Molekülen entspricht. Dieser Trend konnte bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ nicht festgestellt werden. Daraus lassen sich für $R_{\text{mix UV}}$ Rückschlüsse auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Ausgangslösung und der Permeate und eine unterschiedliche chemische bzw. physikalische Zusammensetzung der Deckschichten von MF und UF1 ziehen.

Fraktion III zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei der Filtration von R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$. Die Abnahme ist trotz kleinerer Molekülgrößen größer als die von Fraktion II und entspricht in etwa der durchschnittlichen Abnahme des Gesamt-DOC.

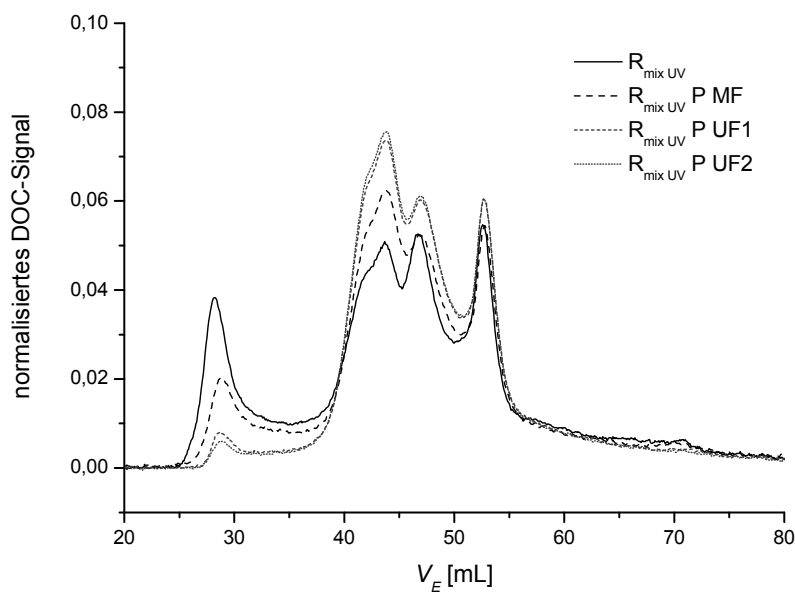


Abbildung 4.15: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von $R_{\text{mix UV}}$ und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.

Der Rückhalt an DOC durch die MF ist, wie bereits erwähnt, mit 9% deutlich geringer (Faktor 3 – 4) als bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$. Im Gegensatz dazu werden bei der UF1 weitere 24% des DOC entfernt. Die Ähnlichkeiten, die sich bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ zwischen den Permeaten von MF und UF1 ergeben haben, sind hier zwischen den Permeaten von UF1 und UF2 zu finden. Der Gesamtrückhalt durch die Summe der drei Filtrationsschritte ist mit 33% ebenfalls deutlich geringer als bei R_{mix} (56%) und $R_{\text{mix HH}}$ (64%). Dies unterstreicht die Unterschiede in der Zusammensetzung von Ausgangslösung, Permeaten und Deckschichten für $R_{\text{mix UV}}$.

4.2.3.2 Festkörper-NMR

SEC-Chromatogramme können eine Einschätzung über die Veränderungen in der Größenverteilung einer gelösten Probe während der verschiedenen Aufbereitungsschritte liefern. Allerdings haben auch funktionelle Gruppen einen signifikanten Einfluss auf den Zeitpunkt der Elution der verschiedenen Substanzen (Huber und Frimmel 1996). Die Effekte von Strukturmerkmalen und Molekülgröße sind mit der SEC nicht zu entkoppeln. Informationen über die chemische Zusammensetzung der Proben kann die ^{13}C CPMAS NMR liefern. Für ein Festkörper-NMR-Spektrum sind jedoch ca. 100 mg Trockensubstanz mit einem organischen Anteil von mindestens 30% nötig, so dass die Permeate von MF und UF1 keine Spektren ergaben. Für die verschiedenen MF Deckschichten war jedoch ausreichend Probenmaterial vorhanden. Die Deckschichten von UF1 und UF2 wurden zusammengeführt. Da es sich um eine Dead-End-Filtration handelte, entsprechen die NMR-Spektren der Deckschichten jeweils der Differenz zwischen den Permeaten. Das ^{13}C CPMAS NMR Spektrum der gefriergetrockneten Ausgangslösung R_{mix} ist in Abbildung 4.16 gegeben.

Allgemein gilt, dass in der ^{13}C CPMAS NMR gesättigte Strukturen eine geringere chemische Verschiebung besitzen als ungesättigte. Oberhalb von 100 ppm auf Tetramethylsilan (TMS) bezogen finden sich sp^2 -hybridisierte C-Atome, unterhalb 100 ppm können funktionelle Gruppen mit sp^3 -Hybridisierung gefunden werden. Signale in der Region zwischen 0 und 45 ppm chemischer Verschiebung werden verursacht durch aliphatische C-Strukturen, die Proteinen zugeordnet werden können. C-Atome mit sinkender Anzahl zugehöriger H-Atome ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) besitzen in der Regel eine höhere Verschiebung. Die Region zwischen 45 und 90 ppm beinhaltet hauptsächlich O-Alkyl-Gruppen, die den Kohlenhydraten zugeordnet werden können. Allerdings wird das Signal bei 56 ppm von α -C-Atomen von Peptidbindungen hervorgerufen, die wiederum den Proteinen zuzuordnen sind. Zwischen 90

und 110 ppm finden sich anomere C-Atome, die zu den Kohlenhydraten zu zählen sind. Die Region zwischen 110 und 160 ppm entspricht aromatischen oder olefinen C-Atomen. Verschiebungen zwischen 160 und 200 ppm repräsentieren eine große Fraktion in allen Proben und werden Carbonsäureamiden oder Carboxylgruppen zugeschrieben, wobei erstere auf Proteine, Peptidoglycane oder N-acetylierte Kohlenhydrate schließen lassen (Lankes 2001).

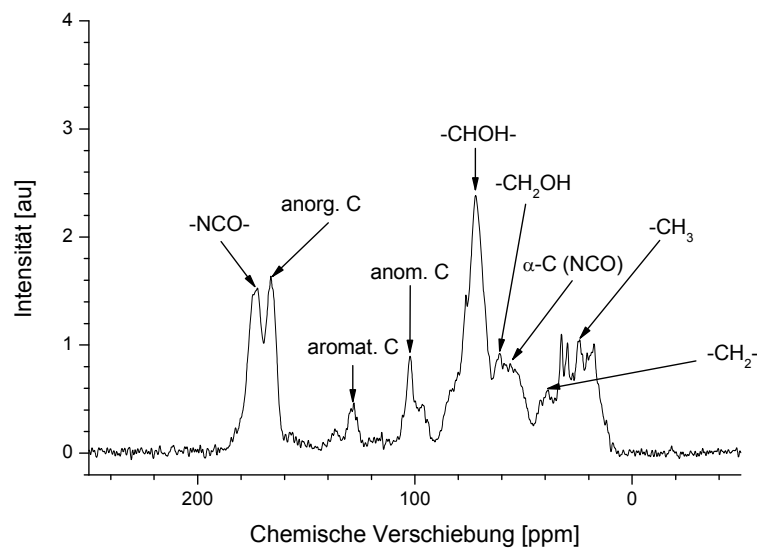


Abbildung 4.16: ^{13}C -NMR Spektren der unveränderten Seeprobe R_{mix} mit Zuordnung chemischer Strukturen zu Bereichen der chemischen Verschiebung.

In Tabelle 4.3 sind die prozentualen Flächenanteile der verschiedenen Regionen chemischer Verschiebung an den Gesamtintegralen der NMR Spektren für alle untersuchten Proben gegeben. Auf dieser Basis kann die chemische Zusammensetzung der Proben abgeschätzt werden.

Tabelle 4.3: Prozentuale Flächenanteile der verschiedenen Regionen chemischer Verschiebung (Shift) an den Integralen der gefriergetrockneten Proben der Ausgangslösung und der Deckschichten (D).

Shift [ppm]	200 - 160	160 - 110	110 - 90	90 - 65	65 - 45	45 - 0
R _{mix}	16,3	7,5	7,7	28,9	14,4	24,7
R _{mix} D MF	14,2	6,6	8,8	32,1	14,9	23,2
R _{mix} HH D MF	12,7	5,2	9,4	36,3	14,6	21,6
R _{mix} UV D MF	11,3	2,8	10,8	42,4	14,0	18,6
R _{mix} D UF	15,6	7,8	7,0	29,9	15,1	23,8
R _{mix} HH D UF	14,9	6,6	7,6	32,3	15,1	22,9
R _{mix} UV D UF	10,0	1,7	11,7	47,4	13,6	15,5

R_{mix} ist dabei die gefriergetrocknete Originalprobe vom Rinderfeldsee. Das Signal bei 166 ppm (siehe Abbildung 4.17) kann bei der Auswertung vernachlässigt werden, da es durch den anorganischen Kohlenstoff in Carbonaten hervorgerufen wird und nur in der gefriergetrockneten Originalprobe und nicht in den Deckschichten der MF oder UF vorhanden ist. Folglich wurde dieses Signal vor der Berechnung der anteiligen Integrale eliminiert. Dafür wurde das Spektrum von R_{mix} in der Region zwischen 140 und 200 ppm angepasst durch die Überlagerung von 3 Gauss-Kurven. Die Maxima der den einzelnen Gauss-Kurven entsprechenden Signale wurden auf 173 ppm (Amid- und Carboxylgruppen), 166 ppm (Carbonate) und 157 ppm festgelegt. Das Signal bei 157 ppm wurde von Mao et al. 2007 den Purinen zugeordnet, d.h. C-Atomen, die mit 2 oder 3 N-Atomen verbunden sind. Diese Strukturen finden sich in Nukleinsäuren und anderen Biomolekülen. Das Signal bei 166 ppm chemischer Verschiebung wurde von dem Gesamtintegral subtrahiert.

Deckschicht der Mikrofiltration

Die Spektren der Deckschichten der MF der verschiedenen Ausgangslösungen sind in Abbildung 4.17 gegeben. Die Spektren sind normalisiert auf 100% (100 Flächeneinheiten). Daher können aus ihnen keine absoluten Konzentrationen abgeleitet, relative Veränderungen in der Zusammensetzung bezüglich verschiedener struktureller Klassen hingegen sehr gut bewertet werden. In Abbildung 4.18 werden die Unterschiede zwischen den Deckschichten und der Ausgangsprobe R_{mix} verdeutlicht. Da die Zellkonzentration von *M. aeruginosa* mit $6,2 \times 10^8$ Zellen L⁻¹ sehr hoch war und 93,5% der gesamten Biomasse darstellte, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest in der Deckschicht der MF von R_{mix} und R_{mix} HH ein Großteil der organischen Substanzen cyanobakteriellen Ursprungs sind. Daher ist die strukturelle Vielfalt der Proben sehr klein.

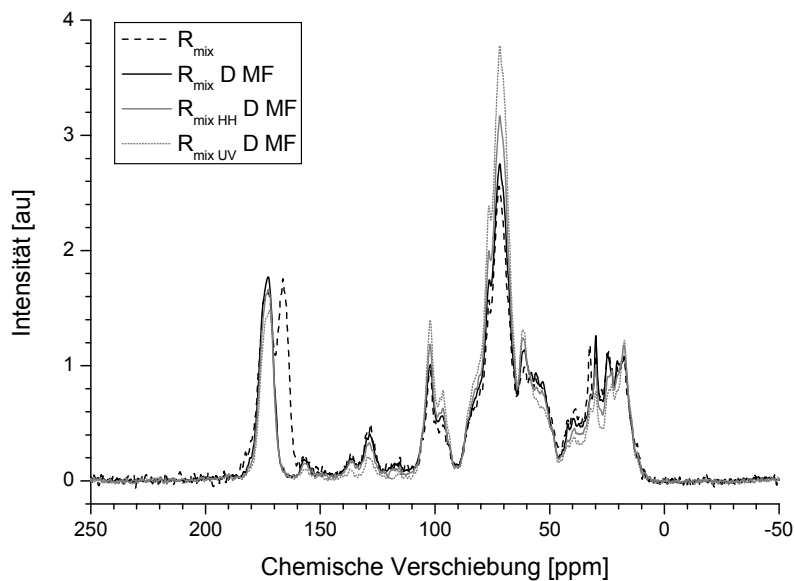


Abbildung 4.17: Vergleich der ¹³C-NMR Spektren der MF-Deckschichten der verschiedenen Ausgangslösungen R_{mix} , R_{mix} HH und R_{mix} UV mit der gefriergetrockneten Original-Seeprobe R_{mix} .

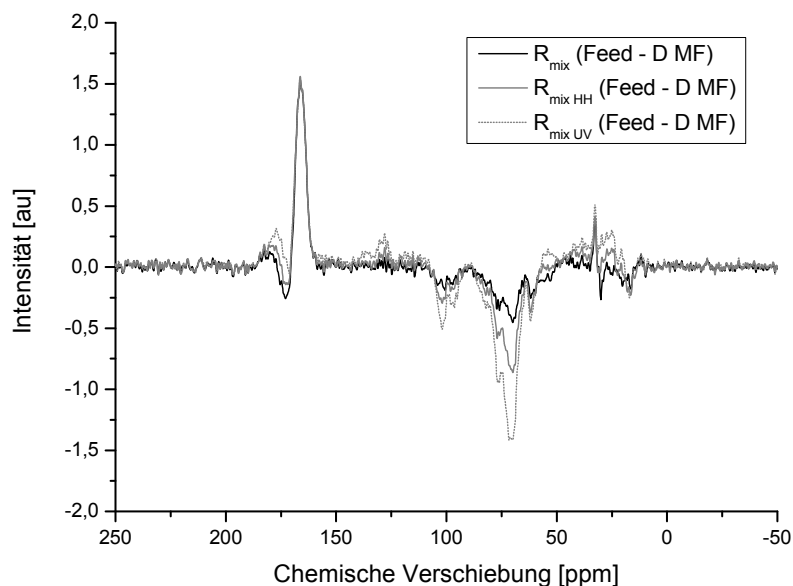


Abbildung 4.18: ¹³C-NMR Differenzspektren (Feed – D MF) von R_{mix} , R_{mix} HH und R_{mix} UV.

Bei den Deckschichten zeigt das Spektrum von R_{mix} D MF bei allen Signalen, die durch Kohlenhydratstrukturen hervorgerufen werden, die geringste Intensität und bei allen Signalen, die durch Peptidstrukturen verursacht werden, die größte Intensität auf. Der Ursprung der

Peptide kann zu einem großen Teil Fragmenten der Zellwand zugeschrieben werden, die mehrheitlich aus Murein, einem N-acetylierten Polysaccharid mit Interpeptidketten, zusammengesetzt sind. Kohlenhydratstrukturen stammen mutmaßlich von ausgeschiedenen cyanobakteriellen Stoffwechselprodukten wie Polysacchariden, die von der Deckschicht zurückgehalten werden.

Die Signale zwischen 110 und 150 ppm zeigen eine sehr enge und diskrete Verteilung aromatischer Strukturen, was zu der Schlussfolgerung führt, dass diese Signale ihren Ursprung nicht in Huminstoffen haben. Dort würden die aromatischen Strukturen in einer Vielzahl verschiedener chemischer Umgebungen erscheinen, was ein breites, unstrukturiertes Signal zur Folge hätte. Die hier auftretenden Signale können mit großer Wahrscheinlichkeit bestimmten cyanobakteriell produzierten aromatischen Aminosäuren wie Phenylalanin und Tyrosin oder heterozyklischen Aminosäuren wie Tryptophan und Histidin zugeordnet werden. Spuren dieser Substanzen, speziell von Tryptophan, wurden bereits bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der Laborkultur von *M. aeruginosa* (siehe Abschnitt 4.1) gefunden.

Die Probe der Deckschicht von $R_{\text{mix UV}}$ zeigt den höchsten Anteil an Polysacchariden und den niedrigsten Anteil an Peptiden. Die Änderungen im Spektrum sind in ihrer Ursache von denen der Deckschicht von $R_{\text{mix HH}}$ zu unterscheiden, wo ausschließlich physikalische Modifikationen der Originalprobe vorgenommen wurden. $R_{\text{mix UV}}$ hingegen zeigt offensichtlich einen strukturellen Metabolismus, der entweder auf photolytische oder biologische Umsetzungen zurückzuführen ist. Aufgrund dessen, dass die Probe vor der UV-Strahlung nicht sterilisiert wurde, ist eine biologische Umsetzung sehr wahrscheinlich.

Die Resultate der NMR Spektren der MF Deckschichten werden gestützt durch elementaranalytische Messungen. Das H/C Verhältnis der Deckschichten liegt konstant zwischen 1,638 ($R_{\text{mix D MF}}$) und 1,671 ($R_{\text{mix UV D MF}}$). Das N/C Verhältnis beträgt 0,123 für $R_{\text{mix D MF}}$, 0,109 für $R_{\text{mix HH D MF}}$ und 0,091 für $R_{\text{mix UV D MF}}$. Dadurch kann eindeutig gezeigt werden, dass der Amidanteil in der Reihenfolge der Proben von $R_{\text{mix D MF}}$ über $R_{\text{mix HH D MF}}$ nach $R_{\text{mix UV D MF}}$ abnimmt.

Da die Originalprobe R_{mix} Anteile von C und H aus anorganischen Verbindungen enthält, welche nicht quantifiziert wurden, ist es im Gegensatz zu den Deckschichten nicht möglich anhand der Elementaranalyse Aussagen über diese Probe zu treffen.

Mithilfe der Deckschichten von MF und UF1 + UF2 und der TOC Werte der Ausgangsproben und Permeate konnte dennoch eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt werden (siehe Anhang).

Deckschicht der Ultrafiltration

Wie bereits erwähnt wurden die gefriergetrockneten Deckschichten von UF 1 (MWCO 100 kDa) und UF 2 (MWCO 1 kDa) aus messtechnischen Gründen zusammengeführt. Die Spektren der Deckschichten sind in Abbildung 4.19 gegeben. Die Unterschiede bezüglich der Ausgangsprobe R_{mix} sind in Abbildung 4.20 herausgearbeitet.

Im Gegensatz zu den Deckschichten der MF ist die Verteilung der aromatischen Strukturen in den UF Deckschichten wesentlich breiter, was seinen Ursprung in zurückgehaltener NOM hat, die nicht von unveränderten cyanobakteriellen Stoffwechselprodukten oder Zellbestandteilen stammen. Das breitere Signal bei 173 ppm hat denselben Ursprung und bestätigt diese Annahme.

Das Spektrum der UF-Deckschicht von $R_{\text{mix UV}}$ weist generell wesentlich schärfere Banden auf, was eine homogenere Substanzklassenverteilung anzeigt und ein weiterer Hinweis darauf ist, dass ein Großteil der organischen Materie in $R_{\text{mix UV}}$ von einer Art von Organismus metabolisiert wurde. Dass dieser Organismus zu einem großen Teil aus Kohlenhydratstrukturen aufgebaut ist, spricht für einen saprotrophen Pilz.

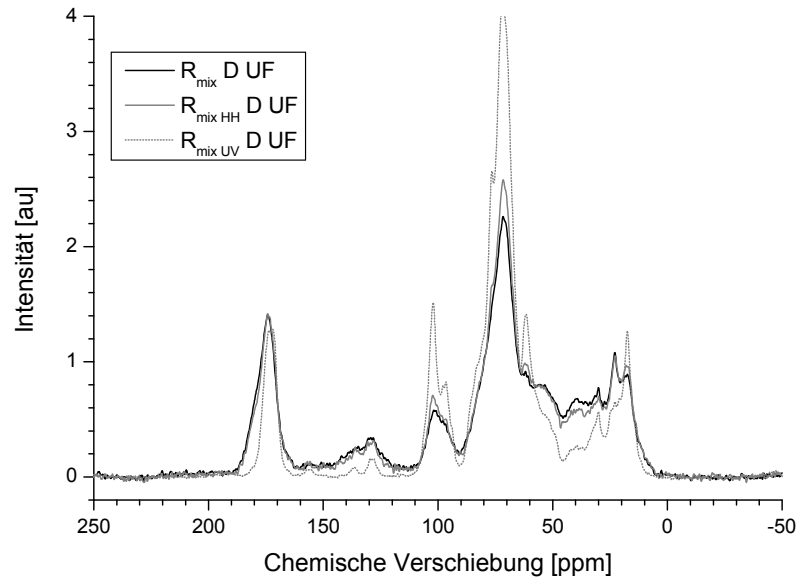


Abbildung 4.19: Vergleich der ¹³C-NMR Spektren der zusammengeführten UF-Deckschichten der verschiedenen Ausgangslösungen R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$.

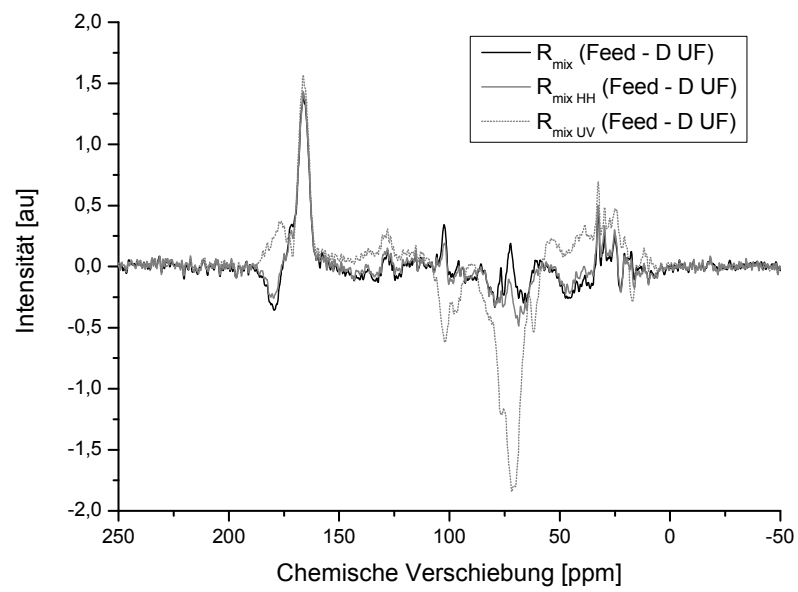


Abbildung 4.20: ^{13}C -NMR Differenzspektren (Feed – D UF) von R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$.

4.3 Membranfiltration von MCs

In den folgenden Abschnitten wird der Fokus auf die verschiedenen Möglichkeiten zur Aufbereitung cyanobakterieller Zellen und Toxine gerichtet. Hierbei stehen zunächst die physikalische Entfernung von MC-LR mit verschiedenen Membranen und in verschiedenen Matrices sowie eine mögliche Freisetzung von Toxinen durch auftretende Scherkräfte im Vordergrund. Die Integration in das Gesamtkonzept der Arbeit ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

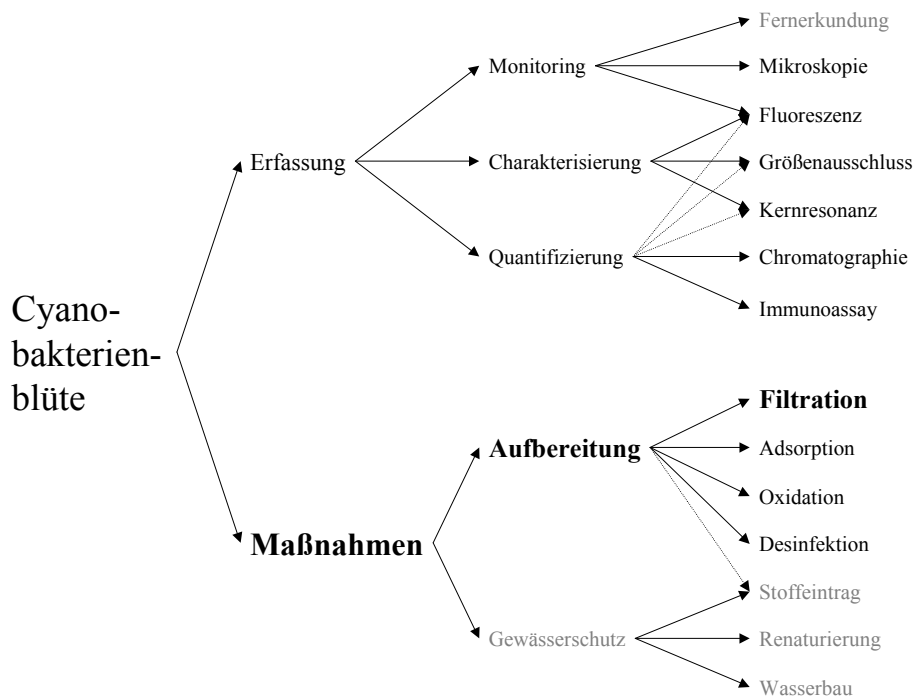


Abbildung 4.21: Eingliederung der Membranfiltration in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

4.3.1 Nanofiltration

Einen maßgeblichen Faktor für die Auswahl einer Membran stellt der Energieverbrauch des Prozesses dar. Für die jeweiligen Anwendungen werden die Membranen also so ausgewählt, dass die wasserchemischen Vorgaben bei geringst möglichem Energieaufwand erfüllt werden. Die Nanofiltration wird vorwiegend zur Enthärtung und zur Entfernung von Schwermetallen eingesetzt, aber auch zur Entfernung kleiner organischer Moleküle. Der nominelle MWCO der verwendeten Membran (NF270) lag mit 400 nm um den Faktor 2,5 unterhalb der Molekülgröße von MC-LR ($M_{MC-LR} = 994,7 \text{ g mol}^{-1}$). Dementsprechend war zu erwarten, dass ein nahezu vollständiger Rückhalt erreicht wird. In Abbildung 4.22 sind die MC-LR-

Konzentrationen der NF-Permeate relativ zur Konzentration der Feed-Lösung von $\rho_F(\text{MC-LR}) = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ unter Variation der Matrix abgebildet.

Die Konzentrationen der Permeate lagen geringfügig über der Bestimmungsgrenze des ELISA, konnten aber nach Festphasenextraktion (siehe Abschnitt 3.4.9.3) auch mittels LC-ESI-MS/MS quantifiziert werden. Bei den Resultaten von ELISA und LC-ESI-MS/MS ist ein ähnlicher Trend zu sehen. Der Rückhalt der NF bezüglich MC-LR lag unabhängig von der Matrix zwischen 98,8 und 99,3%. Lediglich in den Versuchen mit der mechanisch aufgeschlossenen Kultur von *M. aeruginosa*, also in Anwesenheit von AOM und mehrwertigen Ionen aus dem Kulturmedium (siehe Anhang) ist ein deutlicher Rückgang festzustellen. Mittels ELISA wurde ein Rückhalt von 97,9% ermittelt. Dies entspricht etwa einer Erhöhung des Schlupfes von MC-LR um den Faktor 2 – 3. Die Einflüsse von pH-Wert, Ionenstärke und zusätzlichem DOC in Form von Huminstoffen (HS) waren im Rahmen der Versuchsdauer nicht signifikant.

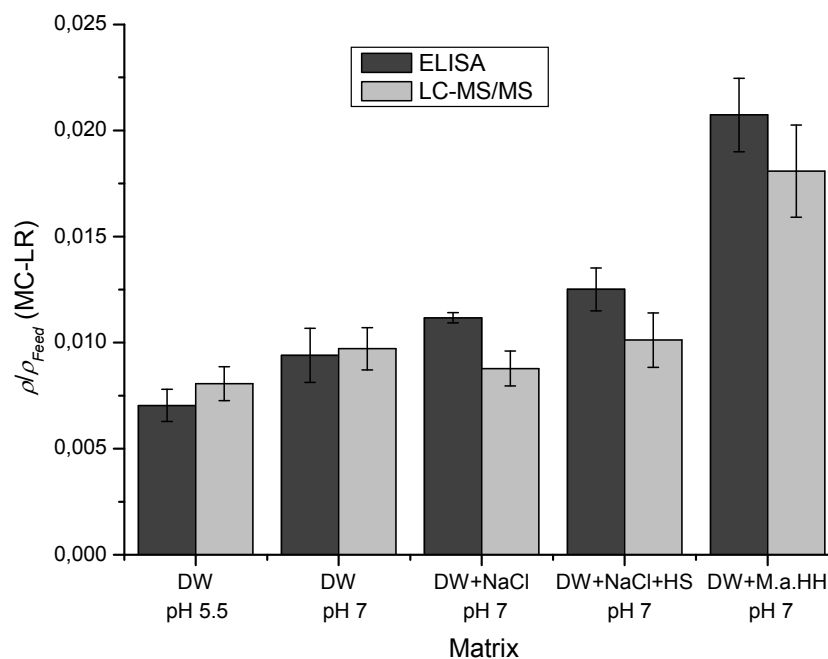


Abbildung 4.22: Relative MC-LR-Konzentrationen ρ/ρ_F der Permeate der NF, Bestimmung mittels ELISA (dunkelgraue Balken) und nach Anreicherung mittels LC-ESI-MS/MS (hellgraue Balken).

Bei der Addition von HS wurden im Zeitrahmen der Versuchsreihe nur unmittelbare Matrixeffekte untersucht. Der Einfluss einer Deckschichtbildung und sich damit verändernder Filtrationsbedingungen, z.B. aufgrund sterischer Effekte war nicht Bestandteil dieser Arbeit

und kann für den Rahmen des Versuchszeitraumes ausgeschlossen werden, da sich der Permeatfluss während der Messungen nicht signifikant änderte.

Der pH-Wert und die Ionenstärke verändern die Ladungsverhältnisse der gelösten Substanzen und der Membranoberfläche, was je nach vorherrschendem Trennmechanismus den Rückhalt beeinflussen kann (Verliefde et al. 2009). Kationen sind in der Lage, die negativen Partialladungen der Zielsubstanz und die Oberflächenladungen der Membran abzuschirmen und durch eine Erhöhung der Ionenstärke wird die elektrische Doppelschicht komprimiert. Das führt zu einer Minderung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Zielsubstanz und Membran. Dieser Effekt ist bei zweiwertigen Ionen, wie sie in der mechanisch aufgeschlossenen Kultur von *M. aeruginosa* vorliegen, ausgeprägter als bei einwertigen Ionen, wodurch der erhöhte Schlupf in dieser Matrix erklärt werden kann. Eine Senkung des pH-Wertes führt ebenfalls zu einer Ladungsänderung z.B. durch die Protonierung von Carboxylgruppen. Da abgesehen von der Filtration der aufgeschlossenen Zellkultur die Konzentrationen der Permeate unabhängig von der Matrix in demselben Größenbereich lagen, wird deutlich, dass mit der verwendeten Membran sterische Effekte hauptverantwortlich für den Rückhalt von MC-LR waren.

Der geringere Rückhalt bei der Filtration der aufgeschlossenen Zellkultur ist jedoch hauptsächlich zurückzuführen auf elektrostatische Effekte. Das Medium zur Anzucht der Cyanobakterien enthielt neben einwertigen Salzen wie NaCl auch mehrwertige Ionen, die für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden können.

Generell lässt sich sagen, dass MCs mit der verwendeten NF-Membran effizient entfernt werden können und konstant Werte deutlich unterhalb des WHO-Grenzwertes von $1 \mu\text{g L}^{-1}$ erreicht wurden, wobei die Ausgangskonzentration an MC-LR mit $10 \mu\text{g L}^{-1}$ im Bereich der auftretenden Konzentrationen einer starken Cyanobakterienblüte lag.

4.3.2 Ultrafiltration

Aufgrund des geringen MWCO der NF, der deutlich unterhalb der Molmasse der Zielsubstanz lag, wurden höhere Rückhalte erzielt, als es bei der Behandlung eines cyanobakteriell belasteten Rohwassers zur Einhaltung des Grenzwertes in der Regel nötig ist. Daher wurden weitere Versuche mit einer UF-Membran (P005F) durchgeführt, deren MWCO mit 1850 g mol^{-1} nahezu zweifach über der Molmasse von MC-LR lag. Somit war bei einer reinen Trennung aufgrund von Größenausschluss nur ein teilweiser Rückhalt zu erwarten.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

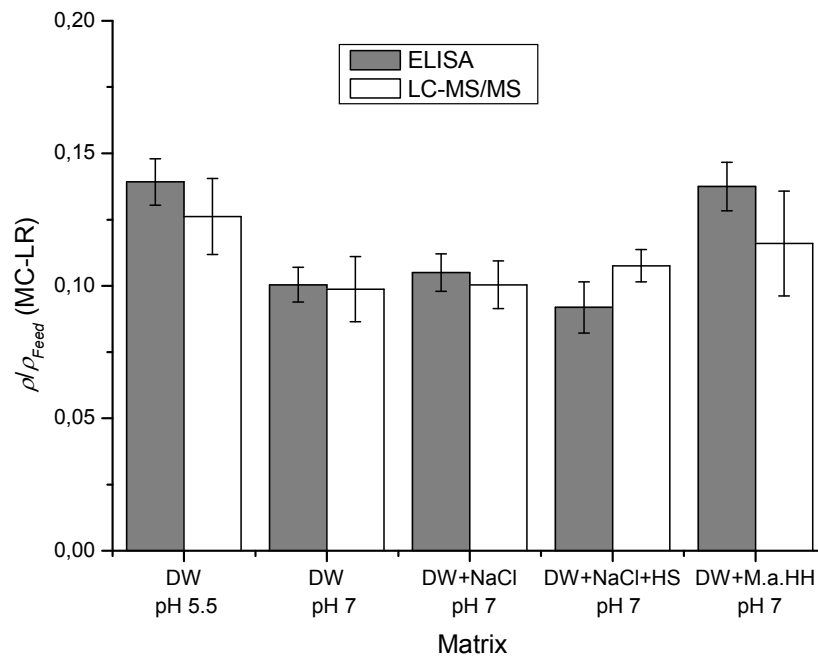


Abbildung 4.23: Relative MC-LR-Konzentrationen ρ/ρ_F der Permeate der UF, Bestimmung mittels ELISA (graue Balken) und nach Anreicherung mittels LC-ESI-MS/MS (weiße Balken).

Unter Berücksichtigung des MWCO zeigten die Permeate der UF überraschend niedrige MC-LR-Konzentrationen. Der Rückhalt lag zwischen 86 und 91%. Damit waren die Absolutkonzentrationen in etwa um einen Faktor 10 höher als bei der Filtration mit der NF270, aber immer noch unterhalb des Grenzwertes der WHO. Dieser Effekt kann aufgrund der Versuchsdurchführung nicht der Adsorption von MC-LR an der Membranoberfläche zugeschrieben werden, obwohl das Membranmaterial der UF (PES) im Vergleich zu dem der NF (PP) wesentlich hydrophober ist (siehe Kapitel 3.5.2) und daher ein attraktiveres Adsorbens für das ebenfalls hydrophobe MC-LR darstellt.

Erneut zeigten sich bei der Filtration einer lysierten Kultur von *M. aeruginosa* leicht erhöhte Permeat-Konzentrationen, die jedoch nur bei den mittels ELISA ermittelten Werten festzustellen waren. Durch eine Absenkung des pH-Wertes wurde der Rückhalt ebenfalls negativ beeinflusst. Für einen hauptsächlich auf elektrostatischer Abstoßung beruhenden Trennmechanismus waren die Unterschiede jedoch zu gering.

Daher kann nach vorliegendem Kenntnisstand konstatiert werden, dass sowohl bei der NF als auch bei der UF mit den verwendeten Membranen der Rückhalt von MC-LR maßgeblich durch sterische Effekte beeinflusst wurde, obwohl der MWCO der verwendeten UF-Membran dem zweifachen der Molmasse der Zielsubstanz entsprach. Die Hauptursache hierfür liegt in

der diffusen Trenngrenze der P005F-Membran begründet (Gorenflo 2003). Ein erhöhter Rückhalt durch elektrostatische Abstoßung war jedoch ebenfalls festzustellen. Somit können die Schlussfolgerungen von Teixeira und Rosa 2005 und Lee und Walker 2008, die den Rückhalt von Mikrocytinen ausschließlich sterischen Effekten zuschreiben, nur teilweise bestätigt werden.

Mittels UF kann eine partielle Entfernung von MC erreicht werden, eine sichere Einhaltung des Grenzwertes ist jedoch nicht garantiert. Dennoch ist der Einsatz solcher Membranen sehr vielversprechend, da aufgrund der größeren Poren der Energiebedarf deutlich unterhalb dem einer NF liegt. Bei identischer transmembraner Druckdifferenz ist bei den verwendeten Membranen mittels UF ein Permeatfluss von $76,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ erreicht worden im Gegensatz zu $46,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei der NF. Für den Fall, dass mittels UF in erster Linie eine Entfernung intakter Cyanobakterien realisiert werden soll und als zusätzlicher Nutzen eine teilweise Entfernung der unerwünschten Stoffwechselprodukte erreicht wird, ergibt sich eine wirtschaftlich rentable Situation für den Einsatz der UF. Dies gilt einerseits im Vergleich zur kostengünstigeren, aber trenntechnisch limitierten MF und andererseits zur effizienteren, aber deutlich energieaufwändigeren NF für die Aufbereitung von cyanobakteriell belasteten Rohwässern. Auf die Entfernung intakter Zellen und eine mögliche induzierte Freisetzung der Toxine während der Filtration wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

4.4 Induzierte Toxinfreisetzung

4.4.1 Querstromfiltration

Der Schwerpunkt im analytischen Teil der Arbeit (Abschnitt 4.1) lag in der Erfassung von cyanobakteriellen Stoffwechselprodukten. Dabei wurden sowohl aktiv ausgeschiedene Substanzen erfasst (ES) als auch solche, die aufgrund von Zellyse in die wässrige Lösung gelangen (IS). Diese Zellyse wurde mittels Hochdruckhomogenisator oder Ultraschallbehandlung hervorgerufen. In beiden Fällen sind hohe Scherkräfte F sowie Scherspannungen τ maßgebliche Faktoren für die Beschädigung der Zellmembran.

Starke Turbulenzen und somit hohe Scherkräfte bzw. Scherspannungen treten auch bei den verschiedenen Stufen der Wasseraufbereitung auf, zum Beispiel beim Eintrag von Flockungsmittel mit mittleren Scherraten in einem Bereich von $G = 500 - 1000 \text{ s}^{-1}$ (Yukselen und Gregory 2004, Jarvis et al. 2005). Laut DVGW Arbeitsblatt W 218 werden für den Eintrag von Metallsalzen Scherraten von $G > 1000 \text{ s}^{-1}$ benötigt. Bei reinem Wasser und $\vartheta = 20 \text{ °C}$ ($\eta = 1 \text{ mPa s}$) ergibt sich daraus gemäß Gleichung (4.1) eine Scherspannung von $\tau > 1 \text{ Pa}$.

$$\tau = \eta \cdot G \quad (4.1)$$

mit:

η dynamische Viskosität der Zellsuspension in mPa s

Diese Scherraten treten dabei über einen Zeitraum von mehreren Sekunden bis zu einigen Minuten auf. Je nach Bauform zur Einmischung des Flockungsmittels können jedoch örtlich und zeitlich begrenzt um ein Vielfaches überhöhte Scherraten auftreten. Auch in den Leitungssystemen, beispielsweise bei Querschnittsverengungen oder starken Richtungsänderungen treten relativ hohe Scherraten auf. In Pumpen können Scherraten im Bereich von $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ sowie Scherspannungen im Bereich von 50 Pa auftreten (Herleitung siehe Anhang), allerdings nur für den Zeitraum der Passage des Wassers durch die Pumpe, also in Bruchteilen einer Sekunde.

Ein Aufbereitungsschritt, bei dem solch hohe Scherspannungen nicht nur eine Begleiterscheinung, sondern explizit erwünscht sind, ist die Membranfiltration im Querstrombetrieb. Diese Betriebsweise ist im industriellen Maßstab üblich, da für einen kontinuierlichen Betrieb stabile Filtrationsbedingungen bezüglich Permeabilität und Trenngrenze geschaffen werden müssen. Durch die durch den Querstrom hervorgerufenen Scherspannungen soll die Membrandeckschicht konstant gehalten werden, was zu den

gewünschten stabilen Betriebsbedingungen führt. Die Scherspannungen werden zusätzlich vergrößert durch den Einsatz geeigneter Spacer auf der Oberfläche der Membran.

Wie aus Abschnitt 4.2 hervorgeht, werden bei der Membranfiltration, insbesondere von intakten Bakterienzellen, ohne Regulierung der Deckschicht die Trenneigenschaften der Membran maßgeblich beeinflusst. Im untersuchten Fall steigt der Rückhalt der MF, der Effekt wird aber begleitet von einem Anstieg der erforderlichen transmembranen Druckdifferenz und einer unerwünschten Erhöhung des Energieaufwands. Die für die großtechnische Nutzung übliche Anwendung großer Scherspannungen aufgrund eines hohen Querstroms zur Vermeidung dieses Effektes resultiert jedoch in einer geringen Ausbeute und vor allem in einer starken mechanischen Beanspruchung der Zellen.

Von Cyanobakterien wird häufig über deren Scherempfindlichkeit berichtet, besonders bei Spezies aus dem *Oscillatoria*-Komplex wie *P. rubescens* (Chorus und Bartram 1999). Allerdings gibt es nach Kenntnis des Autors zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine veröffentlichten Arbeiten mit konkreten Zahlen bezüglich der kritischen Scherspannungen. Von Joshi et al. 1996 wurde berichtet, dass Zellen von Säugetieren ab einer Scherspannung von $\tau = 10$ Pa beschädigt werden.

Zur Quantifizierung des Freisetzungsgrades von Toxinen während der Membranfiltration wurden Versuche mit Kulturen von *P. rubescens* und *M. aeruginosa* in einem Flachkanalmodul im Querstrombetrieb mit einer MF-Membran, die eine nominelle Porengröße von $0,8 \mu\text{m}$ besaß, durchgeführt (siehe Abschnitt 3.5.2.1).

Um die auftretenden Scherkräfte in einem solchen Modul abzuschätzen, müssen zunächst die auftretenden Reynoldszahlen ermittelt werden:

$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu} \quad (4.2)$$

mit:

u Strömungsgeschwindigkeit in m s^{-1}

d_h hydraulischer Durchmesser in m

ν kinematische Viskosität in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Der hydraulische Durchmesser d_h eines Kanals ist definiert als:

$$d_h = \frac{4 \cdot \text{Anströmquerschnitt}}{\text{benetzter Umfang}} \quad (4.3)$$

Für Kanäle mit Breite $b \gg$ Höhe h gilt:

$$d_h = \frac{4 \cdot b \cdot h}{2 \cdot (b + h)} \approx 2 \cdot h \quad (4.4)$$

Im Falle der Membranfiltration in spacergefüllten Flachkanälen müssen für eine korrekte Berechnung von d_h und Re die Porösität im Anströmquerschnitt ε sowie die spezifische Oberfläche des Spacers $S_{V,Sp}$ berücksichtigt werden: Diese Parameter ergeben sich nach Schock und Miguel 1987 zu:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{Sp}}{V_{Tot}} \quad (4.5)$$

mit:

V_{Sp} Volumen des Spacers in m^3

V_{Tot} Volumen des Kanals in m^3

$$S_{V,Sp} = \frac{4}{d_F} \quad (4.6)$$

mit:

d_F Filamentdicke des Spacers in m

Daraus resultieren d_h und Re :

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{2 \cdot (b + h)/(b \cdot h) + (1 - \varepsilon) \cdot S_{V,Sp}} \approx \frac{4 \cdot \varepsilon}{2/h + (1 - \varepsilon) \cdot S_{V,Sp}} \quad (4.7)$$

$$Re_{eff} = \frac{u_{eff} \cdot d_h}{\nu} \quad (4.8)$$

wobei:

$$u_{eff} = u / \varepsilon \quad (4.9)$$

Die Porösität belief sich für den verwendeten Spacer auf $\varepsilon = 0,94$. Der hydraulische Durchmesser d_h des spacergefüllten Moduls betrug 10^{-3} m bei einer Filamentdicke von 3×10^{-4} m.

In der ersten Versuchsreihe wurde ein Feedfluss von $\dot{V} = 30 \text{ L h}^{-1}$ angelegt. Der Flux der Membran betrug $1500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, was bei einer transmembranen Druckdifferenz von 0,25 bar eine Ausbeute von 10% bedeutete. Nach Gleichung (4.1) bis (4.9) ergaben sich für die resultierende effektive Überströmgeschwindigkeit ein Wert von $u_{eff} = 0,28 \text{ m s}^{-1}$ und für das Maß der Turbulenz ein Wert von $Re_{eff} = 320$.

Die über die gesamte Membranoberfläche gemittelte Scherrate lässt sich nun über Re_{eff} durch Vergleiche mit einem Spacertyp ähnlicher Geometrie (Naltex 56) nach CFD-Simulationen von Karode und Kumar 2001 abschätzen und ergibt Werte von $G > 1300 \text{ s}^{-1}$. Ahmad und Lau 2006 geben für vergleichbare Spacertypen mit kreisrunden Filamenten mit einer Filamentdicke $d_F = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$ bei effektiven Reynoldszahlen $Re_{eff} = 300$ maximale Scherraten von $G = 4290 \text{ s}^{-1}$ an. Wie bereits aus der Schwankungsbreite erkennbar wird, sind diese Werte jedoch nur als grobe Annäherung zu betrachten, da nicht zuletzt aufgrund der exakten Form und Verwebung der benutzten Spacer die Turbulenz auf der Membranoberfläche maßgeblich beeinflusst wird und lokal sehr unterschiedliche Werte annehmen kann. Diese Faktoren sind mathematisch nur schwer zu erfassen.

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein Feedfluss von $\dot{V} = 60 \text{ L h}^{-1}$ bei einem transmembranen Druck von 0,35 bar angelegt. Analog zu den Berechnungen für die erste Versuchsreihe ergab sich $u_{eff} = 0,56 \text{ m s}^{-1}$ und $Re_{eff} = 640$, wodurch laut Karode und Kumar 2001 die mittlere Scherrate ebenfalls etwa um den Faktor 2 auf 2800 s^{-1} erhöht wird und laut Ahmad und Lau 2006 bei resultierenden Reynoldszahlen im Bereich von $Re_{eff} = 600$ maximale Scherraten von $G = 18000 \text{ s}^{-1}$ auftreten.

Das Alter der verwendeten Kultur von *P. rubescens* betrug 21 Tage. Aus Abbildung 4.24 wird ersichtlich, dass sich die Kultur zu diesem Zeitpunkt zu Beginn der exponentiellen Wachstumsphase befand. Die Zelldichte betrug $3,6 \times 10^5 \text{ Zellen mL}^{-1}$. Die Kultur von *M. aeruginosa* wurde nach 12 Tagen des Wachstums, ebenfalls in der exponentiellen Wachstumsphase, untersucht. Die Zellzahl betrug hierbei $4,5 \times 10^6 \text{ Zellen mL}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.3). Das geringe Alter der Kulturen und damit die geringen Zellzahlen wurden ausgewählt, da die Kultur zu Beginn der exponentiellen Wachstumsphase sehr vital und die Konzentration bereits aktiv ausgeschiedener Toxine noch sehr gering ist (siehe Abschnitt 4.1.4).

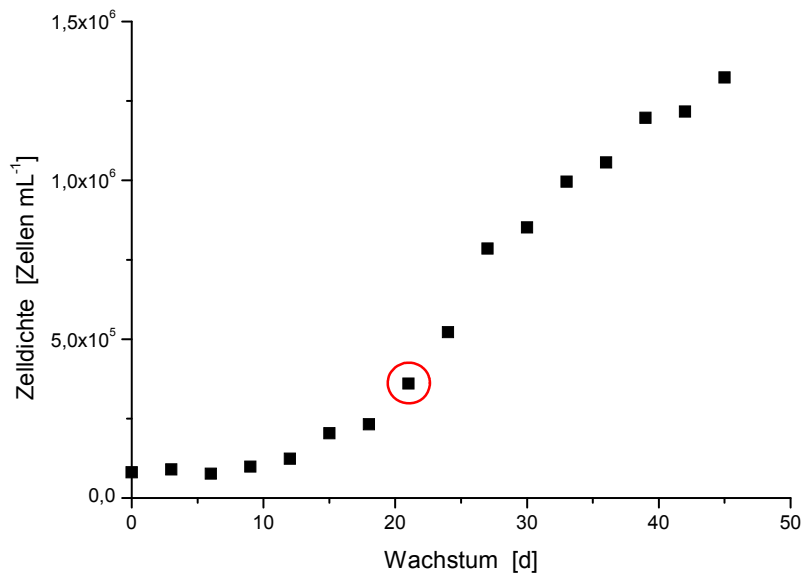


Abbildung 4.24: Wachstumskurve von *P. rubescens* bei $\vartheta = 21$ °C und einer Photonendichte von $1,5 \times 10^{-5}$ Einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

In Abbildung 4.25 ist das Integral des ExScan (siehe Abschnitt 3.4.5) der Permeate abhängig von der Filtrationsdauer aufgetragen. Erfasst wird hauptsächlich die induzierte Freisetzung von Pigmenten (Chl *a*). In Abbildung 4.26 sind die MC-Konzentrationen der Permeate über der Filtrationsdauer aufgetragen. Die Konzentrationen wurden mittels ELISA ermittelt und können daher nur als MC-LR-Äquivalente angegeben werden.

Mit beiden Methoden kann die Zellyse, hervorgerufen durch die Querstromfiltration, wiedergegeben werden. Bei den Versuchen mit einer geringen Querstromgeschwindigkeit wurde weder in der Fluoreszenzintensität noch in der MC-Konzentration ein signifikanter Anstieg registriert. Bei hoher Überströmung der Membran konnte jedoch besonders zu Beginn der Filtration, innerhalb der ersten 6 min Filtrationsdauer, also bei einer mittleren Einwirkzeit der einzelnen Zellen bis 2,4 s, eine deutliche Freisetzung festgestellt werden.

In Versuchen mit einem Bypass des Membranmoduls wurde weder bei geringen noch bei hohen Flussraten eine Freisetzung intrazellulärer Substanzen, seien es Pigmente oder Toxine, nachgewiesen. Daher ist eine Zellyse hervorgerufen durch Pumpe, Leitungen oder allgemeine Randbedingungen des Membranmoduls auszuschließen.

M. aeruginosa zeigte unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu keinem Zeitpunkt eine Freisetzung intrazellulärer Substanzen, was im Vergleich zu *P. rubescens* eine deutlich höhere Toleranz gegenüber Scherkräften andeutet.

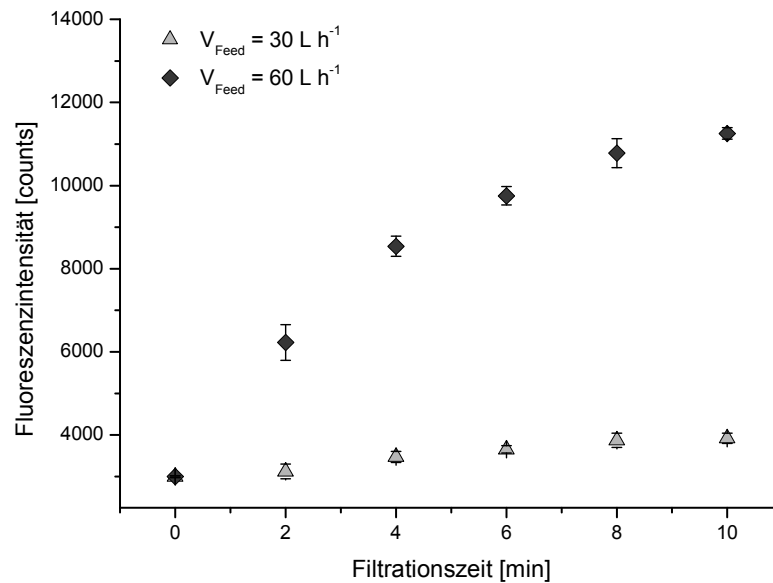


Abbildung 4.25: Fluoreszenzintensität (ExScan) der Permeate bei der Querstromfiltration einer Kultur von *P. rubescens* in Abhängigkeit von der Filtrationsdauer.

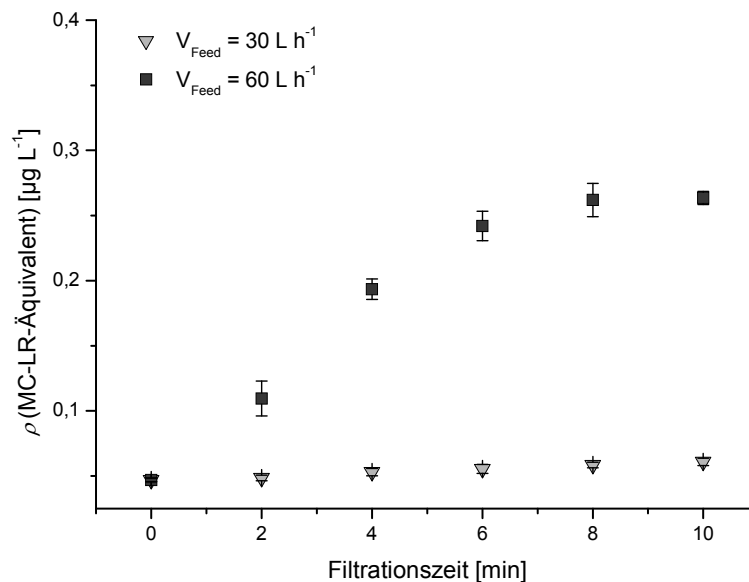


Abbildung 4.26: MC-LR-Äquivalente der Permeate bei der Querstromfiltration einer Kultur von *P. rubescens* in Abhängigkeit von der Filtrationsdauer.

Um den Grad der relativen Freisetzung der Toxine zu ermitteln, wurde die Gesamtkonzentration an (I)-MC-LR-Äquivalenten mittels Ultraschallaufschluss erfasst. Diese

betrug für *P. rubescens* $5,2 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Im Verlauf der Membranfiltration wurde bei den eingestellten Bedingungen eine Freisetzung von ca. 5% gemessen. Die Konzentration an bereits aktiv ausgeschiedenen (E)-MC-LR-Äquivalenten belief sich auf $0,05 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$.

Die Gesamtkonzentration an (I)-MC-LR-Äquivalenten für *M. aeruginosa* betrug $70,7 \pm 3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ bei einer Konzentration an (E)-MC-LR-Äquivalenten von $3,5 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Während der Membranfiltration konnte, wie bereits beschrieben, keine induzierte Toxinfreisetzung beobachtet werden.

Bei mikroskopischen Untersuchungen der Permeate konnten weder für *P. rubescens* noch für *M. aeruginosa* intakte Zellen gefunden werden, was auf die Funktion einer unbeschädigten Membran hinweist. Die MF eignet sich aufgrund der vorliegenden Datenlage sehr gut für die Entfernung der untersuchten Cyanobakterien. Insbesondere bei mehrzelligen, trichomen Arten kann mit noch größeren Trenngrenzen operiert werden. Aber auch einzellige Arten können mit Membranen mit einer nominellen Trenngrenze deutlich über $0,45 \mu\text{m}$ vollständig entfernt werden, erst recht, wenn diese Arten zur Agglomeration neigen wie *M. aeruginosa*. Die während der Aufbereitung auftretenden Scherkräfte und auch die Zeitdauer, in der die Zellen während der Filtration diesen Scherkräften ausgesetzt sind, müssen jedoch berücksichtigt werden. Bei ausreichend hohen Scherkräften können die Zellagglomerate auseinandergerissen werden, so dass einzelne Zellen in der Folge schwerer abgetrennt werden können. Hier sind ähnliche Kriterien wie bei der Koagulation anzuwenden. Zudem ist bei höheren Scherkräften die Stabilität der einzelnen Zellen in Bezug auf eine mögliche Toxinfreisetzung durch induzierte Zellyse zu berücksichtigen.

4.4.2 Scherkraftversuche

Der Grad der Beschädigung der Zellwand und der Zellyse hängt also von der Scherspannung und vom Belastungszeitraum ab. Um die Ergebnisse der Querstromfiltrationsexperimente zu verifizieren, wurden weitere Versuchsreihen zur induzierten Toxinfreisetzung bei *P. rubescens* und *M. aeruginosa* durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde entsprechend den Ergebnissen der Querstromfiltrationsversuche ein Bereich von $0,1 < \tau < 500 \text{ Pa}$ ausgewählt. Um Scherspannungen unterhalb von $\tau = 1 \text{ Pa}$ zu induzieren, wurde ein Rotationsviskosimeter M500 vom Searle-Typ der Firma Thermo Haake eingesetzt. In einem solchen Viskosimeter dreht sich ein Zylinder in einem feststehenden Rohr. Die Scherrate lässt sich unter der Voraussetzung eines hinreichend kleinen Spaltes zwischen Rohr und Zylinder im Verhältnis zum Zylinderradius berechnen:

$$G = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_Z \cdot n}{r_R - r_Z} \quad (4.10)$$

mit:

r_Z Radius des Zylinders in m

r_R Radius des Rohrs in m

n Drehzahl in s^{-1}

Nach Gleichung (4.1) lässt sich daraus die Scherspannung berechnen.

Bei diesen Versuchsreihen konnte auch bei Einwirkzeiten von 5 min bei keiner der beiden untersuchten Arten eine Freisetzung von MCs detektiert werden, da die Scherspannungen offensichtlich keine Zellschädigung induzierten.

Der Bereich zwischen $\tau = 1$ Pa und $\tau = 503$ Pa wurde abgedeckt durch die schnelle Durchströmung einer Kapillare mit einem Durchmesser $d_K = 130$ μm . Die maximale Scherrate tritt im Bereich des größten Flussgradienten auf, in einem durchströmten Rohr also in Wandnähe:

$$G = \frac{\dot{V} \cdot 32}{d_K^3 \cdot \pi} \quad (4.11)$$

mit:

\dot{V} Volumenstrom in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

d_K Durchmesser der Kapillare in m

Die Scherspannung berechnet sich analog zu den Versuchen mit dem Rotationsviskosimeter gemäß Gleichung (4.1).

In Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Menge der ausgeschiedenen MCs wurde quantifiziert mittels LC-ESI-MS/MS und ist für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen in Kapitel 4.4.1 in MC-LR-Äquivalenten dargestellt. Die Einwirkzeiten von 0,8 s und 2,4 s sind für jede einzelne Zelle angegeben. Sie wurden kalkuliert über das Volumen der Kapillare und die Fließgeschwindigkeit. Die Konzentration an MC für 0 Pa entspricht bereits aktiv ausgeschiedenen extrazellulären Toxinen. Im Fall von *M. aeruginosa* sind das bereits 5% der Gesamtkonzentration aus intra- und extrazellulären MCs. Für *P. rubescens* konnten praktisch keine bereits ausgeschiedenen MCs detektiert werden. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem entsprechenden Wert bei angelegter Scherkraft entspricht der durch induzierte Lyse bedingten Toxinfreisetzung.

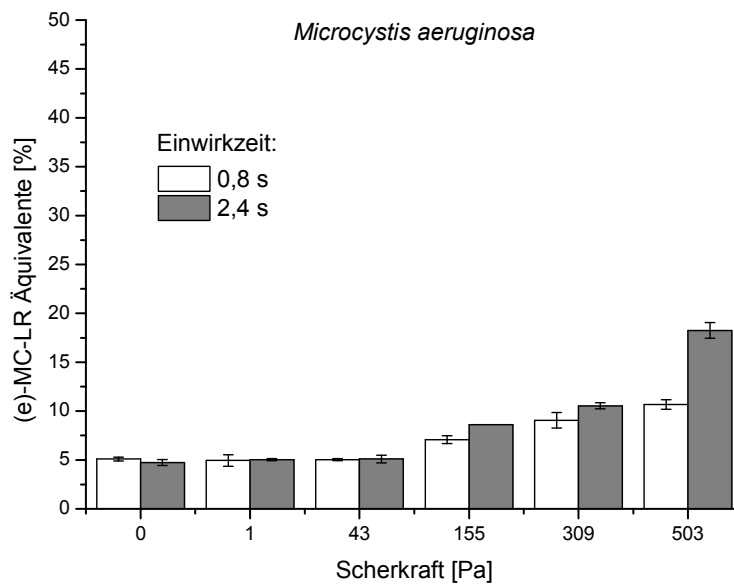


Abbildung 4.27: Extrazelluläre Konzentration an MC-LR-Äquivalenten bei der Scherung einer Kultur von *M. aeruginosa* bei verschiedenen Einwirkzeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.

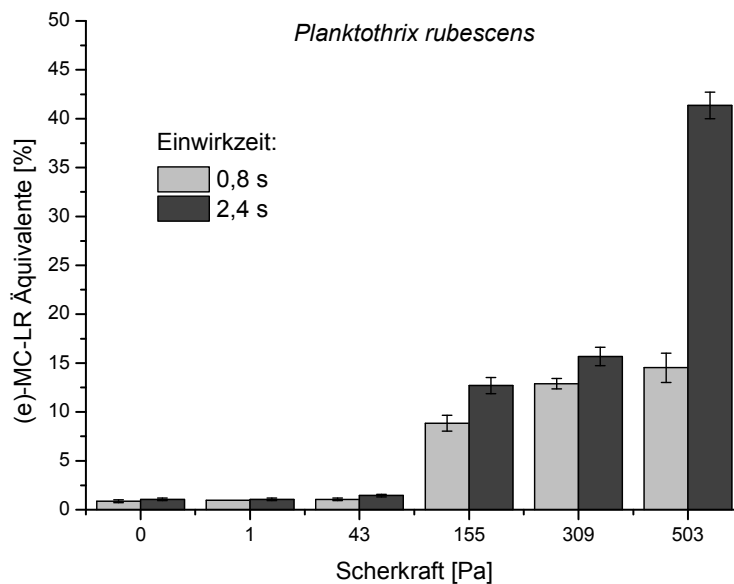


Abbildung 4.28: Extrazelluläre Konzentration an MC-LR-Äquivalenten bei der Scherung einer Kultur von *P. rubescens* bei verschiedenen Einwirkzeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.

Sowohl *M. aeruginosa* als auch *P. rubescens* weisen bei $\tau \leq 43$ Pa keine signifikanten Zellschäden auf. Auch eine Freisetzung von MCs konnte nicht gemessen werden. Bei

$\tau = 155$ Pa und $\tau = 309$ Pa wurde für *M. aeruginosa* eine leichte Freisetzung von etwa 3 - 5% beobachtet (siehe Abbildung 4.27). Die Einwirkzeit zeigte allerdings keinen signifikanten Einfluss. Bei $\tau = 503$ Pa konnte bei 2,4 s Einwirkzeit eine höhere Freisetzung von etwa 15% beobachtet werden. Bei geringerer Einwirkzeit wurde weniger Toxin freigesetzt, ähnlich wie bei den Versuchen mit geringeren Scherraten.

Der Grad der Freisetzung von MCs war für *P. rubescens* bereits bei geringen Scherraten (155 und 309 Pa) mit 9 - 15% deutlich ausgeprägter als bei *M. aeruginosa* (siehe Abbildung 4.28). Weiterhin war hier eine kontinuierliche Steigerung bei erhöhten Scherraten und längerer Einwirkzeit festzustellen. Bei 503 Pa und längerer Einwirkzeit wird schließlich eine Freisetzung von über 40% erreicht.

Anhand der präsentierten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung von Oberflächengewässern die Gefahr einer mechanisch induzierten Zellyse von Cyanobakterien nicht vernachlässigt werden darf. Das Gefahrenpotential ist jedoch überschaubar. So liegen die typischerweise bei der Flockung auftretenden Scherkräfte deutlich unterhalb des kritischen Bereiches. Bei der Querstromfiltration oder auch in Pumpen kann eine leichte Zellyse induziert werden, allerdings ist hier die kurze Einwirkzeit der entscheidende Parameter.

4.5 Chlorung von MCs

Nachdem bislang ausschließlich physikalische Aufbereitungsschritte diskutiert wurden, liegt der Fokus in den abschließenden Abschnitten auf der Stabilität verschiedener Ausgangssubstanzen und dabei insbesondere der MCs gegenüber verschiedenen Oxidationsverfahren.

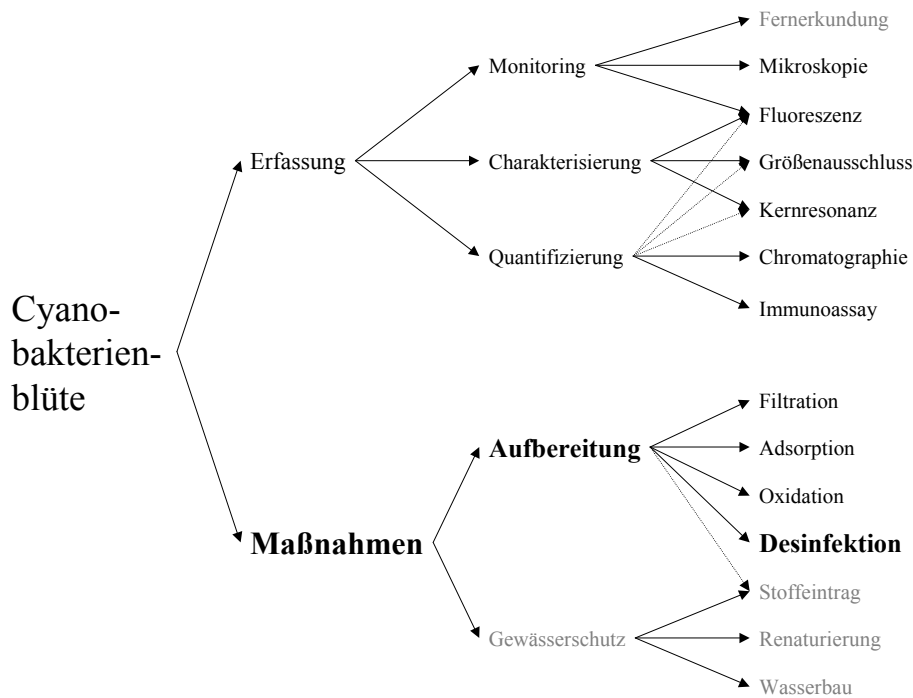


Abbildung 4.29: Eingliederung der Chlorung in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

Bei der Wahl chemischer Aufbereitungsschritte für cyanobakteriell belastete Rohwässer ist wie bei der Wahl physikalischer Aufbereitungsschritte eine mögliche induzierte Freisetzung von cyanobakteriellen Toxinen durch die Behandlung in Betracht zu ziehen. Allerdings sind diese meist oxidativen Verfahren gewöhnlich erst im weiteren Verlauf der Aufbereitung angesiedelt, so dass von einer vorherigen mechanischen Abtrennung intakter Zellen bzw. einer bereits erfolgten induzierten Zellyse ausgegangen werden kann. Der Vorteil solcher oxidativer Verfahren liegt mit der endgültigen Elimination der Problemstoffe auf der Hand, im Gegensatz zu den physikalischen Abtrennverfahren, bei denen die Substanz entweder als Konzentrat oder in adsorbierter Form vorliegt und anschließend entsprechend entsorgt werden muss. Ein Problem aller oxidativen Verfahren, die nicht in einer Mineralisierung des Problemstoffes münden, ist die potentielle Generierung toxischer Nebenprodukte, die für die jeweiligen Kontaminanten und Verfahren ermittelt werden müssen. Eine solche

Strukturaufklärung und Identifizierung von Zwischenprodukten ist jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Vielmehr steht die Stabilität der Mikrocytine im Vordergrund.

Zunächst wird der Fokus auf die Behandlung mit Chlor gerichtet (siehe Abbildung 4.29), die zwar als Aufbereitungsschritt zu Oxidation gelöster Wasserinhaltsstoffe in Deutschland nicht zugelassen ist, jedoch weiterhin großflächig als Desinfektionsmittel eingesetzt wird. In einigen Regionen der Welt wird auch noch die Oxidation und/oder eine intensivere Desinfektion mit erhöhten Chlordosen praktiziert.

Bezüglich der Stabilität von MCs gegenüber Chlor finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. In den meisten Studien wird ein partieller Abbau konstatiert, abhängig von Chlordosis und Kontaktzeit (Tsuji et al. 1997, Jia et al. 2003). Zur Ermittlung der Stabilität von MC-LR gegenüber Chlor wurden wässrige Extrakte des gefriergetrockneten Zellmaterials von *M. aeruginosa* mit einer Ausgangskonzentration $\rho_0(\text{MC-LR}) = 28 \mu\text{g L}^{-1}$ mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen an freiem Chlor versetzt (siehe Abschnitt 3.5.3). In einem Bereich zwischen 0,1 und 1,2 mg L⁻¹ freiem Chlor konnte nach einer Reaktionszeit von 48 h noch MC-LR in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze der HPLC-MS/MS von 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ gefunden werden. Bei 0,1 mg L⁻¹ freiem Chlor war die mittlere MC-LR-Abnahme mit 6% im Bereich der Standardabweichung, ab 0,3 mg L⁻¹ freiem Chlor war die Abnahme mit 10% signifikant, d.h. größer als die zweifache Standardabweichung. Eine Chlorkonzentration von 0,3 mg L⁻¹ stellt den maximal zulässigen Wert nach Verlassen des Wasserwerkes bei der Einspeisung in das Verteilungsnetz dar.

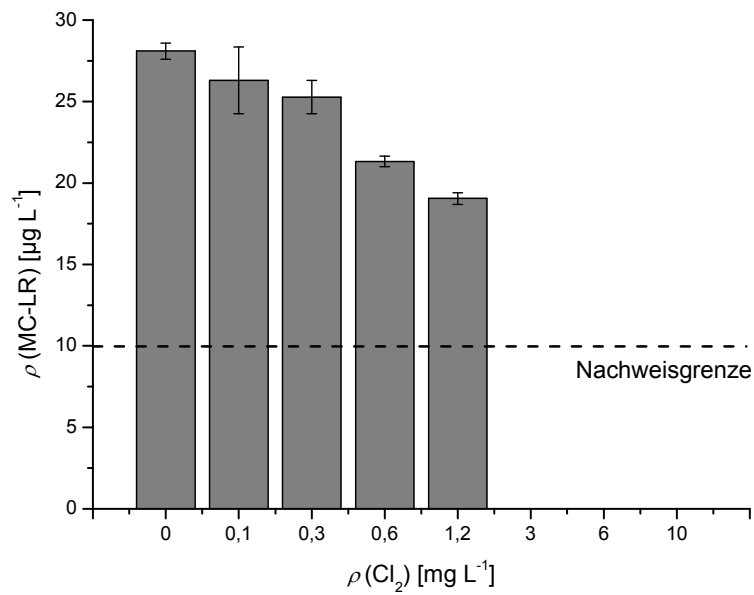


Abbildung 4.30: Abnahme der Konzentration an MC-LR in einem wässrigen Extrakt von *M. aeruginosa* in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Chlor nach 48 h Reaktionszeit in Dunkelheit bei $\vartheta = 25$ °C und pH = 7.

Mit steigender Chlorkonzentration wurde eine stetige Abnahme der Konzentration an MC-LR festgestellt. Nach Reaktion mit $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ freiem Chlor, dem maximal zulässigen Wert bei der Dosierung innerhalb des Wasserwerkes konnten jedoch immer noch 67% der Anfangskonzentration gemessen werden. Erst in einem für die Trinkwasseraufbereitung in der EU nicht praxisrelevanten Bereich von $3 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ freiem Chlor konnte ohne Anreicherung kein MC-LR mehr detektiert werden (siehe Abbildung 4.30). Somit kann für MC-LR eine hohe Stabilität gegenüber Chlor konstatiert werden und für den Fall eines Durchbruches durch vorherige Aufbereitungsstufen stellt die Desinfektion mit Chlor keine Barriere dar.

4.6 Hybridprozess zur photokatalytischen Entfernung von MCs

Der Hybridprozess der UV-Photokatalyse mit TiO₂- und PAK-Partikeln in wässriger Suspension mit Abtrennung der Partikel mittels Membranfiltration stellt einen weiteren (physiko)-chemischen Prozess zur potentiellen Eliminierung von MCs dar (siehe Abbildung 4.31).

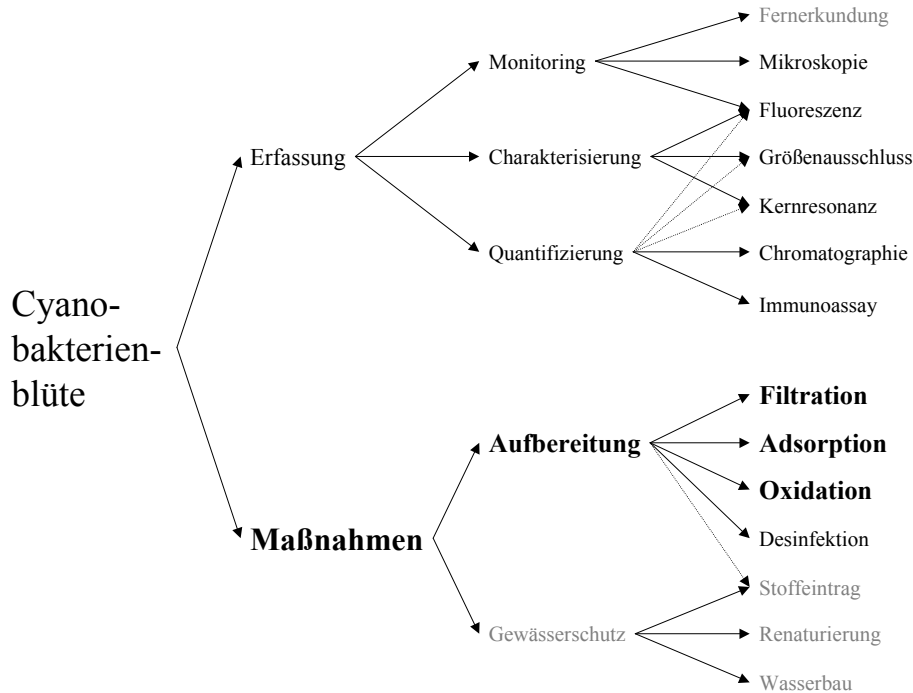


Abbildung 4.31: Eingliederung des Hybridprozesses in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.

Diese innovative Kombination verschiedener Aufbereitungsschritte ist ein komplexes Verfahren, dessen verschiedene Aspekte getrennt voneinander betrachtet wurden. Hierzu zählten die Kongglomeration von TiO₂/PAK, die Filtration der Partikel, die Adsorption der Zielsubstanzen an TiO₂ und PAK sowie deren photokatalytischer Abbau.

Da MCs eine strukturell sehr homogene Gruppe darstellen, wurde der Prozess zunächst mit einer heterogeneren, ebenfalls aufbereitungstechnisch relevanten Gruppe, den PhACs, untersucht. Anschließend wurde der optimierte Prozess auf MC-LR und MC-RR angewendet.

4.6.1 Wiederfindung von TiO₂

Um die Quantifizierung von suspendiertem TiO₂ mittels ICP-OES zu beurteilen, wurden Suspensionen bekannter Konzentration vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Bestimmung der Wiederfindungsrate von TiO₂ mittels ICP-OES ohne Aufschluss.

Sollwert TiO ₂ in µg L ⁻¹	Messwert Ti in µg L ⁻¹	Kalkulierter Wert TiO ₂ in µg L ⁻¹	Wiederfindung in %
100	43	72	72
160	69	116	72
300	138	229	76
500	227	379	76
1000	440	734	73
1600	727	1213	76

Es ergab sich eine mittlere Wiederfindung von $74,3 \pm 1,9\%$. Weiterhin stellte sich heraus, dass die Wiederfindung unabhängig von der Aufenthaltsdauer des Aerosols im Plasma oder der Plasmatemperatur war.

4.6.2 Konglomeration von TiO₂/PAK

Die Bildung von Konglomeraten aus TiO₂ und PAK mit den verschiedenen PAK-Typen und bei verschiedenen pH-Werten wurde mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie qualitativ beurteilt. Eine Quantifizierung der Konglomerate wurde durch die Aufnahme von Konglomerationsisothermen von TiO₂ an PAK erlangt.

4.6.2.1 Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie

Die Primärpartikel des verwendeten TiO₂ sind mit einer Partikelgröße von 20 – 30 nm mittels lichtmikroskopischer Methoden nicht zu visualisieren, allerdings liegen die Partikel in wässriger Suspension in Agglomeraten vor (siehe Abschnitt 3.1.3). Diese Agglomerate sind in lichtmikroskopischen Aufnahmen sichtbar. In Abbildung 4.32 ist exemplarisch ein Konglomerat eines PAK-Partikels mit mehreren angehafteten TiO₂-Agglomeraten abgebildet. Die nach Auswertung von etwa 500 Aufnahmen getätigte qualitative Beurteilung ist in Tabelle 4.5 wiedergegeben:

Tabelle 4.5: Einschätzung der Konglomeratbildung von P25 (100 mg L⁻¹) mit Norit CA1 sowie SA UF (je 20 mg L⁻¹) bei verschiedenen pH-Werten aufgrund lichtmikroskopischer Aufnahmen der Suspensionen.

SA UF (H-Typ):	pH = 3	wenige Konglomerate
	pH = 6	Konglomerate, aber auch große TiO ₂ -Agglomerate
	pH = 10	Mehr Konglomerate als bei pH = 3 und pH = 6
CA1 (L-Typ):	pH = 3	Mehr Konglomerate als bei pH = 10, feine Belegung
	pH = 6	Konglomerate, aber auch große TiO ₂ -Agglomerate
	pH = 10	keine Konglomerate

Im Anhang sind exemplarisch weitere lichtmikroskopische Aufnahmen von Norit SA UF + P25 und Norit CA1 + P25 bei verschiedenen pH-Werten zu sehen.

Im Bereich des IEP von TiO₂ konnten bei beiden PAK vermehrt Konglomerate beobachtet werden. In diesem pH-Bereich liegen jedoch auch große TiO₂-Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 4 µm vor, wodurch die nutzbare Oberfläche von TiO₂ deutlich herabgesetzt wird.

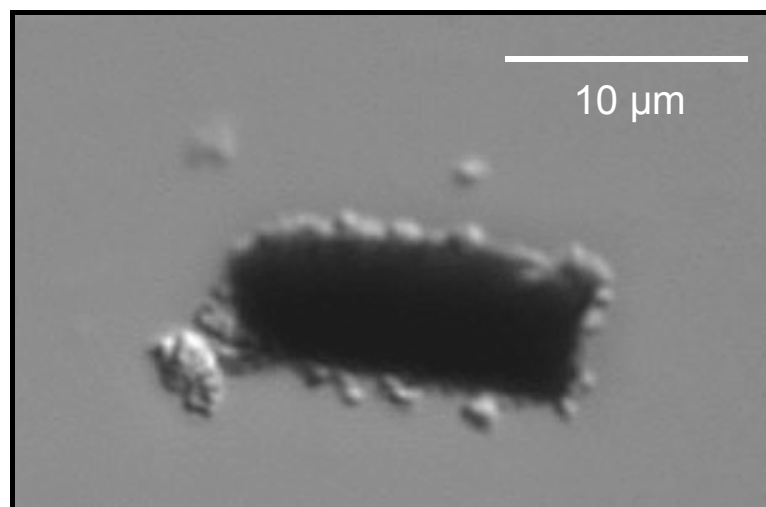


Abbildung 4.32: Konglomerat aus P25 (100 mg L⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L⁻¹) bei pH = 3.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung und die Form der Konglomerate (große oder kleine TiO₂-Agglomerate) eine Abhängigkeit vom pH-Wert aufweist. Dadurch wird deutlich, dass die Bildung der Agglomerate von der Oberflächenladung und nicht von der van-der-Waals'schen Massenanziehung dominiert wird.

Bei der Kombination von Norit SA UF mit P25 konnten bei allen pH-Werten Konglomerate gefunden werden. Abgesehen vom sauren Bereich, in dem Norit CA1 eine höhere Konglomeratdichte aufweist, erzielt Norit SA UF die besten Ergebnisse.

4.6.2.2 Charakterisierung mittels Isothermen

Ein Ansatz, die Menge an gebildeten Konglomeraten zu quantifizieren, nutzt die unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten. Reines TiO_2 bildet, abhängig von pH-Wert und Ionenstärke des Lösemittels, eine stabile Suspension, wohingegen PAK aufgrund der Partikelgröße wesentlich schneller sedimentiert. Bei einer Kongglomeration von TiO_2 und PAK und folgender Sedimentation der gebildeten Konglomerate sollte die TiO_2 -Konzentration im Überstand eine Abhängigkeit von der PAK-Konzentration zeigen, entsprechend einer Adsorptionsisotherme von gelösten Substanzen an PAK. Problematisch bei der Aufnahme der Isothermen ist die Probenahme. In der Phase über der sedimentierten PAK liegt ein Gradient der Konzentration an TiO_2 -Partikeln vor. Daher müssen die Proben zum selben Zeitpunkt und am selben Ort, d.h. in der gleiche Entfernung zur Gefäßwand und in der gleichen Höhe über der sedimentierten PAK in der freien Lösung genommen werden, ohne Verwirbelungen in der Suspension zu verursachen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.34 dargestellt.

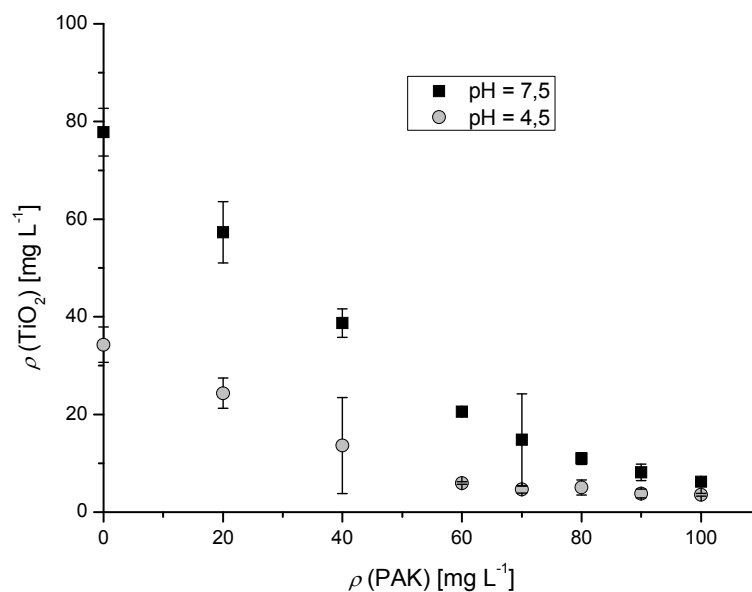


Abbildung 4.33: Abnahme der Konzentration von P25 im Überstand durch Kongglomeration, in Abhängigkeit von der Konzentration an Norit SA UF bei 25°C und verschiedenen pH-Werten.

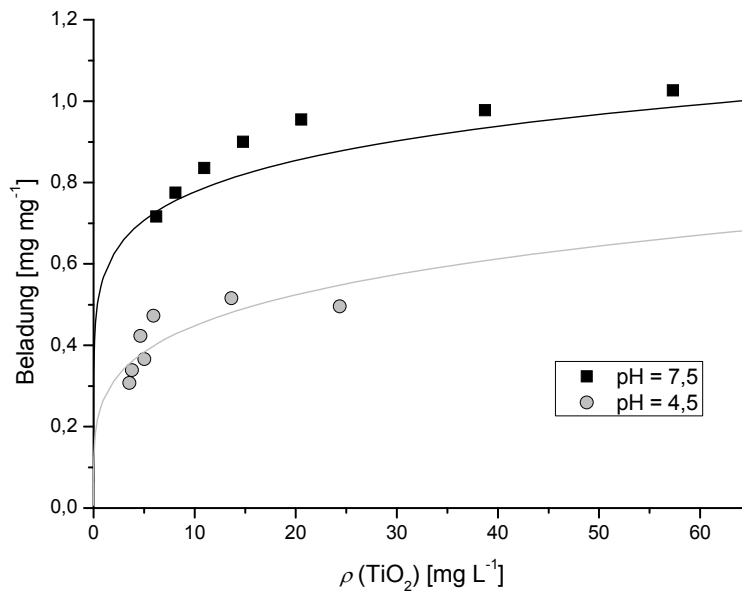


Abbildung 4.34: Konglomerationsisotherme von P25 an Norit SA UF bei 25°C und verschiedenen pH-Werten.

Unter der Voraussetzung, dass die gemessene TiO_2 -Konzentration in der Mitte der Probengefäße der durchschnittlichen Konzentration in der gesamten Suspension entspricht, kann die Beladung der PAK mit TiO_2 berechnet werden. Bei der Adsorption von P25 an Norit SA UF kann so eine maximale „Beladung“ von ca. $0,5 \text{ mg mg}^{-1}$ bei $\text{pH} = 4,5$ und eine Beladung von ca. $1,0 \text{ mg mg}^{-1}$ bei $\text{pH} = 7,5$ festgestellt werden. Durch die verschiedenen pH-Werte und durch die verschiedenen Puffer sind bereits deutliche Unterschiede in der Stabilität der reinen TiO_2 -Suspension zu sehen. Trotz geringerer Ionenstärke neigt die TiO_2 -Suspension bei $\text{pH} = 4,5$ in Anwesenheit eines Acetatpuffers zu stärkerer Sedimentation hervorgerufen durch größere Agglomerate.

Die Konzentration an TiO_2 in freier Suspension ohne Zugabe von PAK beträgt bei $\text{pH} = 4,5$ (35 mg L^{-1}) nur ca. 45% der Konzentration bei $\text{pH} = 7,5$ (77 mg L^{-1}). Dennoch zeigt sich, dass sich bei $\text{pH} = 7,5$ unter Zugabe von PAK eine größere Menge an TiO_2 absetzt, was auf eine höhere Konglomeratdichte schließen lässt.

Aufgrund der präsentierten Ergebnisse wurden die Abbaueversuche bei einem pH-Wert von 7,5 durchgeführt.

4.6.2.3 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Mit lichtmikroskopischen Untersuchungen ist es lediglich möglich, große, an der PAK haftende TiO_2 -Agglomerate zu erfassen. Zudem können bei Durchlicht aufgrund der Opazität der PAK-Partikel nur die TiO_2 -Agglomerate betrachtet werden, die in der Mikroskopieebene seitlich an den PAK-Partikeln haften. Mit rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen ergab sich ein wesentlich detaillierteres Bild. Allerdings können mit einem herkömmlichen REM auch keine Aufnahmen in wässriger Umgebung gemacht werden, da es unter Vakuum betrieben wird und das Wasser somit verdampft. Die in Abbildung 4.35 dargestellte Aufnahme ist entstanden, indem eine den Abbauprobungen entsprechende PAK/ TiO_2 -Suspension vernebelt wurde und die einzelnen Tröpfchen auf einer Siliziumscheibe rasch getrocknet wurden. Im Anhang sind weitere REM-Aufnahmen gegeben.

Man kann deutlich die an der PAK-Oberfläche haftenden TiO_2 -Primärpartikel in einem Größenbereich von 20-30 nm erkennen. Sie haften jedoch nicht einzeln an der PAK, sondern in Agglomeraten und lagern sich bevorzugt in Winkeln und Nischen an. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um Artefakte des Trocknungsvorganges handelt. Im Verlauf der Trocknung ist eine Deposition der TiO_2 -Partikel auf der AK-Oberfläche denkbar. In Abbildung 4.35 oben links ist ein großes Agglomerat bestehend aus TiO_2 ohne PAK zu sehen. Ebenso ist eine Ablösung einzelner in Suspension anhaftender Partikel während der Trocknung nicht auszuschließen.

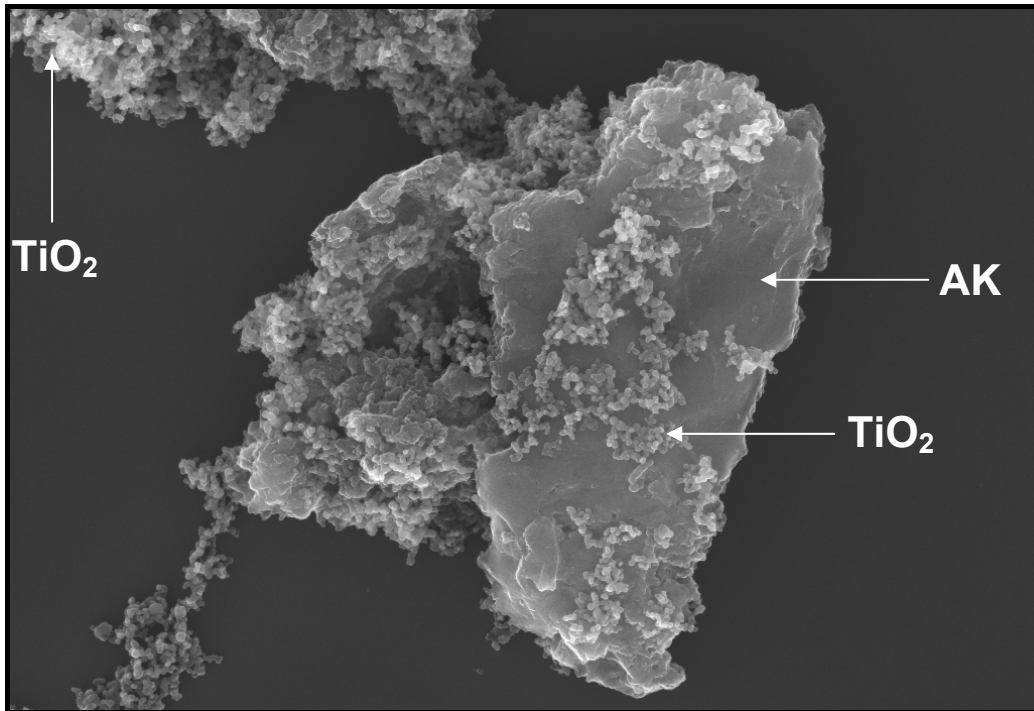


Abbildung 4.35: REM-Aufnahme von PAK/TiO₂-Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L⁻¹ P25 und 20 mg L⁻¹ SA UF bei pH = 7,5 nach Verdampfung.

4.6.3 TiO₂-Rückhalt

4.6.3.1 Einfluss der Trenngrenze

Für die Untersuchungen bezüglich des Rückhalts von TiO₂-Partikeln mittels Membranfiltration wurden Filterscheiben aus unterschiedlichen Materialien und mit verschiedenen Porengrößen verwendet (siehe Tabelle 4.6). Die TiO₂-Konzentration in der Feedsuspension betrug 50 mg L⁻¹.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Agglomeration von Partikeln ist hinlänglich bekannt (z. B. Tkachenko et al. 2006). Bei pH-Werten nahe dem isoelektrischen Punkt im Bereich von pH = 6 agglomerieren die TiO₂-Partikel schneller und stärker aufgrund schwächerer elektrostatischer Abstoßung (Sugiyama et al. 2002), was in einer effizienteren Abtrennbarkeit resultiert. Daher wurde der pH-Wert mittels Phosphatpuffer (0,5 mM) auf pH = 7,5 eingestellt. Das Filtrationsvolumen wurde jeweils konstant gehalten. Außerdem wurde der Einfluss von UV-Strahlung auf den TiO₂-Rückhalt untersucht. Dazu wurden die Feedsuspensionen für 15 min mit einer Quecksilberniederdrucklampe (254 nm) bestrahlt und unmittelbar danach filtriert.

Tabelle 4.6: Verwendete Filterscheiben zur Bewertung des Rückhalts von TiO₂-Partikeln mittels Membranfiltration

Membran	Material	Porengröße (µm)	Hersteller
ZN-0.45	Zellulosenitrat	0.45	Sartorius AG
ZN-0.20	Zellulosenitrat	0.20	Sartorius AG
PK-0.40	Polykarbonat	0.40	Millipore
PK-0.20	Polykarbonat	0.20	Millipore
PES-0.20	Polyethersulfon	0.20	PALL Life Science/Supor®
PES-0.10	Polyethersulfon	0.10	PALL Life Science/Supor®

Die Konzentration an TiO₂ in den jeweiligen Permeaten ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Nach Vergleich mit den Konzentrationen im Rohwasser ergibt sich ein Rückhalt zwischen 99,5 und 99,9% für die unbestrahlten Proben. Der Rückhalt korrelierte dabei nicht mit der Porengröße der Membranen, sondern mit dem Membranmaterial. Membranen aus Polykarbonat (PK) zeigten einen deutlich höheren Rückhalt als solche aus Zellulosenitrat (ZN) oder Polyethersulfon (PES), für die sich ähnliche Rückhalte ergaben. Lediglich die PES-Membran mit einer Porengröße von 0,1 µm erzielte bei Filtration einer bestrahlten Suspension Rückhalte, die denen der PK-Membranen ähnlich waren. Dies lässt vermuten, dass für den Grad des Rückhalts der TiO₂-Agglomerate und vor allem einzelner TiO₂-Nanopartikel in einem Bereich der MF nicht nur die durchschnittliche Porengröße, sondern auch andere Faktoren wie die Porengrößenverteilung sowie die Oberflächenbeschaffenheit bzw. die Oberflächenladung der Membran entscheidend sind. PK-Membranen werden in der Regel nach dem Ionenspurätzverfahren (Track-Etching) hergestellt, woraus uniforme, zylindrische Poren mit einer engen Porengrößenverteilung resultieren (Baker 2004). Sowohl ZN- als auch PES-Membranen werden nach anderen Herstellungsverfahren wie z. B. der Phaseninversion gefertigt. Dies hat eine breitere Porengrößenverteilung zur Folge. Daher können vereinzelt auch TiO₂-Agglomerate die Membran permeieren, die größer sind als der nominelle Porendurchmesser. Einzelne TiO₂-Partikel, die laut Herstellerangaben einen Größenbereich von 20 – 30 nm aufweisen, können durch keine der verwendeten Membranen sterisch zurückgehalten werden. Allerdings sind auch andere Faktoren wie Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenladung zu berücksichtigen, die Auswirkungen auf Anlagerung an der Membranoberfläche und elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel haben.

In welcher Form TiO₂ die Membran permeiert, ob als einzelner Partikel oder als Agglomerat, lässt sich schwer feststellen, da die Bildung und Auflösung von Agglomeraten einen Gleichgewichtszustand darstellt, und somit durch Messungen der Partikelgrößenverteilung

oder durch Aufnahme von REM-Bildern auf der Permeatseite nicht zwangsläufig die Verhältnisse in der Membran zum Zeitpunkt der Filtration widerspiegelt werden. Dennoch ergab sich durch Partikelgrößenmessungen eine gute Übereinstimmung zwischen Agglomeratgröße im Permeat und Porengröße der Membran.

Aus Abbildung 4.36 geht zudem der Effekt der Bestrahlung auf die Filtration der TiO_2 -Suspension hervor. Die Konzentrationen im Permeat der bestrahlten Proben lag bis auf die Permeate der Filtration mit PK deutlich unter derjenigen der unbestrahlten Proben. Die Abweichungen in den PK-Permeaten lassen sich durch die geringen absoluten Konzentrationen erklären, die im Bereich der Bestimmungsgrenze der ICP-OES lagen.

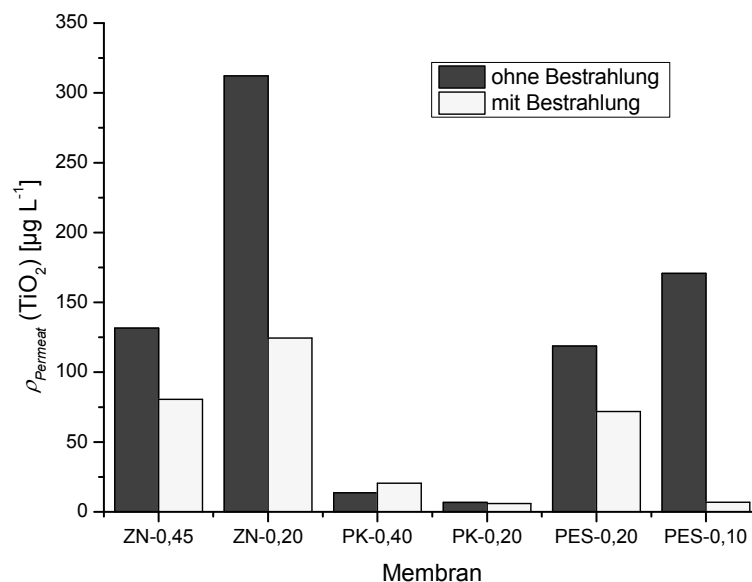


Abbildung 4.36: TiO_2 -Konzentration im Permeat nach Membranfiltration mit Scheibenfiltern unter Variation von Membranmaterial und Porengröße.

Es ist bekannt, dass sich durch die Bestrahlung mit UV-Licht die Oberfläche von TiO_2 verändert, es entwickeln sich superhydrophile Oberflächen. Diese Superhydrophilie wird der Chemiesorption von Wassermolekülen zugeschrieben, die sich als Folge der Photoreduktion von an der Oberfläche befindlichem Ti^{4+} zu Ti^{3+} bevorzugt an diesen Stellen anlagern (Gao et al. 2004). Die Veränderung der Oberfläche und ihrer Ladungsträger durch Bestrahlung hat den erhöhten Rückhalt von TiO_2 zur Folge, unabhängig von dem verwendeten Membranmaterial. So zeichnet nach aktuellem Kenntnisstand hauptsächlich eine Erhöhung

der Stabilität der Agglomerate für den Effekt verantwortlich und die Veränderung der elektrostatischen Abstoßung spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Untersuchung zeigt, dass TiO₂-Partikel generell effizient mittels MF abgetrennt werden können. Der maximale relative Durchbruch betrug lediglich 1,2%. Allerdings konnten in allen Permeaten Partikel detektiert werden. Somit kann zumindest bei Verwendung von Porendurchmessern $d_p \geq 0,1 \mu\text{m}$ ein vollständiger Rückhalt nicht garantiert werden. Für eine vollständige Elimination aller Partikel einer reinen TiO₂-Suspensionen müssen Membranen mit einem Porendurchmesser im Bereich der Primärpartikel (20 – 30 nm) verwendet werden.

4.6.3.2 Einfluss der PAK-Konzentration

In Versuchen mit nicht bestrahlten Suspensionen mit und ohne PAK zeigte sich vor allen bei der Verwendung des simulierten getauchten Moduls mit Filterscheiben, dass die Zugabe von PAK die Membran vor Abrasion durch TiO₂-Partikel schützte. Während der Filtration einer reinen TiO₂-Suspension konnte schnell ein deutlicher Anstieg der Permeabilität und ein massiver Durchbruch von TiO₂-Partikeln festgestellt werden, wodurch eine Schädigung der Membran angezeigt wird.

Bei Versuchen mit einem Hohlfasermodule (siehe Abschnitt 3.5.2.2) konnte allerdings keine Beschädigung der Membran festgestellt werden, obwohl durch den angelegten Querstrom die abrasive Wirkung des TiO₂ noch verstärkt wird. Nach anfänglich sehr hohen Werten von über $300 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei der Filtration von demin. Wasser sank die Permeabilität während der Filtration einer TiO₂-Suspension schnell um ca. 25%, pegelte sich jedoch danach bei diesem Wert ein.

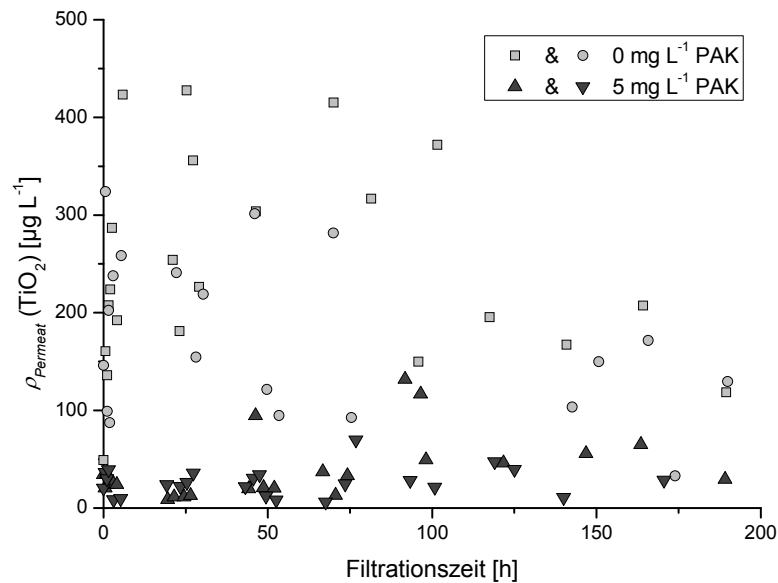


Abbildung 4.37: Verlauf der TiO_2 -Konzentration im Permeat des Hohlfasermoduls aufgetragen über der Filtrationsdauer. Die Experimente wurden jeweils doppelt durchgeführt bei $\text{pH} = 7,5$ mit $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$ mit und ohne Zugabe von PAK (5 mg L^{-1}).

Bei Betrachtung des TiO_2 -Rückhalts zeigt sich ein deutlicher Unterschied bei An- und Abwesenheit von PAK. Die Konzentrationen von TiO_2 im Permeat sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Ohne PAK wurde zu Beginn eine mittlere Konzentration von $174 \mu\text{g L}^{-1}$ (0,15% der Feedsuspension) gemessen mit einem Maximalwert von $350 \mu\text{g L}^{-1}$. Nach etwa 100 h Filtrationsdauer sank die Permeatkonzentration bei konstanter Feedkonzentration auf unter $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Bei Zugabe von 5 mg L^{-1} PAK wurde der Rückhalt der Membran bezüglich TiO_2 jedoch signifikant gesteigert. Die durchschnittliche Konzentration betrug nur noch $26 \mu\text{g L}^{-1}$, was 0,02% der Feedsuspension entspricht. Dies bedeutete eine siebenfache Steigerung des Rückhaltes gegenüber der Filtration einer reinen TiO_2 -Suspension. Nach Zugabe von 20 mg L^{-1} konnten ähnliche Resultate wie nach der Zugabe von 5 mg L^{-1} PAK erreicht werden. Der Effekt des erhöhten TiO_2 -Rückhalts mit PAK war unabhängig davon zu beobachten, ob zuerst eine reine TiO_2 -Suspension oder eine TiO_2/PAK -Suspension filtriert wurde.

Eine mögliche Erklärung für den gesteigerten Rückhalt lässt sich in elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen TiO_2 und PAK finden, durch die stabile Konglomerate gebildet werden. Diese weisen eine größere Stabilität als die TiO_2 -Agglomerate auf und verringern die Konzentration an Primärpartikeln oder kleineren Aggregaten in der Suspension, welche die Membran passieren können.

Dadurch ergibt sich, unabhängig von möglichen synergistischen Effekten bezüglich des photokatalytischen Abbaus, ein weiterer wichtiger Vorteil aus der Kombination von TiO₂ und PAK in Suspension.

4.6.4 Adsorption an PAK

Vor Aufnahme der Isothermen für aktuelle Wasserverunreinigungen aus dem Arzneimittelbereich wurden Adsorptionskinetiken aufgenommen. Die Zeit zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes betrug weniger als 10 h. Die Suspensionen für die Isothermen wurden daher für 10 h bei Dunkelheit geschüttelt und anschließend mit einer Membran mit einer Porengröße von 0,45 µm (Zellulosenitrat, Sartorius) filtriert.

Die Aufnahme von Adsorptionsisothermen mit einer reinen TiO₂-Suspension zeigte, dass bei den verwendeten Kontaminanten die Adsorption an TiO₂ im Vergleich zu PAK vernachlässigbar ist. Auch wurde durch die gleichzeitige Anwesenheit von TiO₂ die Adsorption an PAK nicht sichtbar behindert.

Das Adsorptionsverhalten der verschiedenen Substanzen konnte hinreichend mit einer Freundlich-Isotherme gemäß Gleichung (2.4) beschrieben werden.

4.6.4.1 Adsorption von PhACs

Die Parameter K_F und n für die Anpassung der Adsorptionsisothermen der Pharmaka nach Freundlich und die dazugehörigen Bestimmtheitsmaße R^2 sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und die Isothermen an den PAKs Norit CA1 und Norit SA UF sind in Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.7: Freundlich Parameter für die Adsorption der ausgewählten Pharmaka an Norit SA UF und Norit CA1 (K_F in $(\mu\text{g mg}^{-1})/((\mu\text{g L}^{-1})^n)$).

	NORIT SA UF			NORIT CA1		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
CBZ	0,229	0,147	0,975	0,086	0,358	0,999
CFA	0,081	0,202	0,963	0,028	0,255	0,991
IOM	0,231	0,186	0,994	0,052	0,346	0,996

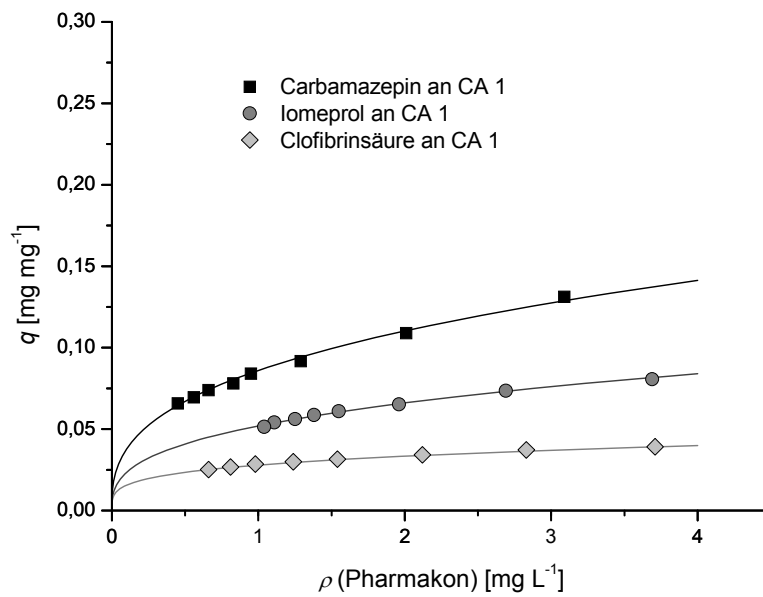


Abbildung 4.38: Adsorptionsisothermen von CBZ, IOM und CFA an Norit CA1 bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

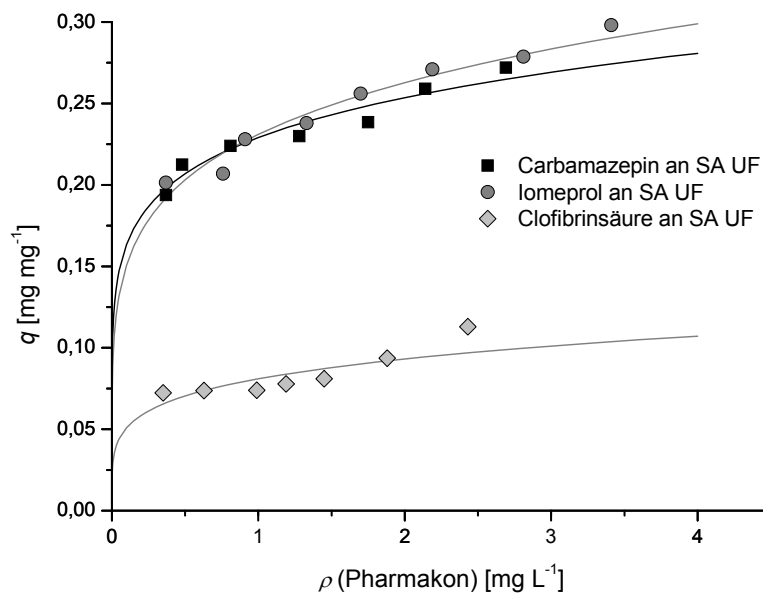


Abbildung 4.39: Adsorptionsisothermen von CBZ, IOM und CFA an Norit SA UF bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.

Für alle drei untersuchten Pharmaka zeigte Norit CA1 deutlich niedrigere Werte für die Gleichgewichtskonstante (Faktor 2 - 3) und eine niedrigere energetische Homogenität der Adsorptionsplätze als Norit SA UF. CFA zeigte an beiden PAK-Typen eine deutlich geringere Sorptionsaffinität als IOM und CBZ (Faktor 2 - 3).

4.6.4.2 Adsorption von MCs

Die Isothermen für die Adsorption von MC-LR an Norit SA UF und Norit CA1 sind in Abbildung 4.40 wiedergegeben. Aufgrund der geringen Verfügbarkeit der Modellsubstanzen wurde bei der Aufnahme der Isothermen mit sehr niedrigen Konzentrationen und Volumina operiert. Die hohe Streuung der Ergebnisse (siehe Tabelle 4.8) ist somit bedingt durch Schwierigkeiten z.B. bei der Einwaage der Kohle und durch analytische Limitierungen.

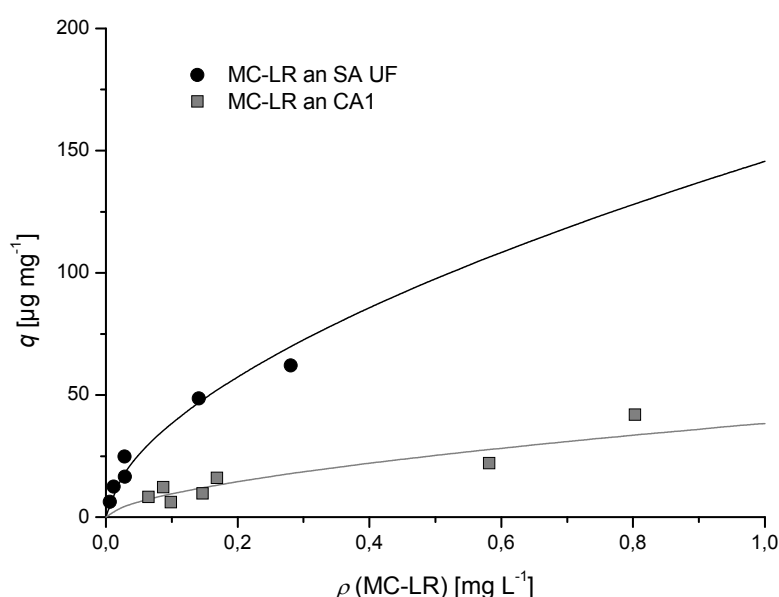


Abbildung 4.40: Adsorptionsisothermen von MC-LR an Norit SA UF und Norit CA1 bei $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabelle 4.8: Freundlich Parameter für die Adsorption von MC-LR an Norit SA UF und Norit CA1 (K_F in $(\mu\text{g mg}^{-1})/((\mu\text{g L}^{-1})^n)$).

	NORIT SA UF			NORIT CA1		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
MC-LR	0,146	0,578	0,953	0,038	0,603	0,801

Die Gleichgewichtskonstante K_F von MC-LR lag für die Adsorption sowohl an Norit SA UF als auch an Norit CA1 zwischen den Werten für CFA (geringe Adsorptionsaffinität) und IOM und CBZ (hohe Adsorptionsaffinität). Für Vorgänge, bei denen das Adsorptionsverhalten eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle einnimmt, ist also zu erwarten, dass sich MC-LR zwischen den untersuchten Pharmaka einordnet. Bezüglich der energetischen Homogenität

der Adsorptionsplätze in Abhängigkeit von der Bedeckung war kein Unterschied festzustellen.

Um eine Auswahl bezüglich der besser geeigneten PAK für den Hybridprozess zu treffen, wurde in erster Linie die Tendenz zur Bildung von TiO_2 /PAK-Konglomeraten bei pH-Werten im neutralen Bereich berücksichtigt. Die thermisch aktivierte Norit SA UF als Vertreter der PAKs vom H-Typ zeigte dabei ein deutlich besseres Konglomerationsverhalten als CA1, was sowohl durch lichtmikroskopische Auswertungen als auch durch die Aufnahme von Konglomerationsisothermen gezeigt werden konnte. Da Norit SA UF zusätzlich noch eine höhere Adsorptionskapazität gegenüber allen getesteten Substanzen und vor allem gegenüber MC-LR aufwies, wurde diese PAK ausgewählt für die weiteren Versuche zum photokatalytischen Abbau mittels des Hybridprozesses TiO_2 /PAK.

4.6.5 Photokatalyse

Aktinometrische Messungen mit Phenylglyoxylsäure ergaben für die Bestrahlungsversuche einen in die Suspension im Photoreaktor eindringenden Photonenstrom von $5,1 \mu\text{E s}^{-1}$ mit einem Wellenlängenbereich von $\lambda < 300 \text{ nm}$. Für CFA und IOM war bei Bestrahlung ohne Partikel zwar ein Abbau messbar, allerdings lagen die photolytischen Abbauraten deutlich unter den in der Folge diskutierten photokatalytischen Abbauraten ($< 10\%$). Sie werden daher in den weiteren Diskussionen nicht berücksichtigt. Es wurden ebenfalls Versuche bezüglich der photokatalytischen Aktivität von PAK ohne TiO_2 unternommen, allerdings lagen die Abbauraten hierbei noch unter denen der Bestrahlungsversuche ohne Partikel. Im Rahmen der Versuchsdauer von 2 Stunden konnte außerdem weder für die verwendeten Pharmaka noch für die MCs Hydrolyse festgestellt werden.

4.6.5.1 Photokatalytischer Abbau von PhACs

Carbamazepin

Abbildung 4.41 zeigt den photokatalytischen Abbau von CBZ. Die Daten der Versuche ohne PAK sind in weißen Punkten gezeichnet. Je höher der Anteil an PAK ($5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$ PAK), desto dunkler werden die Symbole.

Ohne PAK wurde CBZ sehr schnell abgebaut. Innerhalb von 2 Stunden wurde die anfängliche Konzentration von $8,2 \text{ mg L}^{-1}$ um 93% auf $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ reduziert. Der zeitliche Verlauf der CBZ-Konzentration konnte sehr gut mit einem exponentiellen Abbau pseudoerster Ordnung angepasst werden ($\rho(t) = 8.26 \times e^{-0,022 t} \text{ mg L}^{-1}$, t in min).

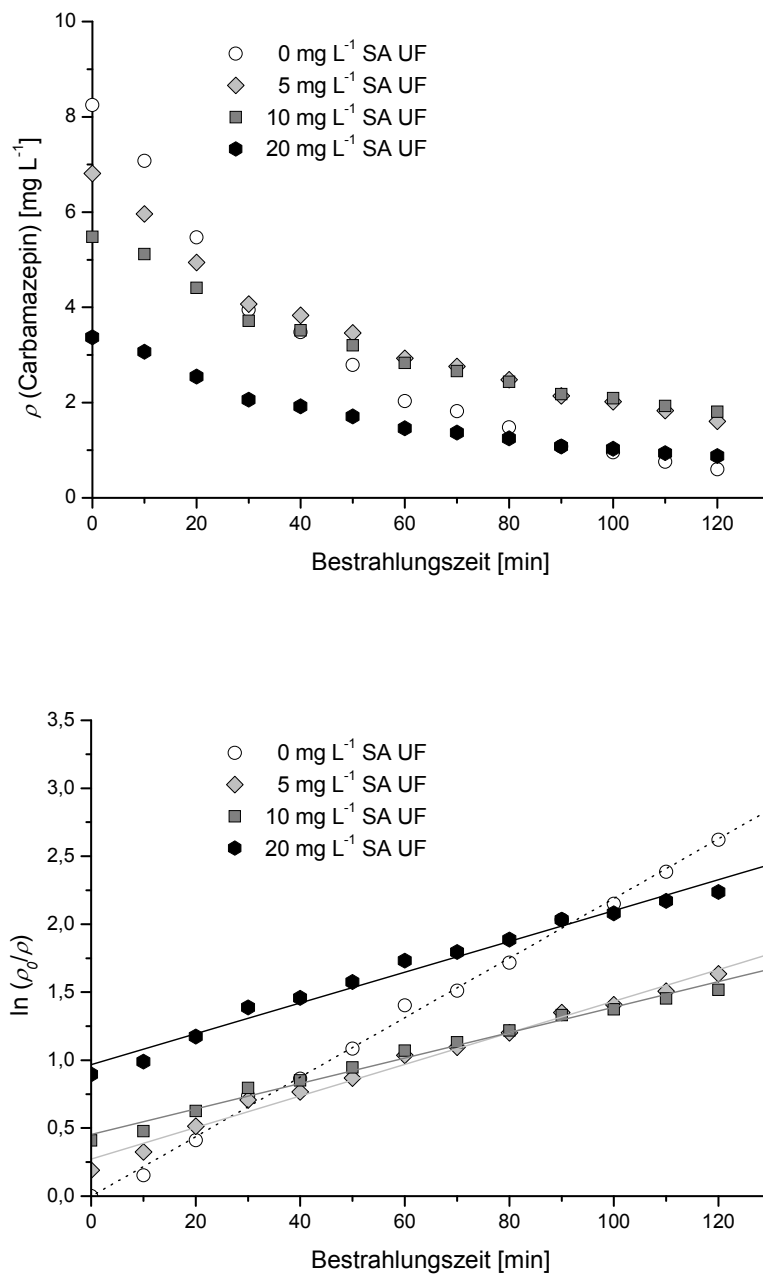


Abbildung 4.41: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CBZ mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).

Nach Addition von PAK wurde die anfängliche Konzentration von CBZ in der freien Lösung aufgrund von Adsorption in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.6.4.1 ermittelten Gleichgewichtsparametern reduziert. Die absoluten Anfangskonzentrationen in der freien Lösung (ρ_0), die Anfangskonzentrationen im Verhältnis zur ursprünglichen Konzentration ohne PAK-Zugabe, (relative Anfangskonzentration $\rho_{rel,0}$), die k -Werte und die Bestimmtheitsmaße R^2 der exponentiellen Anpassung sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die k -

Werte entsprechen der Steigung der angepassten Geraden in Abbildung 4.41, in der $\ln(\rho_0/\rho)$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufgetragen ist.

Im Fall von CBZ schien die Zugabe von SA UF keinen synergistischen Effekt bezüglich der photokatalytischen Effizienz zu bewirken. Die anfängliche Entfernung von CBZ aus der freien Lösung aufgrund von Adsorption an PAK (zu erkennen an den unterschiedlichen Startkonzentrationen in freier Lösung) wurde kompensiert durch einen langsameren Abbau. Der Abbau ohne PAK zeigte den deutlich höchsten $k_{fit,CBZ}$. Eine Erklärung für den in der Summe nicht erkennbaren synergistischen Effekt liegt in der Erhöhung der Trübung aufgrund der PAK-Partikel. Für eine Suspension mit 100 mg L^{-1} P25 wurden 490 NTU ermittelt. Eine Suspension mit 100 mg L^{-1} P25 und 20 mg L^{-1} SA UF wies 575 NTU auf, wodurch die einfallende Strahlung abgeschwächt wurde. Daher ist nicht auszuschließen, dass ein synergistischer Effekt auftrat, der durch die Abschwächung der einfallenden Strahlung überlagert wurde.

Der Verlauf der DOC-Konzentrationen (Tabelle 4.9) belegt die Resultate der CBZ-Messungen, hier konnte keine signifikante Änderung der Mineralisierungsrate durch die Zugabe von PAK festgestellt werden. Die Mineralisierungsrate war generell deutlich langsamer verglichen mit der CBZ-Abbaurrate, was auf einen hohen Anteil an organischen Zwischenprodukten schließen lässt. Für die reine Photokatalyse ohne Zusatz an PAK konnten mittels HPLC-MS/MS einfach und zweifach hydroxylierte Produkte in hydrierter und unhydrierter Form und mit großer Wahrscheinlichkeit 10,11-Dihydro-Carbamazepin und Carbamazepin-10,11-Epoxid identifiziert werden. Die Quantifizierung der Zwischenprodukte und der Metabolisierungspfad waren jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Iomeprol

Die Daten für den Abbau von IOM (Abbildung 4.42 und Tabelle 4.9) stimmen weitestgehend mit denen für den CBZ-Abbau überein. Die gleiche Übereinstimmung konnte bereits beim Adsorptionsverhalten (siehe Tabelle 4.7) beobachtet werden. Der Unterschied zwischen den Abbauraten von IOM ohne und mit PAK war sogar noch geringfügig größer.

Auch der Trend in der Mineralisierungsrate ist dem von CBZ ähnlich. Daraus lässt sich schließen, dass für die Zwischenprodukte beim Abbau von IOM mögliche synergistische Effekte kompensiert werden durch die Strahlungsabschwächung der PAK.

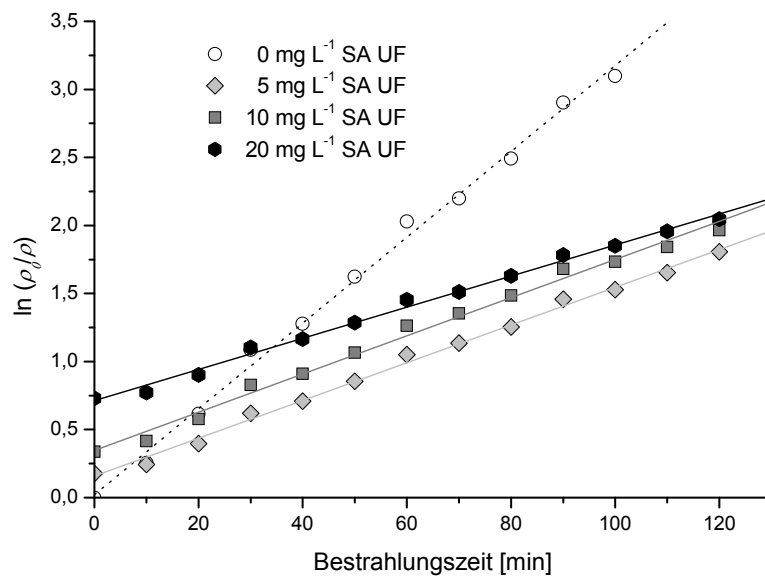
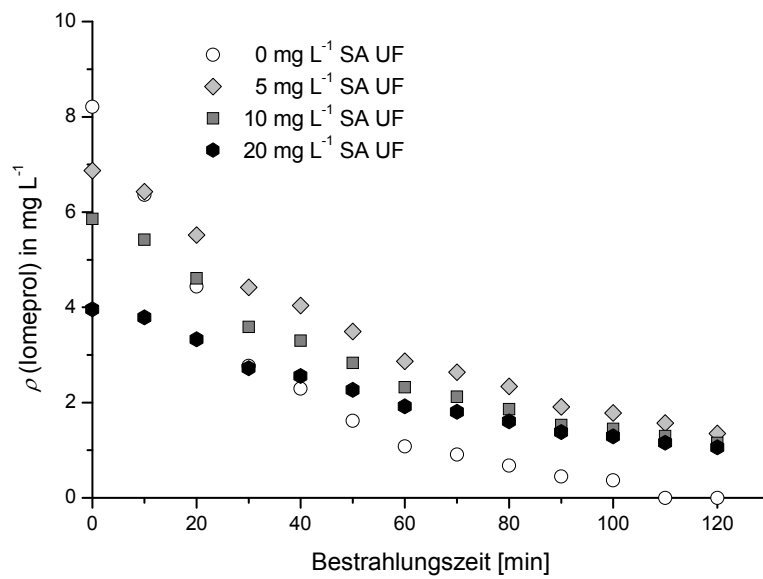


Abbildung 4.42: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von IOM mit TiO₂ (P25, 100 mg L⁻¹) und PAK (SA UF, 0 – 20 mg L⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).

Clofibrinsäure

CFA zeigte sowohl während der Adsorption an PAK als auch während der photokatalytischen Oxidation mittels TiO₂/PAK ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zu CBZ und IOM. Ihre Adsorptionsaffinität war wesentlich geringer und daher wurden auch die

Anfangskonzentrationen bei den photokatalytischen Versuchen mit steigender PAK-Konzentration nicht in dem Maße verringert (siehe Abbildung 4.43 und Tabelle 4.9). Zwischen den Anfangskonzentrationen von CFA ohne PAK und mit 5 mg L⁻¹ PAK war kein signifikanter Unterschied festzustellen.

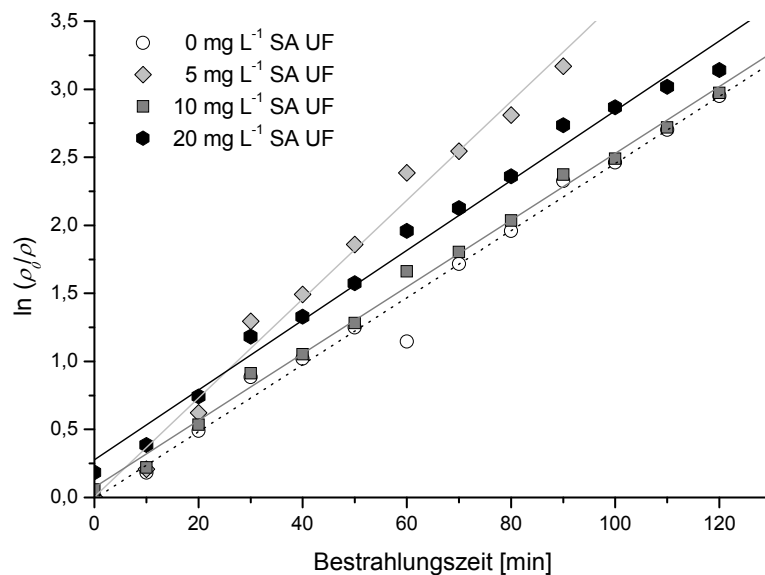
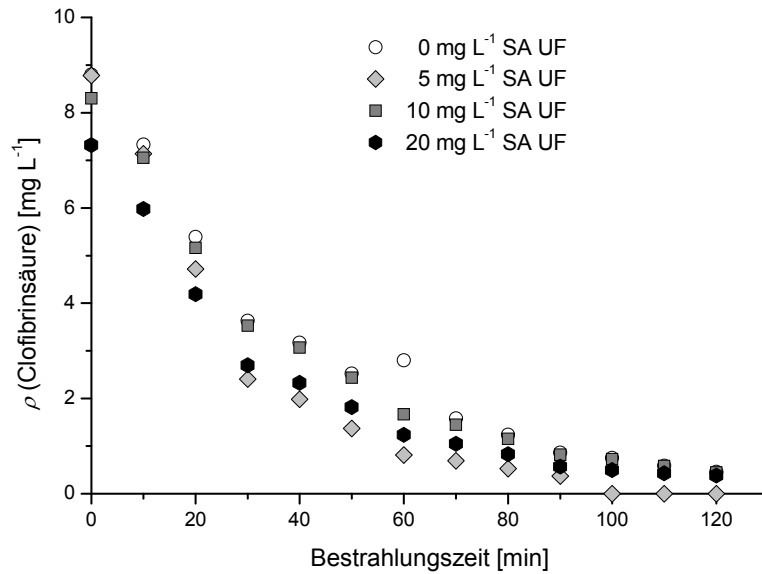


Abbildung 4.43: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO₂ (P25, 100 mg L⁻¹) und PAK (SA UF, 0 – 20 mg L⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).

Es war jedoch ein deutlicher Unterschied in der Abbaurate festzustellen. Die Zugabe von 5 mg L⁻¹ PAK bewirkte eine merkliche Zunahme der Abbaugeschwindigkeit. $k_{fit,CFA}$ war um 44% höher, was auch an der größten Steigung der angepassten Gerade mit den hellgrauen Punkten (5 mg L⁻¹ SA UF) in Abbildung 4.43 ermessens werden kann.

Tabelle 4.9: Konzentrationen und Anpassungsparameter für den photokatalytischen Abbau von CBZ, IOM und CFA mit TiO₂ (P25, 100 mg L⁻¹) und PAK (SA UF, 0 – 20 mg L⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C.

ρ (SA UF)	ρ_0 (CBZ)	$\rho_{rel,0}$ (CBZ)	$k_{fit,CBZ}$	R^2	ρ_0 (DOC)	$k_{fit,DOC}$	R^2
in mg L ⁻¹	in mg L ⁻¹	in %	in min ⁻¹		in mg L ⁻¹	in min ⁻¹	
0	8,25	100	0,022	0,997	6,73	0,0034	0,991
5	6,81	83	0,012	0,989	5,63	0,0032	0,994
10	5,48	66	0,009	0,987	4,64	0,0027	0,947
20	3,37	41	0,011	0,982	2,85	0,0032	0,972
ρ (SA UF)	ρ_0 (IOM)	$\rho_{rel,0}$ (IOM)	$k_{fit,IOM}$	R^2	ρ_0 (DOC)	$k_{fit,DOC}$	R^2
in mg L ⁻¹	in mg L ⁻¹	in %	in min ⁻¹		in mg L ⁻¹	in min ⁻¹	
0	8,21	100	0,032	0,996	2,47	0,0058	0,987
5	6,87	84	0,014	0,996	2,17	0,0047	0,886
10	5,86	71	0,014	0,980	1,67	0,0054	0,980
20	3,96	48	0,011	0,994	1,30	0,0041	0,830
ρ (SA UF)	ρ (CFA)	$\rho_{rel,0}$ (CFA)	$k_{fit,CFA}$	R^2	ρ (DOC)	$k_{fit,DOC}$	R^2
in mg L ⁻¹	in mg L ⁻¹	in %	in min ⁻¹		in mg L ⁻¹	in min ⁻¹	
0	8,80	100	0,025	0,987	5,85	0,0071	0,973
5	8,78	100	0,036	0,987	5,55	0,0148	0,975
10	8,30	94	0,025	0,995	5,32	0,0092	0,970
20	7,32	83	0,026	0,988	4,88	0,0101	0,934

Nach Zugabe von 10 mg L⁻¹ oder 20 mg L⁻¹ PAK lagen die Abbaukurven stets unterhalb denen einer reinen TiO₂-Suspension, was aber auf den anfänglichen Adsorptionseffekt von CFA an PAK zurückgeführt werden kann. Die Abbauraten wiesen ähnliche Werte auf (siehe Tabelle 4.9). Der Abschattungseffekt von PAK, der aus den Experimenten mit CBZ und IOM ersichtlich wurde, kann durch den synergistischen photokatalytischen Effekt der Kombination von TiO₂ und PAK ausgeglichen werden.

In dem verwendeten Verfahren gibt es also verschiedene gegenläufige Effekte und die optimalen Betriebsbedingungen müssen für das jeweilige Reaktorsystem, welches sowohl Lampentyp und -stärke als auch die TiO₂-Konzentration beinhaltet, ermittelt werden. Um die optimale Dosierung von PAK für das vorliegende Reaktorsystem zu bestimmen, wurden

weitere Versuche unter Zugabe von $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ und $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ PAK unternommen. In Abbildung 4.44 sind die Abbauraten $k_{fit,CFA}$ in Abhängigkeit von der PAK-Konzentration dargestellt. Die maximale Abbaurate lag zwischen $4 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ PAK.

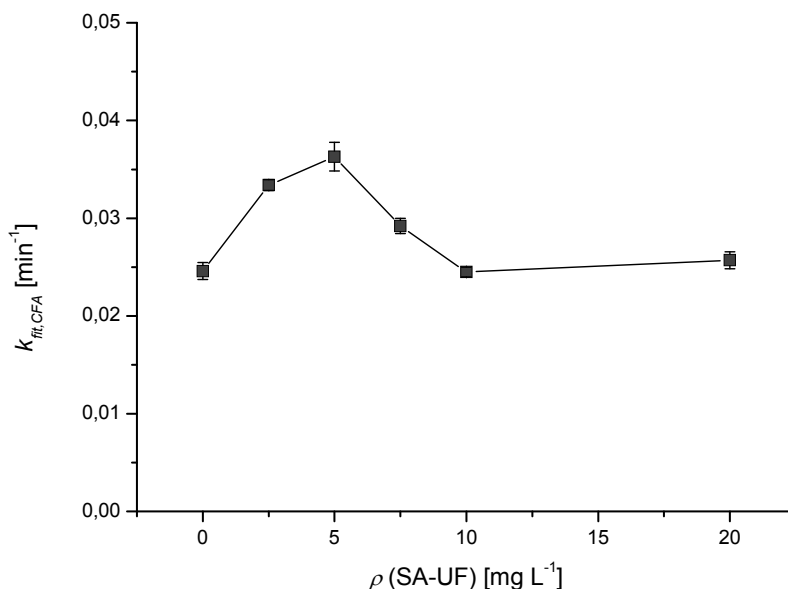


Abbildung 4.44: Photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der PAK-Konzentration (SA UF, $0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), ausgedrückt in $k_{fit,CFA}$ -Werten der exponentiellen Kurvenanpassung.

Die Daten zur Mineralisationsrate in Tabelle 4.9 spiegeln das verbesserte Abbauverhalten noch in verstärktem Maße wider. Bei allen Versuchen unter Zugabe von PAK fanden sich höhere Mineralisierungsraten als beim Abbau in einer reinen TiO_2 -Suspension. Die optimale PAK-Dosis für die Mineralisierung war im Vergleich zum Abbau von CFA leicht erhöht. Das Maximum fand sich zwischen $7,5$ und 10 mg L^{-1} PAK.

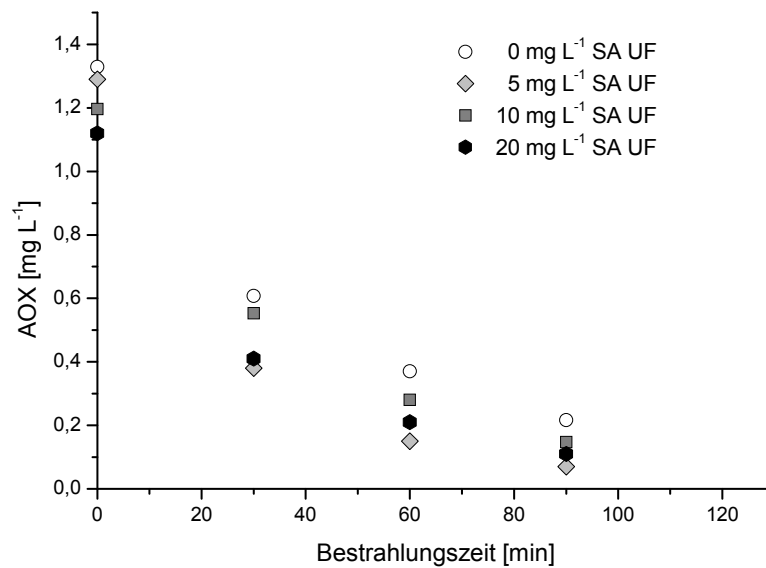


Abbildung 4.45: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ in absoluten AOX-Konzentrationen.

Der AOX wurde verwendet als integraler Parameter zur Quantifizierung der Summe von CFA und ihren chlorierten Zwischenprodukten wie z.B. Chlorphenol. Die Proben für die AOX-Messung wurden nach 0, 30, 60, 90 und 120 min Bestrahlungsdauer genommen. Die AOX-Konzentrationen stimmen gut mit den CFA-Konzentrationen überein (Abbildung 4.45). Auch hier zeigt sich bei der Zugabe von 5 mg L^{-1} PAK die höchste Abbaurate. Daraus, dass der molare Abbau des AOX den gleichen Verlauf aufweist wie der CFA-Abbau, wird ersichtlich, dass an Aktivkohle adsorbierbare halogenorganische Zwischenprodukte nur zu einem geringen Anteil gebildet werden. Die ausgeprägte Bildung von nicht an Aktivkohle adsorbierbaren oder flüchtigen halogenorganischen Verbindungen kann dadurch ausgeschlossen werden, dass die Summe aus molarer CFA-Konzentration und molarer Chloridkonzentration während der gesamten Bestrahlungsdauer konstant blieb. Der bei der photokatalytischen Oxidation von CFA bevorzugt auftretende erste Reaktionsschritt einer reduktiven Dechlorierung oder einer oxidativen Chlorsubstitution (Doll und Frimmel 2004) wird durch die Zugabe von PAK offensichtlich nicht modifiziert.

Bei der Beurteilung des Hybridprozesses ist ein synergistischer Effekt nicht bei allen organischen Kontaminanten festzustellen. Es besteht ein klarer Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsverhalten an PAK und der Steigerung der Abbauleistung. Die Oberflächendiffusion der abzubauenen Substanz ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei einer zu starken Adsorptionsaffinität bezüglich PAK ist die erforderliche Mobilität auf der Oberfläche nicht mehr gegeben, wodurch kontraproduktive Effekte wie die Abschattung durch die PAK dominant werden.

4.6.5.2 Photokatalytischer Abbau von MCs

Aufgrund der Adsorptionsaffinität von MC-LR an Norit SA UF und nach den Erkenntnissen aus den Versuchen mit den verschiedenen PhACs bezüglich des Zusammenhangs zwischen synergistischem Effekt und Adsorptionsverhalten eines Kontaminanten war für den photokatalytischen Abbau von MCs kein deutlicher, positiver Einfluss von PAK zu erwarten. Für die Versuche wurde kommerziell erworbenes MC-LR verwendet. In Abbildung 4.46 ist der Abbau der MC-LR Lösung in Reinstwasser unter Zugabe eines Extraktes einer 0,45µm filtrierten *Spirulina*-Kultur mit einem resultierenden DOC von ca. 2,5 mg L⁻¹ zu sehen. Die MC-LR-Ausgangskonzentration wurde auf 100 µg L⁻¹ eingestellt. Für eine reine TiO₂-Suspension wurde eine Abbaurate $k_{fit,MC-LR}$ von 0,051 min⁻¹ ermittelt. Diese liegt im Vergleich mit den Abbauraten der verschiedenen Pharmaka ca. um den Faktor 2 höher, der Prozess ist somit für den Abbau von MCs prinzipiell sehr gut geeignet. Diese Befunde werden durch die Ergebnisse weiterer Studien gestützt (Lawton et al. 1999, Feitz und Waite 2003, Song et al. 2009).

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, inwiefern der photokatalytische Abbau durch die Zugabe von PAK zu steigern ist. Aufgrund der geringen MC-LR-Konzentration waren durch die Zugabe von 5 mg L⁻¹ Norit SA UF trotz Zugabe von 2,5 mg L⁻¹ DOC bereits ca. 85% der ursprünglichen Menge an MC-LR adsorbiert. Die Abbaurate bei der Kombination von TiO₂ und PAK lag mit 0,048 geringfügig unter der einer reinen TiO₂-Suspension. Ein synergistischer Effekt konnte damit wie erwartet nicht nachgewiesen werden. Allerdings war auch kein deutlicher Abfall in der Abbaugeschwindigkeit aufgrund von Abschattungseffekten festzustellen, so dass aufgrund der Adsorption die MC-LR-Konzentration in der freien Lösung stets unterhalb derer einer reinen TiO₂-Suspension lag.

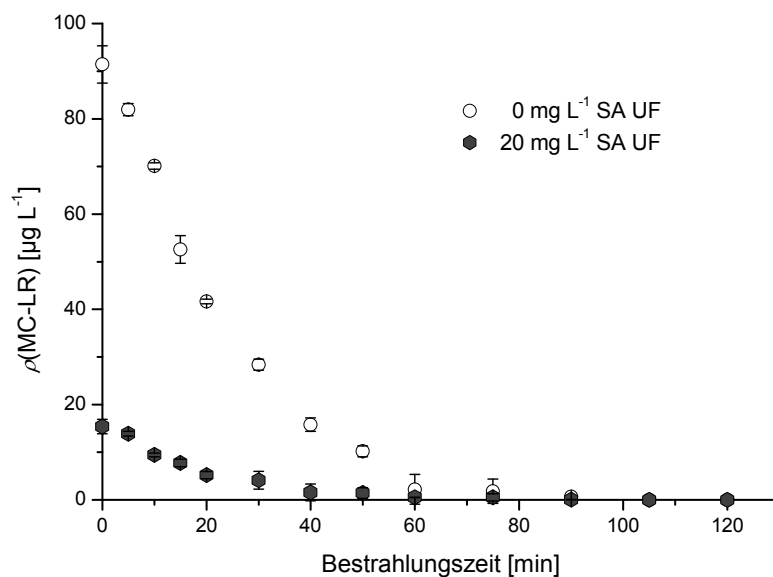


Abbildung 4.46: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-LR in einem *Spirulina*-Extrakt ($\rho(\text{DOC}) = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$) mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die aufgeschlossene, filtrierte Probe $R_{\text{mix HH}}$ vom Rinderfeldsee als Ausgangsbasis verwendet. Die Ergebnisse bezüglich des photokatalytischen Abbaus der enthaltenen Varianten MC-LR und MC-RR sind in Abbildung 4.47 bzw. in Abbildung 4.48 dargestellt. Für MC-LR ergab sich ohne Addition von PAK eine Ausgangskonzentration von ca. $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (siehe Abschnitt 4.2.1). Aufgrund von Adsorption an SA UF wurden in der TiO_2 /PAK-Suspension vor Beginn der Bestrahlung immer noch ca. $6,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ MC-LR nachgewiesen. Aufgrund des höheren DOC-Gehaltes von $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ in der Ausgangslösung und daraus resultierender konkurrierender Adsorption fiel die absolute adsorbierte Menge an MCs und auch der relative Anteil im Vergleich zu den Versuchen mit *Spirulina*-Extrakt deutlich geringer aus.

Ein synergistischer Effekt zwischen P25 und SA UF konnte nicht nachgewiesen werden. Der MC-LR-Abbau verlief schneller ohne PAK, nach 120min UV-Bestrahlung mit reinem P25 konnte kein MC-LR detektiert werden. Die Abbaurate lag mit $k_{\text{fil,MC-LR}} = 0,023 \text{ min}^{-1}$ im Bereich der Abbauraten der Pharmaka und unterhalb der Abbaurate der Versuche mit einer *Spirulina*-Lösung, was sich durch die erhöhte DOC-Matrix erklären lässt. Im Vergleich zu einer reinen TiO_2 -Suspension war die Abbaurate in der TiO_2 /PAK-Suspension mit

$0,017 \text{ min}^{-1}$ um ca. 25% geringer, die Endkonzentration nach 120 min lag trotz anfänglicher Adsorption an Aktivkohle mit ca. $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ über der des Referenzversuches.

Für das Abbauverhalten der MCs ist also dasselbe zu sagen wie für den Abbau von CBZ und IOM. Es ist nicht auszuschließen, dass es einen synergistischen Effekt gibt. Die Ergebnisse verdeutlichen jedoch, dass ein eventuell auftretender synergistischer Effekt bei den vorliegenden Versuchsverhältnissen die störenden Effekte wie die Abschattung durch die PAK-Partikel nicht kompensieren konnte.

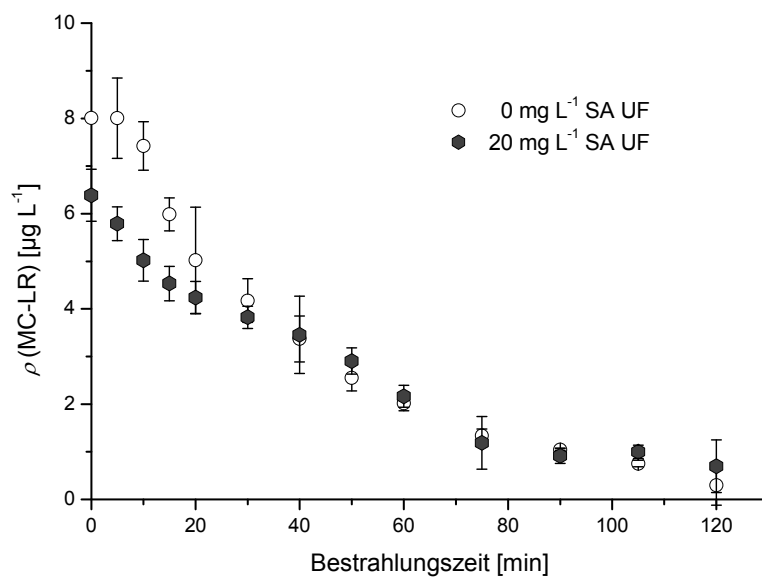


Abbildung 4.47: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-LR in R_{mix} ($\rho(\text{DOC}) = 8,5 \text{ mg L}^{-1}$) mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, liegt die Konzentration von MC-RR in den Proben vom Rinderfeldsee mit etwa $32 \mu\text{g L}^{-1}$ um das 4-fache über der von MC-LR.

MC-RR zeigte eine deutlich höhere Adsorptionsaffinität bezüglich Norit SA UF als MC-LR, obwohl es gemäß Tabelle 2.1 einen niedrigeren $\log P$ -Wert aufweist. Die Hydrophobizität einer Substanz ist jedoch nicht der einzige maßgebliche Faktor für deren Adsorptionsaffinität (siehe Abschnitt 2.5.2). Die höhere Affinität von MC-RR wurde aus den Anfangskonzentrationen der Versuche mit und ohne PAK (Abbildung 4.48) ersichtlich. Während bei identischen Versuchsbedingungen nur etwa $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ bzw. 20% MC-LR adsorbierten, wurde die Anfangskonzentration von MC-RR um ca. $19 \mu\text{g L}^{-1}$ erniedrigt, was 60% der Ausgangskonzentration entsprach. Wie eingangs des Abschnitts schon für den

Abbau von MC-RR erwähnt, sollte sich diese Eigenschaft von MC-RR noch in verstärktem Maße nachteilig auf die Effizienz des Hybridsystems auswirken. Durch die Addition von 20 mg L^{-1} PAK wurde folgerichtig die Abbaurrate $k_{fit,MC-RR}$ um mehr als 50% von $0,026 \text{ min}^{-1}$ auf $0,011 \text{ min}^{-1}$ verringert.

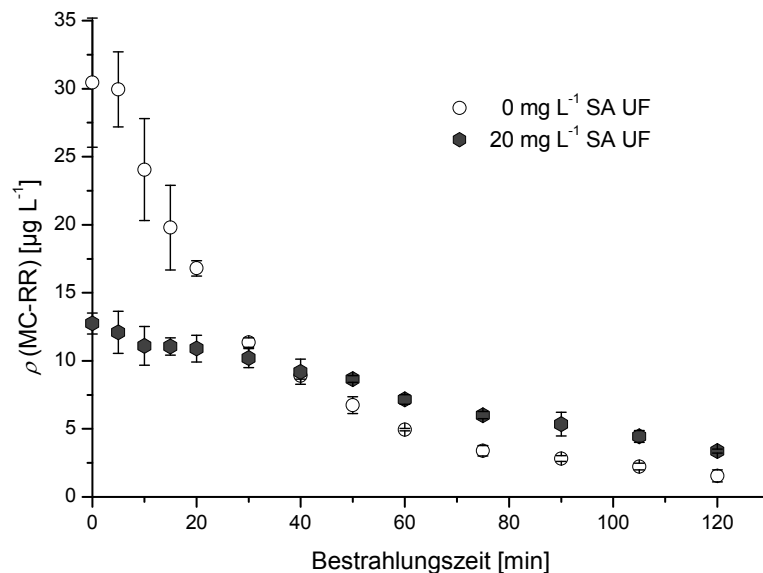


Abbildung 4.48: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-RR in R_{mix} ($\rho(\text{DOC}) = 8,5 \text{ mg L}^{-1}$) mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Hybridprozess $\text{TiO}_2/\text{PAK}/\text{UF}$ besitzt das Potential, eine signifikante Steigerung der photokatalytischen Abbauleistung zu bewirken, allerdings muss der Chemismus der entsprechenden Ausgangsverbindungen und deren Adsorptionsaffinität bezüglich des verwendeten Adsorbens berücksichtigt werden. Die Hypothese, dass das Maß der Oberflächendiffusion, welches sich anhand der Adsorptionsaffinität abschätzen lassen kann, Rückschlüsse zulässt auf die Auswirkungen der Addition eines Adsorbens, hat sich anhand der durchgeführten Versuche bestätigt. Dies eröffnet den Spielraum für weitere Untersuchungen und Anwendungen.

So kann durch die Anwesenheit eines maßgeschneiderten Adsorbens mit geeigneten Oberflächeneigenschaften eine erhöhte Effizienz und prinzipiell ein selektiver Abbau der verschiedensten Kontaminanten in einer komplexen Wassermatrix erreicht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Cyanobakterien können terrestrische und aquatische Lebensräume besiedeln und sind in der Lage, sich extremen chemischen oder physikalischen Umweltbedingungen anzupassen. Aufgrund verschiedener biologischer Fähigkeiten wie der Speicherung von Phosphat und der Fixierung von Luftstickstoff erlangen sie in aquatischen Systemen bei entsprechenden Witterungsbedingungen einen dominanten Status über die Phytoplanktongemeinschaft und bilden so genannte Blüten. Viele der aquatischen Cyanobakterien produzieren ein großes Spektrum an Toxinen, darunter hochpotente Neuro- und Hepatotoxine. Entwickelt eine solche Art eine Blüte in einem zur Trinkwassergewinnung genutzten Gewässer, stellt sie eine potentielle Gefahr für den Verbraucher dar. Aus Sicht der Gewässernutzung stellen sich daher die Fragen einer zeitnahen analytischen Überwachung solcher Gewässer und effizienter Maßnahmen zur Aufbereitung aktueller und Vermeidung zukünftiger Blüten.

Ziel dieser Arbeit war es, mit einem wissenschaftlichen Ansatz Möglichkeiten zum Monitoring cyanobakteriell belasteter Oberflächengewässer zu evaluieren und die Entfernung von cyanobakteriellen Zellen und Toxinen mit verschiedenen Aufbereitungsprozessen zu untersuchen. Als Vertreter der Toxine wurden die Microcystine ausgewählt, die zu den Hepatotoxinen zählen. Microcystine sind die häufigsten Vertreter cyanobakterieller Toxine. Bislang sind über 90 Modifikationen bekannt, die alle strukturell zu den zyklischen Heptapeptiden gehören und eine charakteristische Aminosäure als Gemeinsamkeit aufweisen. Aufgrund ihrer Häufigkeit sind sie von großer Relevanz bezüglich der Nutzung von Oberflächengewässern zur Trinkwassergewinnung.

Im ersten, analytisch orientierten Teil der Arbeit kam die Methode der Fluoreszenzspektroskopie zur Anwendung, um cyanobakterienbürtige Signale zu erfassen, die sich zur Beobachtung oder sogar zur Vorhersage cyanobakterieller Blüten und Microcystin-Konzentrationen eignen. Hierzu wurden Excitation-Emission Matrices (EEMs) einer Kultur von *Microcystis aeruginosa* im Verlauf eines Lebenszyklus von 40 Tagen aufgenommen, unter Beachtung der Unterscheidung zwischen direkt filtrierten Proben und vor der Filtration mechanisch aufgeschlossenen Proben. Die verschiedenen Fluoreszenzsignale wurden auf die Zellzahl bezogen und mit der Menge an produzierten und aktiv ausgeschiedenen Toxinen korreliert. Außerdem wurde die Verwendung von Synchron Scans (SyncScans) mit einer Differenz von 80 nm zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge als schnell zu messender Ersatzparameter für die EEMs untersucht.

Als Parameter für die Zellzahl und zur Normierung der Fluoreszenzsignale der EEMs diente die Konzentration an Chl *a*. Zur Überprüfung der Zellzahl wurden Excitation Scans (ExScans) der Zellsuspension aufgenommen und die Parameter zur Bestimmung der Zellzahl über eine lichtmikroskopische Zellzählung kalibriert.

Im zweiten, verfahrenstechnisch orientierten Teil der Arbeit, wurden verschiedene Verfahren zur Elimination von Cyanobakterienzellen und Mikrozystinen untersucht. Als Vertreter physikalischer Aufbereitungsschritte zur Abtrennung von intakten Zellen und von Mikrozystinen fiel die Wahl auf die Membranfiltration. Bei der Behandlung von Zellsuspensionen lag der Fokus auf der Untersuchung der Deckschichtbildung. Es wurden Dead-End-Filtrationsexperimente mit einer Mikrofiltrationsmembran (MF) mit einer Trenngrenze von 5 µm und 2 Ultrafiltrationsmembranen mit einer Trenngrenze von 100 kDa (UF1) bzw. 1 kDa (UF2) durchgeführt. Als Rohwasser fand eine Cyanobakterienblüte von *M. aeruginosa* aus einem Badegewässer (Rinderfeldsee) Verwendung. Die Probe wurde unverändert (R_{mix}), nach mechanischem Aufschluss ($R_{\text{mix HH}}$) sowie nach einwöchiger Bestrahlung mit Sonnenlicht in Polyethylenbehältern ($R_{\text{mix UV}}$) filtriert. Für die Charakterisierung der Deckschichten und Permeate der verschiedenen Proben kamen die Methoden der Größenausschlusschromatographie (SEC) und der ^{13}C -Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR) zum Einsatz.

Versuche zur Entfernbarkeit von Mikrozystinen mittels Membranfiltration unter Vermeidung einer Deckschichtbildung wurden in einem Flachkanalmodul im Querstrombetrieb durchgeführt, wobei Membranen mit Trenngrenzen oberhalb (UF, 1850 Da) und unterhalb (NF, 200 – 300 Da) der Molmasse der Mikrozystine Anwendung fanden. Die begleitende Wassermatrix wurde variiert, um die signifikanten Parameter für die Entfernung der Mikrozystine zu erfassen.

In Versuchsreihen mit Zellkulturen von *M. aeruginosa* und *Planktothrix rubescens* wurde die induzierte Freisetzung von Mikrozystinen bei der Querstromfiltration intakter Zellen aufgrund von Scherkräften evaluiert. Die Quantifizierung der Scherkraftempfindlichkeit erfolgte über die Filtration der Zellsuspensionen in dem Flachkanalmodul im Querstrombetrieb (MF mit 5 µm) nach Abschätzung der bei der Filtration auftretenden Scherkräfte und Bestimmung der induzierten Mikrozystin-Freisetzung. Zur Überprüfung dieser Abschätzung wurden die Zellkulturen unter hohem Druck durch eine Kapillare gefördert. Die hier auftretenden Scherkräfte lassen sich in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit exakt berechnen, da dieses System weniger komplex ist als ein Flachkanalmodul mit Membran und Spacer. In

Abhängigkeit von Schergradient und Einwirkzeit wurde der Grad der Mikrocytin-Freisetzung bestimmt und mit den Ergebnissen der Querstromfiltration verglichen.

Die Untersuchung zur Stabilität von Mikrocytinen gegenüber chemischen Aufbereitungsschritten erfolgte mittels Chlorung und Photokatalyse mit TiO_2 . Die Chlorung eines wässrigen Extraktes von kultivierten, gefriergetrockneten Zellen von *M. aeruginosa* wurde mit verschiedenen in der Trinkwasseraufbereitung relevanten Ausgangskonzentrationen an freiem Chlor durchgeführt.

Für die photokatalytische Oxidation von Mikrocytinen wurde TiO_2 mit Pulveraktivkohle (PAK) kombiniert. Ziel war es, über die Ausbildung von gemeinsamen Oberflächen und Oberflächendiffusion die mangelnde Zuführung der Schadstoffe an die TiO_2 -Oberfläche zu steigern und so die Limitierung des photokatalytischen Prozesses zu überwinden. Über die so erzielten synergistischen Effekte kann die Effizienz des Prozesses gesteigert werden. Über diesen innovativen Hybridprozess sind bislang nur wenige Studien mit aufbereitungstechnisch nicht relevanten Modellsubstanzen veröffentlicht worden. Daher waren im Vorfeld systematische Untersuchungen zum Abbau verschiedener pharmazeutisch aktiver Substanzen (PhACs) als Leitsubstanzen notwendig. Es galt die Einflussfaktoren auf die synergistischen Effekte zu ermitteln und den Prozess zu optimieren. Im Anschluss kam der optimierte Hybridprozess auf das wässrige Extrakt der gefriergetrockneten Kultur von *M. aeruginosa* und die Blüte vom Rinderfeldsee zur Anwendung.

Die thematischen Schwerpunkte der Arbeit sind in der Folge zusammengefasst und in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt.

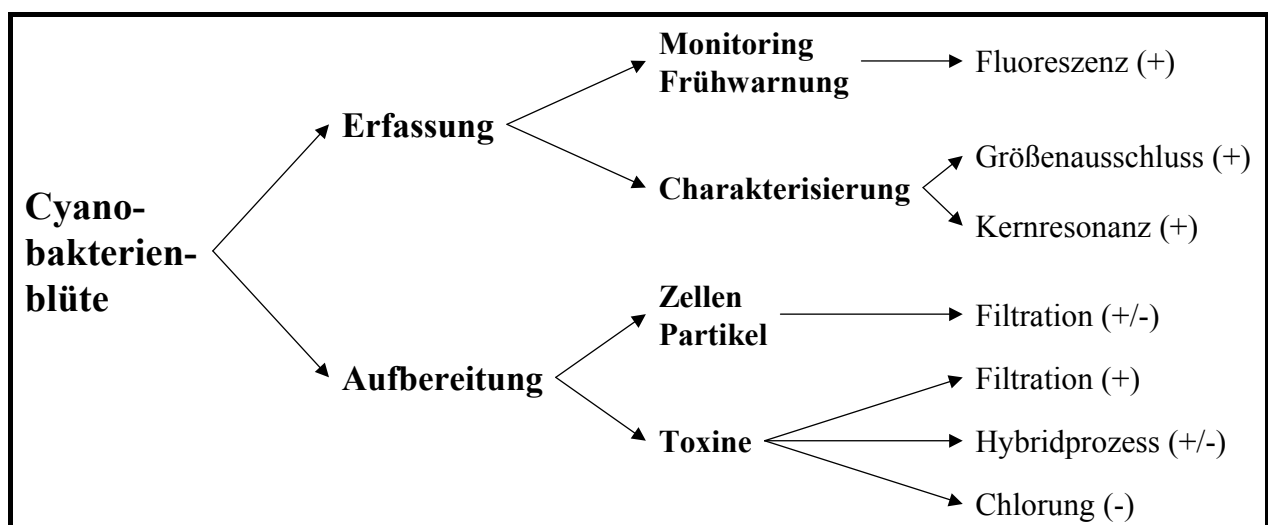


Abbildung 5.1. Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit zur Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten. In Klammern ist die tendenzielle Eignung der jeweiligen Methoden und Verfahren angegeben.

Beurteilung von Cyanobakterien mittels Fluoreszenzspektroskopie

Die EEMs wiesen bis zu 6 Maxima auf, von denen 5 den Substanzklassen proteinähnlicher Fluoreszenz, huminstoffähnlicher Fluoreszenz und den Pigmenten zugeordnet werden konnten. Ein Signal mit Anregung bei 315 nm und Emission bei 396 nm, welches sich im Laufe der Wachstumsphase entwickelte, war nicht eindeutig zuzuordnen.

Jeweils ein Signal proteinähnlicher und huminstoffähnlicher Fluoreszenz, ein Pigmentensignal, bestehend aus Phycocyanin und Chlorophyll *a*, sowie das unbekannte Signal wurden von dem SyncScan nahe ihrem Maximum erfasst. Damit erweisen sich SyncScans prinzipiell geeignet, die Ergebnisse der zeitaufwändigen EEMs abzubilden. Die Signalmaxima der EEMs verschoben sich jedoch im Verlauf des Lebenszyklus um bis zu 15 nm. Dieser Versatz wurde nicht für jedes Signal von den SyncScans erfasst. Außerdem führten geringen Zellzahlen aufgrund der Lage der Maxima neben den SyncScans zu Unterbefunden und bei hohen Zellzahlen konnte eine ungenügende Trennung benachbarter Peaks festgestellt werden. Daher sind SyncScans nicht ohne Einschränkung verwendbar. Für die exakte Korrelation mit den Toxingehalten kamen deshalb die Signalintensitäten der EEMs zur Anwendung.

Bei der Korrelation von EEM-Maxima zu Toxinen ergab sich eine parallele Entwicklung von intrazellulärem Phycocyanin und Mikrocytin-Konzentrationen, wodurch die Toxinkonzentration ohne Einzelstoffanalyse abgeschätzt werden kann. Außerdem reflektiert das Signal bei 315 nm/396 nm den steilen Anstieg der intrazellulären Toxinkonzentration mit einem Vorlauf von einigen Tagen. Daher kann dieses Signal prinzipiell zur Vorhersage der Mikrocytin-Konzentration in Laborkulturen verwendet werden.

Fraktionierung der Cyanobakterienblüte vom Rinderfeldsee

Die verschiedenen Modifikationen der Cyanobakterienblüte wiesen einen ähnlichen Gehalt an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) auf. R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ zeigten keinen signifikanten Unterschied. Der TOC von $R_{\text{mix UV}}$ war leicht erhöht. Durch die MF mit 5 μm wurden in allen Proben mehr als 30% des TOC entfernt. Die zurückgehaltene Fraktion bestand zu etwa 50% aus gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC). Dieser hohe Rückhalt ist durch Anlagerung gelöster Substanzen an oder sterischen Ausschluss durch die aus Partikeln bestehende Deckschicht zu erklären. Der Rückhalt der modifizierten Probe $R_{\text{mix UV}}$ durch die MF war am geringsten, was auf eine abweichende Struktur der Deckschicht schließen lässt. Dementsprechend wurde durch die UF1 mehr DOC zurückgehalten als bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$, bei denen kein signifikanter Rückgang der DOC-Konzentration festgestellt werden konnte. Die MF-Deckschicht wies also bei diesen Proben eine Trenngrenze im Bereich von 100 kDa

oder weniger auf. Eine hohe Entfernung von DOC ist aus Sicht eines Wasserwerksbetreibers erwünscht, jedoch nicht bei einem Filtrationsschritt, der für die Entfernung von Partikeln ausgelegt ist, da die Ausbildung der trennenden Deckschicht einen höheren Energieaufwand für die Filtration zur Folge hat. Durch die Summe aller Filtrationsschritte wurde bei R_{mix} und $R_{\text{mix HH}}$ ein DOC-Rückhalt von ca. 60% in Bezug auf die Ausgangsprobe erreicht. Bei der Filtration von $R_{\text{mix UV}}$ konnten selbst nach der UF2 nur etwa 30% entfernt werden, was aus Sicht eines Wasserwerksbetreibers prinzipiell ein negativer Aspekt ist.

Die Ergebnisse wurden durch SEC-Messungen bestätigt. Bei der Ausgangsprobe $R_{\text{mix HH}}$ wurde im Vergleich zu R_{mix} ein größerer Anteil an hochmolekularen Polysacchariden gefunden, die Änderungen im Rahmen der Filtrationsschritte waren jedoch ähnlich. Die hochmolekulare Fraktion wurde vollständig entfernt und bei der aus huminstoffähnlichen Substanzen bestehenden Fraktion konnte eine relative Zunahme von kleineren Molmassen festgestellt werden. Die Fraktion der niedermolekularen Säuren und Neutralstoffe zeigte zwar einen geringeren Rückhalt als die hochmolekulare Fraktion, aber einen höheren Rückhalt als die huminstoffähnlichen Substanzen, was durch elektrostatische Abstoßung und Adsorptionseffekte erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu wies vor allem die mittlere Fraktion von $R_{\text{mix UV}}$ eine abweichende Charakteristik auf. Während der Filtration konnte eine Verschiebung innerhalb dieser Fraktion hin zu größeren Molmassen festgestellt werden. Durch die Untersuchungen des DOC wird deutlich, dass sowohl die Rohlösung als auch die Deckschichten von $R_{\text{mix UV}}$ sich in ihren physiko-chemischen Eigenschaften deutlich von den beiden anderen Proben unterscheiden.

Durch die NMR-Spektren konnte die chemische Zusammensetzung der Deckschichten aufgeklärt werden. Das Spektrum der Deckschichten von R_{mix} zeigt den geringsten Anteil an Kohlenhydratstrukturen aus zurückgehaltenen Stoffwechselprodukten wie Polysacchariden und den größten Anteil an Peptidstrukturen, was auf den Zellbaustoff Murein zurückzuführen ist. Aromatische Strukturen sind aufgrund der engen und diskreten Verteilung nicht den Huminstoffen sondern bestimmten cyanobakteriell produzierten aromatischen oder heterozyklischen Aminosäuren zuzuordnen.

Die Deckschichten von $R_{\text{mix UV}}$ zeigen den höchsten Anteil an Polysacchariden und den niedrigsten Anteil an Peptiden. Die Änderungen im Spektrum sind im Gegensatz zu $R_{\text{mix HH}}$ auf einen strukturellen Metabolismus zurückzuführen. Schärfere Banden zeigen eine homogenere Substanzklassenverteilung an und weisen auf eine biologische Umsetzung hin. Der hohe Anteil an Kohlenhydratstrukturen deutet auf einen vorhandenen saprotrophen Pilz hin.

Membranfiltration von Mikrozystinen

Bei der NF von künstlich generierten Mikrozystin-Lösungen wurde ein Rückhalt von etwa 99% gemessen. Der Einfluss der Matrix war dabei gering. Nur in Anwesenheit von algenbürtiger organischer Materie und mehrwertigen Ionen konnte eine Erhöhung des Schlupfes (Faktor 2 - 3) festgestellt werden. Die UF mit einer Trenngrenze oberhalb der Molmasse der Mikrozystine wies unerwartet hohe Rückhalte im Bereich von 90% auf. Durch die Anwesenheit von algenbürtiger organischer Materie und mehrwertigen Ionen sowie durch eine Absenkung des pH-Wertes konnte eine leichte Erhöhung des Rückhaltes bewirkt werden. Nach vorliegendem Kenntnisstand wird der Rückhalt von Mikrozystinen dominiert durch sterische Effekte. Die Hauptursache für den hohen Rückhalt der UF-Membran liegt in der diffusen Trenngrenze der verwendeten Membran begründet. Elektrostatische Abstoßungseffekte sind erkennbar, allerdings in geringem Ausmaß.

Bei erfolgreicher Kontrolle der Deckschichtbildung (beispielsweise durch Querstromfiltration) stellt die UF im Vergleich zur kostengünstigeren, aber trenntechnisch limitierten MF und zur effizienteren, aber deutlich energieaufwändigeren NF ein erfolgreiches Verfahren für die Aufbereitung von cyanobakteriell belasteten Rohwässern dar.

Induzierte Toxinfreisetzung

Zur Einschränkung der Deckschichtbildung werden bei der Membranfiltration üblicherweise Scherkräfte eingesetzt. Dieser auch in anderen Teilen der Wasseraufbereitung resultierende Effekt hat das Problem einer möglichen induzierten Freisetzung von Mikrozystinen zur Folge. Bei den Querstromfiltrationsexperimenten von Laborkulturen konnte bei abgeschätzten maximalen Scherkräften von 18 Pa und einer Einwirkzeit von 2,4 s für *P. rubescens* eine Freisetzung von 5% der zellgebundenen Mikrozystine gemessen werden. Bei der Filtration der Laborkultur von *M. aeruginosa* wurde keine Mikrozystin-Freisetzung beobachtet. Filtrationsexperimente mit geringeren maximalen Scherkräften führten bei keiner der Kulturen zur Freisetzung von Mikrozystinen.

Versuchen zur exakten Kalkulation auftretender Scherkräfte bei der Durchströmung einer Kapillare mit einer Einwirkzeit von 0,8 und 2,4 s ergaben bei *M. aeruginosa* erst oberhalb von $\tau = 43$ Pa eine Mikrozystin-Freisetzung. Die Einwirkzeit zeigte keinen signifikanten Einfluss. Bei $\tau = 503$ Pa konnte bei 2,4 s Einwirkzeit eine höhere Freisetzung von etwa 15% beobachtet werden. Der Grad der Freisetzung von Mikrozystinen für *P. rubescens* war bereits bei

geringen Scherraten deutlich ausgeprägter als bei *M. aeruginosa*. Bei 503 Pa und 2,4 s Einwirkzeit wurde schließlich eine Freisetzung von über 40% erreicht.

Sowohl Querstromfiltrations- als auch Kapillarversuche konnten zeigen, dass eine mechanisch induzierte Freisetzung von Mikrocytinen keine übergeordnete Rolle spielt. Im Rahmen einer Trinkwasseraufbereitung, beispielsweise in Pumpen oder bei der Querstromfiltration, können Scherkräfte in Größenordnungen auftreten, die eine leichte Freisetzung hervorrufen, jedoch erst bei höheren Einwirkzeiten als sie in der Praxis vorkommen.

Chlorung von Mikrocytinen

Mikrocytine zeigten in Anwesenheit von algenbürtiger organischer Materie eine hohe Stabilität gegenüber Chlor in dem Konzentrationsbereich, der für freies Chlor in Trinkwasser nach Einspeisung in das Leitungsnetz zugelassen ist (0,1 - 0,3 mg L⁻¹). Mit steigender Chlorkonzentration wurde eine stetige Abnahme der MC-Konzentration festgestellt. Bei 1,2 mg L⁻¹ freiem Chlor, der höchsten während der Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Konzentration, konnten nach einer Reaktionszeit von 48 h noch fast 70% der ursprünglichen Mikrocytin-Konzentration gefunden werden. Erst ab nicht praxisrelevanten Konzentrationen an freiem Chlor konnte ohne Anreicherung kein Mikrocytin mehr detektiert werden.

4.6 Hybridprozess zur photokatalytischen Entfernung von Mikrocytinen

Kongglomeration von TiO₂ und PAK

Für eine Steigerung der Effizienz des photokatalytischen Prozesses mit TiO₂ durch Addition von PAK ist die Ausbildung von Konglomeraten nach gegenwärtigem Kenntnisstand ausschlaggebend. Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen sowie durch die Aufnahme von Kongglomerationsisothermen konnte gezeigt werden, dass die Bildung und die Form der TiO₂/PAK-Konglomerate maßgeblich vom pH-Wert der Lösung und damit von den Oberflächenladungen der Partikel abhängt. Für die praktische Anwendung des Prozesses in der Trinkwasseraufbereitung ist der pH-Bereich nicht willkürlich festlegbar. Thermisch aktivierte PAK, vor allem Norit SA UF, zeigte bei neutralem pH-Wert die besten Ergebnisse.

Filtration von TiO₂

Der Einsatz von TiO₂-Partikeln in suspendierter Form birgt den Nachteil, dass nach erfolgter Photokatalyse die Partikel aus der wässrigen Phase entfernt werden müssen. Dafür gelangte in der vorliegenden Arbeit die MF mit Porengrößen zwischen 0,1 µm und 0,45 µm zur

Anwendung. Es konnte gezeigt werden, dass sich die TiO₂-Partikel mittels MF mit allen Membrantypen effizient abtrennen ließen, obwohl die Partikelgröße mit 20 – 30 nm deutlich unterhalb der nominellen Porengröße der Membranen lag. Der maximale Durchbruch betrug 1,2%. Durch Bestrahlung der Suspension mit UV-Licht konnte eine weitere Verbesserung der Abtrennung erzielt werden, was auf eine erhöhte Agglomeratstabilität der bestrahlten Suspension zurückzuführen war. Die Anwesenheit von PAK führte durch die Bildung von Konglomeraten ebenfalls zu einer deutlichen Erhöhung des Rückhaltes von TiO₂-Partikeln, allerdings konnten in allen Permeaten Partikel in geringen Konzentrationen detektiert werden. Somit kann bei der MF von nanoskaligen TiO₂-Suspensionen mit einem Porendurchmesser von mehr als 0,1 µm, ein vollständiger Rückhalt nicht gewährleistet werden. Daraus ist zu folgern, dass für eine vollständige Elimination Membranen mit einem Porendurchmesser im Bereich der Primärpartikel Anwendung finden müssen.

Adsorption an PAK

Im Vorfeld der Versuche zur photokatalytischen Oxidation mittels eines Hybridprozesses wurden Adsorptionsisothermen aller verwendeten Substanzen (PhACs und Mikrozystine) an eine thermisch aktivierte PAK (Norit SA UF) und eine chemisch aktivierte PAK (Norit CA1) aufgenommen. Norit SA UF wies eine höhere Adsorptionskapazität gegenüber allen getesteten Substanzen sowie eine höhere energetische Homogenität der Adsorptionsplätze auf. Clofibrinsäure zeigte bei beiden PAK-Typen die geringste Adsorptionsaffinität aller getesteten Substanzen.

Photokatalyse

Bei der Beurteilung der photokatalytischen Effizienz des Hybridprozesses müssen gegenläufige Faktoren berücksichtigt werden. Durch die Zugabe von Partikeln wird die einfallende Strahlung und damit die photokatalytische Abbaurate erniedrigt. Um eine Steigerung der Abbaurate zu erhalten, muss diese Abschattung zuerst kompensiert werden. Bei den Vorversuchen mit PhACs konnte ein Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsverhalten an PAK und der Steigerung der Abbauleistung festgestellt werden. Bei einer zu hohen Adsorption an PAK (Carbamazepin, Iomeprol) fand keine Steigerung der Abbaurate im Vergleich zur Bestrahlung einer reinen TiO₂-Suspension statt. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand wird durch die starke Bindung des Schadstoffes an PAK dessen erforderliche Mobilität auf der Oberfläche, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Hybridprozesses darstellt, limitiert. Im Fall von Clofibrinsäure konnte eine signifikante Steigerung festgestellt werden. Die optimale PAK-Dosierung lag bei 5 Gew.-% der TiO₂-Konzentration.

Mikrocystine ließen sich prinzipiell gut mittels Photokatalyse oxidieren. Die Abbauraten lagen um den Faktor 2 über denen der untersuchten PhACs. Für das Abbauverhalten der Mikrocystine ist dasselbe zu sagen wie für den Abbau von Carbamazepin und Iomeprol. Es ist nicht auszuschließen, dass es einen synergistischen Effekt gibt. Störende Effekte wie die Abschattung durch die PAK-Partikel konnten jedoch nicht kompensiert werden. Aufgrund ihrer Adsorptionsaffinität an Norit SA UF und nach den Erkenntnissen aus den Versuchen mit den verschiedenen PhACs waren diese Ergebnisse zu erwarten. Der Hybridprozess TiO₂/PAK besitzt demnach das Potential, die Effizienz der photokatalytischen Oxidation mit TiO₂ signifikant zu steigern, wobei die Wirksamkeit der Kombination im Einzelfall evaluiert werden muss.

5.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich interessante Fragestellungen, die den Inhalt anknüpfender Studien darstellen können.

Fluoreszenzspektroskopie

Die chemischen Strukturen der Substanzen, die das Fluoreszenzsignal verursachen, welches sich zur Vorhersage von cyanobakteriellem Wachstum und Toxinproduktion eignet, sind bislang ungeklärt. Eine Fraktionierung der intrazellulären Substanzen einer Kultur und kernresonanzspektrometrische und massenspektrometrische Messungen der entsprechenden Fraktion können hier zu weiteren Erkenntnissen führen. Zudem stellt sich die Frage nach der Produktion dieser oder fluoreszenzspektrometrisch vergleichbarer Substanzen durch andere aquatische Organismen oder durch allochthonen Eintrag. Eine Anwendung bei verschiedenen Realproben mit einer heterogenen Phytoplanktongemeinschaft sollte daher in zukünftigen Untersuchungen evaluiert werden.

Induzierte Toxinfreisetzung

Der Vergleich der Ergebnisse zur Freisetzung von Toxinen bei Querstromfiltrations- und der Kapillarversuche verdeutlicht die Problematik einer realistischen Modellierung der auftretenden Scherkräfte bei der Querstromfiltration, aber auch bei anderen Schritten der Wasseraufbereitung. Durch Entwicklung von Partikeln, die bei definierten Scherkräften einen Tracer freisetzen, könnten die einzelnen Verfahrensschritte hinsichtlich der Scherbeanspruchung des Fluids überprüft werden. Die Erarbeitung einer umfassenden Liste der kritischen Scherkräfte für aquatische Mikroorganismen, von denen die Produktion toxischer Substanzen bekannt ist, könnte einem Wasserwerksbetreiber die Basis für eine Risikoabschätzung zur Aufbereitung eines Oberflächengewässers liefern.

Hybridprozess TiO₂/PAK

Dem Grad der Konglomeration von TiO₂ und Adsorbens und der Wechselwirkung zwischen Kontaminant und Partikeln kommt eine Schlüsselrolle in dem untersuchten Prozess zu. Diese Erkenntnis öffnet ein weites Feld an Möglichkeiten zur Untersuchung von Modifikationen der Oberflächeneigenschaften des Adsorbens. Prinzipiell kann damit ein selektiver Abbau verschiedenster Kontaminanten in einer komplexen Wassermatrix erreicht werden kann.

Literaturverzeichnis

- Ahmad, A.L., Lau, K.K. (2006) Impact of different spacer filaments geometries on 2D unsteady hydrodynamics and concentration polarization in spiral wound membrane channel. *J. Membr. Sci.* 286, 77–92.
- Alberts, J.J., Takacs, M. (2004) Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms. *Org. Geochem.* 35, 243-256.
- An, J., Carmichael, W.W. (1994) Use of a colorimetric protein phosphatase inhibition assay and enzyme linked immunosorbent assay for the study of microcystins and nodularins. *Toxicon* 32(12), 1495-1507.
- Antoniou, M.G., de la Cruz, A.A., Dionysiou, D.D. (2005) Cyanotoxins: New generation of water contaminants. *J. Environ. Eng.*, 131(9), 1239- 1243.
- Ashokkumar, M., Grieser, F. (1999) Ultrasound assisted chemical processes. *Rev. Chem. Eng.* 15(1), 41-83.
- Ayala, R.P. (2002) *Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht*. Dissertation, Universität Berlin (TU).
- Azevedo, S.M.F.O., Carmichael, W.W., Jochimsen, E.M., Rinehart, K.L., Lau, S., Shaw, G.R., Eaglesham, G.K. (2002) Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil, *Toxicol.* 181-182, 441–446.
- Bahnemann, D., Henglein, A., Lilie, J., Spanhel, L. (1984) Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.* 88, 709-711.
- Bahnemann, D. (1999) *Photocatalytic detoxification of polluted waters; The handbook of environmental chemistry, Vol. 2, Part L*. Springer, Berlin.
- Baker, R.W. (2004) *Membrane technology and applications*. John Wiley and Sons, Hoboken.
- Beutler, M., Wiltshire, K.H., Meyer, B. Moldaenke C. (1998) Differentiation of spectral groups of algae with computer-based analysis of fluorescence excitation spectra. *Vom Wasser* 91, 61-74.
- Beutler, M., Wiltshire, K.H., Meyer, B., Moldaenke, C., Luering, C., Meyerhoefer, M., Hansen, U, Dau, H. (2002) A fluorometric method for the differentiation of algal populations *in vivo* and *in situ*. *Photosynth. Res.* 72, 39-53.
- Beutler, M., Wiltshire, K.H., Arp, M., Kruse, J., Reineke, C., Moldaenke, C., Hansen, U. (2003) A reduced model of the fluorescence from the cyanobacterial photosynthetic apparatus designed for the *in situ* detection of cyanobacteria. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1604, 33-46.

- Bouaicha, N., Maatouk, I., Plessis, M.J., Perin, F. (2005) Genotoxic potential of microcystin-LR and nodularin *in vitro* in primary cultured rat hepatocytes and *in vivo* in rat liver. *Environ. Toxicol.* 20, 341–347.
- Bourne, D.G., Jones, G.J., Blakeley, R.L., Jones, A., Negri, A.P., Riddles, P. (1996) Enzymatic Pathway for the Bacterial Degradation of the Cyanobacterial Cyclic Peptide Toxin Microcystin LR. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 4086–4094.
- Bourne, D.G., Blakeley, R.L., Riddles, P., Jones, G.J. (2006) Biodegradation of the Cyanobacterial Toxin Microcystin LR in Natural Water and Biologically Active Slow Sand Filters. *Water Res.* 40, 1294–1302.
- Carmichael, W.W. (1994) The toxins of cyanobacteria. *Sci. American* 270(1), 78-84.
- Carvalho, J.J., Jerónimo, P.C.A., Gonçalves, C., Alpendurada, M.F. (2008) Evaluation of a multiresidue method for measuring fourteen chemical groups of pesticides in water by use of LC-MS-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 392, 955–968.
- Cavanagh, J., Fairbrother, W.J., Palmer, A.G., Skelton, N.J., Rance, M. (2007) *Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice. 2.* Ausgabe, Elsevier Publisher, Academic Press, Amsterdam.,
- Chambers, P.A., Meissner, R., Wrona, F.J., Rupp, H., Guhr, H., Seeger, J., Culp, J.M., Brua, R.B. (2006) Changes in nutrient loading in an agricultural watershed and its effects on water quality and stream biota. *Hydrobiol.* 556, 399-415.
- Chen, L., Li, P., Liu, Z., Jiao, Q. (2009) The released polysaccharide of the cyanobacterium *Aphanothece halophytica* inhibits flocculation of the alga with ferric chloride. *J. Appl. Phycol.* 21, 327-331.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K. (2003) Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.
- Chen, X., Yang, X., Yang, L., Xiao, B. Wu, X., Wang, J., Wan, H. (2010) An effective pathway for the removal of microcystin LR via anoxic biodegradation in lake sediments. *Water Res.* 44(6), 1884-1892.
- Chen, Y.D., Yang, T. (1991) Concentration Dependence of Surface Diffusion and Zeolitic Diffusion. *AIChE J.*, 37, 1579-1582.
- Chen, Y.D., Yang, T. (1993) Surface Diffusion of Multilayer Adsorbed Species. *AIChE J.* 39, 599.
- Chorus, I., Bartram, J. (1999) *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health - consequences, monitoring and management.* E. & F.N. Spoon, London.
- Coble, P.G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325-346.

- Crush, J.R., Briggs L.R., Sprosen, J.M., Nichols, S.N (2008). Effect of irrigation with lake water containing microcystins on microcystin content and growth of ryegrass, clover, rape, and lettuce. *Environ. Toxicol.* 23, 246-252.
- Dahlmann, J., Budakowski, W.R., Luckas, B. (2003) Liquid chromatography-electrospray ionisation-mass spectrometry based method for the simultaneous determination of algal and cyanobacterial toxins in phytoplankton from marine waters and lakes followed by tentative structural elucidation of microcystins. *J. Chromatogr. A* 994, 45-57.
- Degussa AG. (1984) Hochdispersive Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren. *Schriftenreihe Pigmente* 56, 8-12.
- DIN 19643 (1997) Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser.
- DIN EN 937 (2007) Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Chlor.
- DIN EN 1484 (1997) Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).
- DIN EN ISO 7393 (2000) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor.
- DIN EN ISO 9562 (2004) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX).
- Doll, T., Frimmel, F.H. (2004) Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials - determination of intermediates and reaction pathways. *Water Res.* 38, 955-964.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H. (2005a) Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catal. Today* 101, 195-202.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H. (2005b) Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.* 39, 403-411.
- Downs, T.M., Schallenberg, M., Burns, C.W. (2008) Responses of lake phytoplankton to micronutrient enrichment: a study in two New Zealand lakes and an analysis of published data. *Aquatic Sci.* 70, 347-360.
- Drikas, M, Chow, C.W.K., House, J., Burch, M.D. (2001) Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria. *J. Am. Water Works Assn.* 93(2) 100-111.
- DVGW Arbeitsblatt W 218 (1998) Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 2: Flockungstestverfahren.
- Elliot, S., Lead, J.R. Baker A. (2006) Characterization of the fluorescence from freshwater plankton bacteria. *Water Res.* 40, 2075-2083.
- Feitz, A.J., Waite, T.D. (2003) Kinetic modeling of TiO₂-catalyzed photodegradation of trace levels of microcystin-LR. *Environ. Sci. Technol.* 37(3),561-568.

- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio A., Garric, J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotox. Environ. Saf.* 55, 359–370.
- Ferrari, G.M., Mingazzini, M. (1995) Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 125, 305-315.
- Fu, P., Luan, Y., Dai, X. (2004) Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 221, 81-88.
- Fujita, Y. (1997) A study on the dynamic features of photosystem stoichiometry: accomplishments and problems for future studies. *Photosynth. Res.* 53, 83-93.
- Frimmel, F.H., Müller, M.B. (2006) *Heil-Lasten: Arzneimittelrückstände in Gewässern. 10. Berliner Kolloquium der Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung.* Springer Berlin.
- Gao, Y., Masuda, Y., Koumoto, K. (2004) Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO₂ Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Langmuir* 20, 3188-3194.
- Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen, F.R. (1976) GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith, C.H. (Hrsg.) *Identification & analysis of organic pollutants in water.* Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, S. 517-556.
- Gorenflo, A. (2003) *Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration.* Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Gregor, J., Maršálek, B. (2004) Freshwater phytoplankton quantification by chlorophyll *a*: A comparative study of *in vitro*, *in vivo* and *in situ* methods. *Water Res.* 38, 517-522.
- Gregor, J., Maršálek, B. (2005) A simple *in vivo* fluorescence method for the selective detection and quantification of freshwater cyanobacteria and eukaryotic algae. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 33, 142-148.
- Gregor, J., Marsalek, B., Sipkova, H. (2007) Detection and estimation of potentially toxic cyanobacteria in raw water at the drinking water treatment plant by *in vivo* fluorescence method. *Water Res.* 41, 228-234.
- Gruetzmacher, G., Wessel, G., Klitzke, S., Chorus, I. (2010) Microcystin Elimination During Sediment Contact. *Environ. Sci. Technol.* 44(2), 657-662.
- Hansson, L.-A.; Gustafsson, S., Rengefors, K.; Bomark, L. (2007) Cyanobacterial chemical warfare affects zooplankton community composition. *Freshwater Biol.* 52, 1290-1301.
- Hartmann, S.R., Hahn, E.L (1962) Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* 128, 2042-2053.
- Heberer, T., Reddersen, K., Mechlinski, A. (2002) From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Sci. Technol.* 46(3), 81-88.

- Henrion, R., Henrion, G., Böhme, M., Behrendt, H. (1997) Three-way principal components analysis for fluorescence spectroscopic classification of algae species. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 522-526.
- Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J. (2002): Variations of molecular weight estimation by HP-size exclusion chromatography with UVA versus online DOC detection. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3393-3399.
- Her, N., Amy, G., Park, H.-R., Song, M. (2004) Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Res.* 38, 1427-1438.
- Herrmann, J., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., Blanco, Solar, J. (1999) Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catal. Today* 54, 255-265.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (1995) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart.
- Higashi, K. Ito, H., Oishi, J. (1963) Surface Diffusion Phenomena in Gaseous Diffusion. *J. Atomic Energy Soc.* 5, 846-852.
- Ho, Y.S., Ng, J.C. Y., McKay, G. (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Rev.* 29(2), 189 – 232.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995): Environmental applications of semiconductor photocatalysis; *Chem. Rev.* 95, 69.
- Hoigné, J. (1997) Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. Technol.* 35(4), 1-8.
- Holleman, A.F., Wiberg, E. (1995) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Auflage. De Gruyter, Berlin.
- Huber, S. A., Frimmel, F.H. (1991) Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Anal. Chem.* 63, 2122-2130.
- Huber, S. (1992): *Entwicklung und Einsatz eines Analysenverbundsystems zur chromatographischen Charakterisierung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Huber, S.A., Frimmel, F.H. (1996) Size-Exclusion Chromatography with Organic Carbon Detection (LC-OCD): A Fast and Reliable Method for the Characterization of Hydrophilic Organic Matter in Natural Waters. *Vom Wasser* 86, 277-290.
- Hung, Y.-T., Lo, H.H., Wang, L.K., Taricska, J.R., Li, K.H.. (2006) Powdered activated carbon adsorption. In Wang, L.K., Hung, Y.-T., Shamas, N.K. (Hrsg.) *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press, Inc., Totowa.
- Inagaki, M., Kojin, F., Tryba, B., Toyoda, M. (2005) Carbon-coated anatase: The role of the carbon layer for photocatalytic performance. *Carbon* 43, 1652-1659.

- Izydorczyk, K., Tarczynska, M., Jurczak, T., Mrowczynski, J., Zalewski, M. (2005) Measurement of phycocyanin fluorescence as an online early warning system for cyanobacteria in reservoir intake water. *Environ. Toxicol.* 20, 425-43.
- Izydorczyk, K., Carpentier, C., Mrowczynski, J., Wagenvoort, A., Jurczak, T., Tarczynska, M. (2009) Establishment of an alert level framework for cyanobacteria in drinking water resources by using the Algae Online Analyzer for monitoring cyanobacterial chlorophyll *a*. *Water Res.* 43, 989-996.
- Jäger, C.D., Bard, A. (1979) Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the decomposition of water at titanium dioxide particulate systems; *J. Phys. Chem.* 83, 3146-3152.
- Jarvis P., Jefferson B., Gregory J., Parsons S.A. (2005) A review of floc strength and breakage. *Water Res.* 39(14), 3121-3137.
- Jia, R.B., Zhang, X.H., Zhang, W.H., Zhang, G.M., Wang, Z.S. (2003) Fluctuation of Microcystins in Water Plant. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* A38(12), 2867-2875.
- Jones, G.J., Orr, P.T. (1994) Release and Degradation of Microcystin Following Algicide Treatment of a *Microcystis aeruginosa* Bloom in a Recreational Lake, as Determined by HPLC and Protein Phosphatase Inhibition Assay. *Water Res.* 28, 871-876.
- Jones, G.J., Falconer, I.F. and Wilkins, R.M. (1995) Persistence of cyclic peptide toxins in dried cyanobacterial crusts from Lake Mokoan, Australia. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 10, 19-24.
- Joshi, J.B., Elias, C.B., Patole, M.S. (1996). Role of hydrodynamic shear in the cultivation of animal, plant and microbial cells. *Chem. Eng. J.* 62, 121-141.
- Karode, S.K., Kumar, A. (2001) Flow visualization through space filled channels by computational dynamics. I. Pressure drop and shear rate calculations for flat sheet geometry, *J. Membr. Sci.* 193, 69.
- Kienle, H. von, Bäder, E. (1980) *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Kim, S., Lee, D. (2004) Removal of microcystin-LR from drinking water with TiO₂-coated activated carbon. *Water Sci. Technol.: Water Supply* 4(5-6), 21-28.
- Klapper, L., McKnight, D.M., Fulton, J.R., Blunt-Harris, E.L., Nevin, K.P., Lovley, D.R., Hatcher, P.G. (2002) Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3170-3175.
- Klare, M. (1999) *Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂*. Dissertation, Universität Dortmund.
- Klose, G., Schwabe, U. (2008) Lipidsenkende Mittel. In: Schwabe, U., Paffrath, D. (Hrsg) *Arzneiverordnungsreport 2008*. Springer, Berlin, S. 645-660.

- Kopf, P. (1999) *Untersuchungen zur photokatalytischen Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit Titandioxid und Ozon*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Vogel, B. (2004) Investigation on the behavior of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Sci. Technol.* 50(2), 221-228.
- Kumke, M.U., Frimmel, F.H. (2002) Stationary and time-resolved fluorescence for refractory organic substances characterization. In: Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., Heumann, K.G., Hock, B., Lüdemann, H.-D., Spiteller, M. (Hrsg.) *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 215-231.
- Lackhoff, M. (2002) *Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme*. Dissertation, Universität München (TU).
- Lambert, J., Lankes, U. (2002) Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to structural investigations of refractory organic substances - principles and definitions. In: Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., Heumann, K.G., Hock, B., Lüdemann, H.-D., Spiteller, M. (Hrsg.) *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 89-95.
- Lankes, U. (2001) *Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von refraktären organischen Säuren in Gewässern*. Dissertation, Universität Regensburg.
- Lawton, L.A., Robertson, P.K.J., Cornish, B.J.P.A., Jaspars, M. (1999). Detoxification of microcystins (Cyanobacterial hepatoxins) using TiO₂ photocatalytic oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 33, 771-775.
- Lee, J., Walker, H.W. (2008) Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.* 320, 240-247.
- Lee, N., Amy, G. und Croue, J. (2006) Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Res.* 40, 2357-2368.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Li, X.P., Yin, F., Lin, Y., Zhang, J.B., Xiao, X.R. (2001) Photocatalytic characterization of TiO₂ supported on active carbon. *Chin. Chem. Lett.* 12, 549-550.
- Lu, M.-C., Chen, J.-N., Chang, K.-T. (1999) Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. *Chemosphere* 38, 617-627.
- Ma, Y., Chang, C., Chiang, Y., Sung, H., Chao, A.C. (2008) Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO₂ as the catalyst. *Chemosphere* 71, 998-1004.
- Mankiewicz, J., Komarkova, J., Izydorczyk, K., Jurczak, T., Tarczynska, M., Zalewski, M. (2005) Hepatotoxic cyanobacterial blooms in the lakes of northern Poland. *Environ. Toxicol.* 20, 499-506.

- Manttari, M., Pekuri, T., Nystrom, M. (2004) NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry, *J. Membrane Sci.* 242, 107-116.
- Mao, J., Cory, R.M., McKnight, D.M., Schmidt-Rohr, K. (2007) Characterization of a nitrogen-rich fulvic acid and its precursor algae from solid state NMR. *Org. Geochem.* 38, 1277-1292.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J. (1998) Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Appl. Catal. B* 18, 281-291.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J. (2001) Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania. *J. Catal.* 200, 10-20.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., Uzcategui, D., Brito, J.L. (2007) Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl. Catal. B* 70, 461-469.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38-48.
- Menicagli, R., Miano, F., Borgarello, E. (1991) Regeneration of active carbon. *Eur. Pat. Appl.*, EU Patent Nr. EP 0439856
- Mersmann, P. (2003) *Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenanzon in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone*. Dissertation, Universität Berlin (TU).
- Metsamaa, L., Kutser, T., Stroembeck, N. (2006) Recognising cyanobacterial blooms based on their optical signature: A modelling study. *Boreal Environ. Res.* 11, 493-506.
- Meusinger, R. (2010) *NMR-Spektren richtig ausgewertet*. Springer, Berlin.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., Boethling, R.S. (1996) Improved method for estimating water solubility from octanol water partition coefficient, *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 100-106.
- Mills, A., Le Hunt, S. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 108, 1-35.
- Mingazzini, M. (2001) Synchronous fluorescence spectra as chemical tracers to monitor the organic matter dissolved in north Adriatic waters. In: Faranda, F.M., Guglielmo, L., Spezie, G. (Hrsg) *Mediterranean Ecosystems: Structures and Processes*. Springer, Mailand, S. 115-122.
- Mori, S., Barth, H.G. (1999) *Size exclusion chromatography*. Springer, Berlin.
- Mulder, M. H. (2000) *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic, Dordrecht.

- Muniz Ortea, P., Allis, O., Healy, B.M., Lehane, M., Shuilleabhain, A.N., Furey, A., James, K.J. (2004) Determination of toxic cyclic heptapeptides by liquid chromatography with detection using ultra-violet, protein phosphatase assay and tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 55: 1395-1402.
- Mwaura, F., Koyo, A.O., Zech, B. (2004) Cyanobacterial blooms and the presence of cyanotoxins in small high altitude tropical headwater reservoirs in Kenia, *J. Water Health* 2, 49–57.
- Nahar, S., Hasegawa, K., Kagaya, S. (2006) Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere* 65, 1976-1982.
- Naumer, H., Heller, W. (1990) *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Nimptsch, J., Wiegand, C., Pflugmacher, S. (2008) Cyanobacterial Toxin Elimination via Bioaccumulation of MC-LR in Aquatic Macrophytes: An Application of the "Green Liver Concept". *Environ. Sci. Technol.* 42(22), 8552-8557.
- Nitschke, W., Rutherford, A.W. (1991) Photosynthetic reaction centres: variations on a common structural theme? *Trends Biochem. Sci.* 16, 241-245.
- Pemberton, K.L., Smith, R.E.H., Silsbe, G.M., Howell, T., Watson, S.B. (2007) Controls on phytoplankton physiology in Lake Ontario during the late summer: evidence from new fluorescence methods. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 64, 58-73.
- Pichat, P., Herrmann, J.M., Disdier, J., Mozzanega, M.N., Courbon, H. (1984) Modification of the anatase electron density by ion doping or metal deposit and consequences for photoassisted reactions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 19, 319-326.
- Pouria, S., de Andrade, A., Barbosa, J., Cavalcanti, R.L., Barreto, V.T., Ward, C.J., Preiser, W., Poon, G.K., Neild, G.H., Codd, G.A. (1998) Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. *Lancet* 352(9121), 21-6.
- Qourzal, S., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y. (2004) Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol. *J. Photochem. Photobiol. A* 163, 317-321.
- Raven, P.H., Evert, R.F., Eichhorn, S.E. (2006) *Biologie der Pflanzen*. 4. Auflage. De Gruyter, Berlin.
- Robillot, C., Vinh, J., Puiseux-Dao, S., Hennion, M.-C. (2000) Hepatotoxin production kinetics of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7820, as determined by HPLC-mass spectrometry and protein phosphatase bioassay. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3372-3378.
- Sacher, F., Lochow, E., Bethmann, D., Brauch, H.-J. (1998) Occurrence of drugs in surface waters. *Vom Wasser* 90, 233-243.

- Saravia, F. (2009) *Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Schäfer, A.I., AG Fane, A.G., Waite, T.D. (2005) *Nanofiltration - Principles and Applications*. Elsevier, Oxford.
- Schittko, S., Putschew, A., Jekel, M. (2004) Bank filtration: A suitable process for the removal of iodinated X-ray contrast media? *Water Sci. Technol.* 50(5), 261-268.
- Schmid, H., Stich, H.B. (1995) HPLC-analysis of algal pigments: comparison of columns, column properties and eluents. *J. Appl. Phycol.* 7, 487-94.
- Schmid, H., Bauer, F., Stich, H.B. (1998) Determination of algal biomass with HPLC pigment analysis from lakes of different trophic state in comparison to microscopically measured biomass. *J. Plankton Res.* 20, 1651-1661.
- Schmidt, W., Willmitzer, H., Bornmann, K., Pietsch, J. (2002) Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria - pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough. *Environ. Toxicol.* 17, 375-385.
- Schmidt, W., Bornmann, K., Imhof, L., Mankiewicz, J., Izydorczyk, K. (2008) Assessing drinking water treatment systems for safety against cyanotoxin breakthrough using maximum tolerable values. *Environ. Toxicol.* 23(3), 337-345.
- Schock, G., Miguel, A. (1987) Mass transfer and pressure loss in spiral-wound modules. *Desal.* 64, 339-352.
- Senesi, N. (1990) Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chim. Acta* 232, 77-106.
- Seppälä, J., Balode, M. (1998) The use of spectral fluorescence methods to detect changes in the phytoplankton community. *Hydrobiol.* 363, 207-217.
- Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J., Herrmann, J.M. (1994) Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations. *Langmuir* 10, 643-652.
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q. (2006) Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 40, 1233-1239.
- Simis, S.G.H., Peters, S.W.M., Gons, H.J. (2005) Remote sensing of the cyanobacterial pigment phycocyanin in turbid inland water. *Limnol. Oceanogr.* 50, 237-245.
- Sivonen, K., Jones, G. (1999) Cyanobacterial toxins. In: Chorus, I., Bartram, J. (Hrsg) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health - consequences, monitoring and management*. E & FN Spon, London, S. 41-112.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1996) *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin.

- Song, W., Xu, T., Cooper, W.J., Dionysiou, D.D., de la Cruz, A.A., O'Shea, K.E. (2009) Radiolysis Studies on the Destruction of Microcystin-LR in Aqueous Solution by Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 43(5), 1487-1492.
- Specht, C.H., Kumke, M.U., Frimmel, F.H. (2000) Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Res.* 34, 4063-4069.
- Stadwerke Karlsruhe (2008) http://www.stadtwerke-karlsruhe.de/swka/PDF/Service/Infomaterial/Produkte/trinkwasserqualitaet_2008.pdf
- Stan, H.-J., Linkerhägner, M. (1992) Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. *Vom Wasser* 79, 75-88.
- Stan, H.-J., Heberer, T., Linkerhägner, M. (1994) Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? *Vom Wasser* 83, 57-68.
- Staub, R. (1961) Ernährungsphysiologisch-autökologische Untersuchungen an der planktischen Blaualge *Oscillatoria rubescens* D.C.. *Schweiz. Z. Hydrol.* 23, 82-198.
- Stroppe, H. (1988) *Physik*. Fachbuchverlag Leipzig.
- Subramaniam, A., Carpenter, E.J., Karentz, D., Falkowski, P.G. (1999a) Bio-optical properties of the marine diazotrophic cyanobacteria *Trichodesmium spp.* I. Absorption and photosynthetic action spectra. *Limnol. Oceanogr.*, 44, 608-617.
- Subramaniam, A., Carpenter, E.J., Falkowski, P.G. (1999b) Bio-optical properties of the marine diazotrophic cyanobacteria *Trichodesmium spp.* II. A reflectance model for remote sensing. *Limnol. Oceanogr.* 44, 618-627.
- Sugiyama, M., Okazaki, H., Koda, S. (2002) Size and shape transformation of TiO₂ nanoparticles by irradiation of 308-nm laser beam. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 4666-4674.
- Swift, R.S. (1989) Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Hrsg.) *Humic Substances II – In Search of Structure*. Wiley, Chichester, S. 450-465.
- Teixeira, M.R., Rosa, M.J. (2005) Microcystins removal by nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 46, 192-201.
- Tencalla, F.G., Dietrich, D.R. Schlatter, C. (1994) Toxicity of *Microcystis aeruginosa* Peptide Toxin to Yearling Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aqua. Toxicol.*, 30(3), 215-224.
- Ternes, T.A., Hirsch, R. (2000) Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2741-2748.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002) Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855-3863.

- Teubner, K., Feyerabend R., Henning, M., Nicklisch, A. Woitke, P., Kohl, J.-G. (1999) Alternative blooming of *Aphanizomenon flos-aquae* or *Planktothrix agardhii* induced by the timing of the critical nitrogen-phosphorus-ratio in hypertrophic riverine lakes. Arch Hydrobiol 54, 325-44.
- Tkachenko, N.H., Yaremko, Z.M., Bellmann, C. (2006) Effect of 1-1-charged ions on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide. Colloids Surf., A 279(1-3), 10-19.
- Toepfer, B., Gora, A., Li Puma, G. (2006) Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. Appl. Catal. B 68, 171-180.
- Trinkwasserverordnung (2001) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (TrinkwV).
- Tsuji, K., Watanuki, T., Kondo, F., Watanabe, M. F.; Nakazawa, H., Suzuki, M., Uchida, H., Harada, K.-I. (1997) Stability of microcystins from cyanobacteria - IV. Effect of chlorination on decomposition. Toxicon 35(7), 1033-1041.
- Utermöhl, H. (1958) Quantitative phytoplankton method (Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik). Mitt. Int. Ver. Limnol. 9, 1-32.
- Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Petrinic, I., Luxbacher, T., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C. (2009) Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes, J. Membrane Sci. 330 (1-2), 90-103.
- Wang, C., Boettcher, C., Bahnemann, D.W., Dohrmann, J.K. (2003) A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: Synthesis, characterization and activity. J. Mater. Chem. 13, 2322-2329.
- Webb, S., Ternes, T., Gibert, M., Olejniczak, K. (2003) Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. Toxicol. Letters 142, 157-167.
- Wedler, G. (1997) *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- Welker, M., von Dohren, H. (2006) Cyanobacterial peptide – nature's own combinatorial biosynthesis, FEMS Microbiol. Rev. 30, 530–563.
- Welschmeyer, N.A. (1994) Fluorometric analysis of chlorophyll *a* in the presence of chlorophyll *b* and pheopigments. Limnol. Oceanogr. 39, 1985-92.
- WHO, World Health Organization (2006a) Guidelines for drinking-water quality. 3. Auflage. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html.
- WHO, World Health Organization (2006b) Guidelines for safe recreational waters, Band 2 – Swimming pools and similar recreational-water environments. http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/bathing2/en/.
- Wolf, H.U., Frank, C. (2002) Toxicity assessment of cyanobacterial toxin mixtures. Environ. Toxicol. 17, 395–399.

-
- Yang, R.T., Fenn, J.B., Haller, G.L. (1973) Modification to the Higashi Model for Surface Diffusion. *AIChE J.* 19, 1052-1053.
- Yu, Y., Yu, J.C., Yu, J., Kwok, Y., Che, Y., Zhao, J., Ding, L., Ge, W., Wong, P. (2005) Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Appl. Catal. A* 89, 186-196.
- Yuan, R., Guan, R., Zheng, J. (2005) Effect of the pore size of TiO₂-loaded activated carbon fiber on its photocatalytic activity. *Scripta Mater.* 52, 1329-1334.
- Yukselen, M.A., Gregory, J. (2004) The reversibility of floc breakage. *Int. J. Miner. Process.* 73(2-4) 251-259.
- Zhang, X., Zhou, M., Lei, L. (2005) Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD. *Carbon* 43, 1700-1708.
- Ziegmann, M., Doll, T., Frimmel, F.H. (2006) Matrix effects on the photocatalytical degradation of dichloroacetic acid and atrazine in water. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34, 146-154.
- Zou, L.Y., Li, Y., Hung, Y.-T. (2007) Wet Air Oxidation for Waste Treatment. In: Wang, L.K., Hung, Y.-T, Shamas, N.K. (Hrsg.) *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Humana Press, Inc., Totowa.

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1.1: Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten. ...	4
Abbildung 2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme von Zellagglomeraten von <i>Microcystis aeruginosa</i>	9
Abbildung 2.2: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Zellfadens von <i>Planktothrix rubescens</i>	10
Abbildung 2.3: Struktur von MC-LR, produziert von <i>M. aeruginosa</i>	11
Abbildung 2.4: Struktur von [D-Asp ³ , Dhb ⁷] MC-RR, produziert von <i>P. rubescens</i>	12
Abbildung 2.5: Struktur von CFA.....	15
Abbildung 2.6: Struktur von CBZ.....	17
Abbildung 2.7: Struktur von IOM.....	17
Abbildung 2.8: Trenngrenzen der verschiedenen Membranverfahren (verändert nach Mulder 2000).....	25
Abbildung 2.9: Prinzip der Dead-End- und der Crossflow-Filtration (verändert nach Mulder 2000).....	27
Abbildung 2.10: Mechanismus der Photokatalyse (verändert nach Hoffmann et al. 1995). ...	33
Abbildung 2.11: Bandlücke der TiO ₂ -Modifikationen bei pH = 0 (verändert nach Mills und Le Hunt 1997).....	35
Abbildung 2.12: Schema der Transport- und Reaktionsmechanismen beim Hybridprozess TiO ₂ /PAK.....	37
Abbildung 3.1: Rinderfeldsee (www.maps.google.de, siehe Pfeil).	42
Abbildung 3.2: Flachkanalmodul (verändert nach Gorenflo 2003).	52
Abbildung 3.3: Laboranlage zur Simulation eines getauchten Moduls mit integriertem Photoreaktor zum photokatalytischen Abbau mit TiO ₂ und PAK in Suspension.	59
Abbildung 3.4: Skizze des verwendeten Membranmoduls zur Simulation eines getauchten Moduls.....	59
Abbildung 3.5: Ansicht des Modell-Reaktors (3D).	60
Abbildung 4.1: Kalibrierkurve zur Ermittlung der Zelldichte von <i>M. aeruginosa</i> mittels ExScan.....	63
Abbildung 4.2: Eingliederung der Fluoreszenzspektroskopie in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	64
Abbildung 4.3: Wachstum der Zellkulturen von <i>M. aeruginosa</i> angegeben als Zelldichte (Zellen mL ⁻¹), bestimmt durch Fluoreszenzanalyse der unbehandelten Suspension und unabhängig davon als Chl <i>a</i> -Konzentration bestimmt durch HPLC nach Extraktion.	

Adaptionsphase (1), Wachstumsphase (2), Stagnationsphase (3) und Zerfallphase (4) sind durch vertikale Linien getrennt.	65
Abbildung 4.4: EEMs einer Zellkultur (Kultur III) von <i>M. aeruginosa</i> nach einer Wachstumsdauer von 14 Tagen (EEM a, b), 28 Tagen (EEM c, d) und 38 Tagen (EEM e, f). Die Aufnahme der EEMs geschah vor (ES, links) und nach (IS, rechts) mechanischer Zellyse. Die Skalierung der Intensität kann Abbildung 4.5 entnommen werden.	66
Abbildung 4.5: Zuordnung von Substanzklassen zu den verschiedenen Maxima der EEM von IS einer Algensuspension. Die vollen Pfeile zeigen die Lage der vier hauptsächlich beobachteten Maxima A, X, C und E auf der Anregungsachse der SyncScans. Die gestrichelten Pfeile deuten auf die beiden Maxima B und D der EEM, die mittels SyncScan nicht abgebildet werden. Die gestrichelten Ellipsen zeigen verschiedene strukturelle Klassen an. Die diagonale Linie stellt den SyncScan mit einem $\Delta\lambda$ von 80 nm dar.	67
Abbildung 4.6: SyncScan einer Zellkultur von <i>M. aeruginosa</i> nach einer Wachstumszeit von 7 (\diamond), 14 (\blacklozenge), 28 (\circ) und 38 (\bullet) Tagen. Die Fluoreszenzanalysen wurden vor (ES) und nach (IS) mechanischer Zellyse durchgeführt. Der Versatz $\Delta\lambda$ zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge betrug 80 nm.	71
Abbildung 4.7: Vergleichbarkeit der Maxima von EEM und SyncScan für die Signale A, X, C und E einer Kultur von <i>M. aeruginosa</i> im Verlauf der verschiedenen Wachstumsphasen. Die Ergebnisse sind dargestellt für ES (links, offene Symbole) und IS (rechts, geschlossene Symbole).	72
Abbildung 4.8: Mittlere normierte (\triangleq Chl <i>a</i> spezifische) MC-Konzentration zweier Zellkulturen von <i>M. aeruginosa</i> während der verschiedenen Wachstumsperioden vor (offene Symbole, (E)-MC-LR) und nach (geschlossene Symbole, (I)-MC-LR) mechanischer Lyse der Zellen.	74
Abbildung 4.9: Normierte (d.h. Chl <i>a</i> -spezifische) MC-LR-Konzentration [\star, \star] und normierte Fluoreszenzintensitäten (EEM) der Signale A, X und C für ES (links, offene Symbole) und A, X, C und E für IS (rechts, geschlossene Symbole) einer Kultur von <i>M. aeruginosa</i>	76
Abbildung 4.10: Eingliederung der Charakterisierung von Deckschichten und Permeaten bei der Membranfiltration mittels NMR und SEC in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	79
Abbildung 4.11: Konzentrationen von (E)-MC-LR und (E)-MC-RR in den verschiedenen Ausgangslösungen und Permeaten der Rinderfeldseeproben.	84
Abbildung 4.12: Relative Konzentration ρ/ρ_0 für MC-LR, MC-RR und TOC und absolute Konzentration $\rho(\text{TOC})$ in den verschiedenen Ausgangslösungen und Permeaten der Rinderfeldseeproben.	85
Abbildung 4.13: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von R_{mix} und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.	88

Abbildung 4.14: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von $R_{\text{mix HH}}$ und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.	89
Abbildung 4.15: Flächennormierte SEC-Chromatogramme von $R_{\text{mix UV}}$ und den dazugehörigen Permeaten von MF, UF1 und UF2.	90
Abbildung 4.16: ^{13}C -NMR Spektren der unveränderten Seeprobe R_{mix} mit Zuordnung chemischer Strukturen zu Bereichen der chemischen Verschiebung.....	92
Abbildung 4.17: Vergleich der ^{13}C -NMR Spektren der MF-Deckschichten der verschiedenen Ausgangslösungen R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$ mit der gefriergetrockneten Original-Seeprobe R_{mix}	94
Abbildung 4.18: ^{13}C -NMR Differenzspektren (Feed – D MF) von R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$	94
Abbildung 4.19: Vergleich der ^{13}C -NMR Spektren der zusammengeführten UF-Deckschichten der verschiedenen Ausgangslösungen R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$	96
Abbildung 4.20: ^{13}C -NMR Differenzspektren (Feed – D UF) von R_{mix} , $R_{\text{mix HH}}$ und $R_{\text{mix UV}}$	97
Abbildung 4.21: Eingliederung der Membranfiltration in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	98
Abbildung 4.22: Relative MC-LR-Konzentrationen ρ/ρ_F der Permeate der NF, Bestimmung mittels ELISA (dunkelgraue Balken) und nach Anreicherung mittels LC-ESI-MS/MS (hellgraue Balken).	99
Abbildung 4.23: Relative MC-LR-Konzentrationen ρ/ρ_F der Permeate der UF, Bestimmung mittels ELISA (graue Balken) und nach Anreicherung mittels LC-ESI-MS/MS (weiße Balken).	101
Abbildung 4.24: Wachstumskurve von <i>P. rubescens</i> bei $\mathcal{I} = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Photonenstromdichte von $1,5 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	107
Abbildung 4.25: Fluoreszenzintensität (ExScan) der Permeate bei der Querstromfiltration einer Kultur von <i>P. rubescens</i> in Abhängigkeit von der Filtrationsdauer.....	108
Abbildung 4.26: MC-LR-Äquivalente der Permeate bei der Querstromfiltration einer Kultur von <i>P. rubescens</i> in Abhängigkeit von der Filtrationsdauer.	108
Abbildung 4.27: Extrazelluläre Konzentration an MC-LR-Äquivalenten bei der Scherung einer Kultur von <i>M. aeruginosa</i> bei verschiedenen Einwirkzeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.....	111
Abbildung 4.28: Extrazelluläre Konzentration an MC-LR-Äquivalenten bei der Scherung einer Kultur von <i>P. rubescens</i> bei verschiedenen Einwirkzeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.....	111
Abbildung 4.29: Eingliederung der Chlorung in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	113

Abbildung 4.30: Abnahme der Konzentration an MC-LR in einem wässrigen Extrakt von <i>M. aeruginosa</i> in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Chlor nach 48 h Reaktionszeit in Dunkelheit bei $\vartheta = 25\text{ °C}$ und $\text{pH} = 7$.	115
Abbildung 4.31: Eingliederung des Hybridprozesses in die verschiedenen Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	116
Abbildung 4.32: Konglomerat aus P25 (100 mg L^{-1}) + Norit CA1 (20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 3$.	118
Abbildung 4.33: Abnahme der Konzentration von P25 im Überstand durch Kongglomeration, in Abhängigkeit von der Konzentration an Norit SA UF bei 25 °C und verschiedenen pH-Werten.	119
Abbildung 4.34: Kongglomerationsisotherme von P25 an Norit SA UF bei 25 °C und verschiedenen pH-Werten.	120
Abbildung 4.35: REM-Aufnahme von PAK/TiO ₂ -Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L^{-1} P25 und 20 mg L^{-1} SA UF bei $\text{pH} = 7,5$ nach Verdampfung.	122
Abbildung 4.36: TiO ₂ -Konzentration im Permeat nach Membranfiltration mit Scheibenfiltern unter Variation von Membranmaterial und Porengröße.	124
Abbildung 4.37: Verlauf der TiO ₂ -Konzentration im Permeat des Hohlfasermoduls aufgetragen über der Filtrationsdauer. Die Experimente wurden jeweils doppelt durchgeführt bei $\text{pH} = 7,5$ mit 100 mg L^{-1} TiO ₂ mit und ohne Zugabe von PAK (5 mg L^{-1}).	126
Abbildung 4.38: Adsorptionsisothermen von CBZ, IOM und CFA an Norit CA1 bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.	128
Abbildung 4.39: Adsorptionsisothermen von CBZ, IOM und CFA an Norit SA UF bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.	128
Abbildung 4.40: Adsorptionsisothermen von MC-LR an Norit SA UF und Norit CA1 bei $\vartheta = 20\text{ °C}$.	129
Abbildung 4.41: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CBZ mit TiO ₂ (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20\text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20\text{ °C}$ in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).	131
Abbildung 4.42: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von IOM mit TiO ₂ (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20\text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20\text{ °C}$ in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).	133
Abbildung 4.43: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO ₂ (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20\text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20\text{ °C}$ in absoluten Konzentrationen (oben) und in logarithmierten relativen Konzentrationen ($\ln(\rho_0/\rho)$) zur Einschätzung der Abbaukonstanten k (unten).	134

Abbildung 4.44: Photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO ₂ (P25, 100 mg L ⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C in Abhängigkeit von der PAK-Konzentration (SA UF, 0 – 20 mg L ⁻¹), ausgedrückt in $k_{fit,CFA}$ -Werten der exponentiellen Kurvenanpassung.	136
Abbildung 4.45: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von CFA mit TiO ₂ (P25, 100 mg L ⁻¹) und PAK (SA UF, 0 – 20 mg L ⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C in absoluten AOX-Konzentrationen.	137
Abbildung 4.46: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-LR in einem <i>Spirulina</i> -Extrakt ($\rho(\text{DOC}) = 2,5$ mg L ⁻¹) mit TiO ₂ (P25, 100 mg L ⁻¹) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L ⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C.	139
Abbildung 4.47: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-LR in R _{mix} ($\rho(\text{DOC}) = 8,5$ mg L ⁻¹) mit TiO ₂ (P25, 100 mg L ⁻¹) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L ⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C.	140
Abbildung 4.48: Zeitabhängiger photokatalytischer Abbau von MC-RR in R _{mix} ($\rho(\text{DOC}) = 8,5$ mg L ⁻¹) mit TiO ₂ (P25, 100 mg L ⁻¹) und PAK (SA UF, 0 und 20 mg L ⁻¹) bei pH = 7,5 und $\vartheta = 20$ °C.	141
Abbildung 5.1. Kernpunkte bei der Beurteilung und Behandlung cyanobakterieller Blüten.	145
Abbildung A.1: Ansicht des Modell-Reaktors (Längsschnitt).	183
Abbildung A.2: EEM von Chlorophyll <i>a</i> in Methanol.	184
Abbildung A.3: EEM von PC in demineralisiertem Wasser.	184
Abbildung A.4: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L ⁻¹) bei pH = 3.	188
Abbildung A.5: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit SA UF (20 mg L ⁻¹) bei pH = 3.	188
Abbildung A.6: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L ⁻¹) bei pH = 6.	189
Abbildung A.7: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit SA UF (20 mg L ⁻¹) bei pH = 6.	189
Abbildung A.8: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L ⁻¹) bei pH = 10.	190
Abbildung A.9: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L ⁻¹) + Norit SA UF (20 mg L ⁻¹) bei pH = 10.	190
Abbildung A.10: REM-Aufnahme von TiO ₂ /PAK-Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L ⁻¹ P25 und 20 mg L ⁻¹ SA UF bei pH = 7,5 nach Verdampfung.	191
Abbildung A.11: REM-Aufnahme von TiO ₂ /PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L ⁻¹ P25 und 20 mg L ⁻¹ SA UF bei pH = 7,5 nach Verdampfung.	191

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von MC-LR, MC-RR und [D-Asp ³ , Dhb ⁷] MC-RR (kalkuliert mit SciFinder Scholar [®]).....	13
Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von CFA, CBZ und IOM (kalkuliert mit SciFinder Scholar [®] , falls nicht anderweitig gekennzeichnet).....	15
Tabelle 3.1: Eigenschaften der Aktivkohlen Norit CA1 und Norit SA UF.	40
Tabelle 3.2: Modifikation der Proben einer Blüte aus <i>M. aeruginosa</i> vom Rinderfeldsee.....	42
Tabelle 3.3: HPLC-Methode zur Quantifizierung von CBZ, CFA und IOM mit UV/Vis Detektion.	46
Tabelle 3.4: HPLC-Methode zur Quantifizierung von MCs mit massenspektrometrischer Detektion.	47
Tabelle 3.5: HPLC-Methode zur Quantifizierung von Chlorophyll <i>a</i> mit UV/Vis Detektion und Fluoreszenzdetektion.....	50
Tabelle 3.6: Eigenschaften der eingesetzten Membranen zur Filtration von MC-LR.	53
Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Matrizes für die Versuche zum Rückhalt von MC-LR mit Membranen verschiedener Trenngrenzen.	53
Tabelle 3.8: Kenndaten des Hohlfasermoduls (Herstellerangaben).....	54
Tabelle 4.1: Trübung, TOC, DOC, SUVA ₂₅₄ und Konzentrationen des als Phosphat gelöst vorliegenden Phosphor für die verschiedenen Ausgangslösungen und die entsprechenden Permeate (P) der Membranen mit einem MWCO von 5 µm (MF), 100 kDa (UF1) und 1 kDa (UF2).	81
Tabelle 4.2: Anteile der verschiedenen SEC-Fractionen (I - III) der Permeate von R _{mix} , R _{mix HH} und R _{mix UV} in Bezug auf die jeweilige Ausgangsprobe. Grundlage der Berechnung waren die flächennormalisierten und unveränderten SEC-Chromatogramme.	87
Tabelle 4.3: Prozentuale Flächenanteile der verschiedenen Regionen chemischer Verschiebung (Shift) an den Integralen der gefriergetrockneten Proben der Ausgangslösung und der Deckschichten (D).....	93
Tabelle 4.4: Bestimmung der Wiederfindungsrate von TiO ₂ mittels ICP-OES ohne Aufschluss.	117
Tabelle 4.5: Einschätzung der Konglomeratbildung von P25 (100 mg L ⁻¹) mit Norit CA1 sowie SA UF (je 20 mg L ⁻¹) bei verschiedenen pH-Werten aufgrund lichtmikroskopischer Aufnahmen der Suspensionen.....	118
Tabelle 4.6: Verwendete Filterscheiben zur Bewertung des Rückhalts von TiO ₂ -Partikeln mittels Membranfiltration	123
Tabelle 4.7: Freundlich Parameter für die Adsorption der ausgewählten Pharmaka an Norit SA UF und Norit CA1 (K_F in (µg mg ⁻¹)/((µg L ⁻¹) ⁿ))......	127

Tabelle 4.8: Freundlich Parameter für die Adsorption von MC-LR an Norit SA UF und Norit CA1 (K_F in $(\mu\text{g mg}^{-1})/((\mu\text{g L}^{-1})^n)$).	129
Tabelle 4.9: Konzentrationen und Anpassungsparameter für den photokatalytischen Abbau von CBZ, IOM und CFA mit TiO_2 (P25, 100 mg L^{-1}) und PAK (SA UF, $0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) bei $\text{pH} = 7,5$ und $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	135
Tabelle A.1: Zusammensetzung des Zehnder-Mediums.	181
Tabelle A.2: Zusammensetzung der Spurenelementlösung des Zehnder-Mediums.	181
Tabelle A.3: Experimentelle Bedingungen zur LC-ESI-MS/MS-Messung von MCs.	182
Tabelle A.4: Kohlenstoffbilanz während der Fraktionierung der Proben vom Rinderfeldsee.	185

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

(E)-MC-LR	extrazelluläres MC-LR
(I)-MC-LR	intrazelluläres MC-LR
ADDA	3-Amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyl-4,6-DecaDienoic Acid
A _e	Elektronenakzeptor
AK	Aktivkohle
Ala	Alanin
AOM	algenbürtige organische Materie
AOP	erweiterte Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes)
AOX	an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene
Arg	Arginin
Asp	Asparaginsäure
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CBZ	Carbamazepin
CCD	Charge Coupled Device
CFA	Clofibrinsäure (Clofibric Acid)
CP	Kreuzpolarisation (Cross Polarization)
D	Deckschicht
DAD	Diode Array Detektor
D _e	Elektronendonator
Dhb	Didehydrobutyrin
DIN	Deutsche Industrienorm
DMPO	5,5'-Dimethyl-1-Pyrrolin-N-Oxid
DOC	Dissolved Organic Carbon
DW	demineralisiertes Wasser
ECD	Electron Capture Detector
EEM	Anregungs-Emissions-Matrix (Excitation Emission Matrix)
ELISA	Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
ES	extrazelluläre Substanzen
ESI	Elektrospray-Ionisation

ExScan	Anregungsscan (Excitation Scan)
F	Phenylalanin
Glu	Glutaminsäure
HH	Hochdruckhomogenisator
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HS	Huminstoff
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (Inductively Coupled Plasma)
ICR	Inorganic Carbon Remover
IEP	isoelektrischer Punkt
IOM	Iomeprol
IS	intrazelluläre Substanzen
L	Leucin
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Flüssigkeitschromatographie
Leu	Leucin
<i>M. aeruginosa</i>	<i>Microcystis aeruginosa</i>
MAS	Magic Angle Spinning
MC	Mikrocystin
Mdha	N-methyl-dehydroalanin
Me	Methyl
MF	Mikrofiltration
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie
MWCO	Trenngrenze (Molecular Weight Cut-off)
NF	Nanofiltration
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy)
NOM	natürliche organische Materie
OCD	Organic Carbon Detection
OES	optische Emissionsspektroskopie
<i>P. rubescens</i>	<i>Planktothrix rubescens</i>
PAK	Pulveraktivkohle
PC	Phycocyanin
PE	Phycoerythrin

PES	Polyethersulfon
PhAC	Pharmazeutisch wirksame Komponente (Pharmaceutically Active Compound)
PK	Polykarbonat
POC	Particulate Organic Carbon
PP	Polypiperazin
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Arginin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RKM	Röntgenkontrastmittel
R _{mix}	Rinderfeldsee-Mischprobe
RP	Umkehrphase (Reversed Phase)
SEC	Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography)
SPE	Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction)
SUVA	spezifische UV Absorption
SyncScan	Synchronscan
THM	Trihalogenmethan
TMS	Tetramethylsilan
TOC	Total Organic Carbon
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar
VOC	Volatile Organic Carbon
W	Tryptophan
WHO	World Health Organisation
Y	Tyrosin
ZN	Cellulosenitrat

Lateinische Symbole

d	Durchmesser
d ₅₀	mittlerer Durchmesser
d _F	Filamentdicke
d _h	hydraulischer Durchmesser
d _k	Kapillardurchmesser

d_p	Porendurchmesser
E	Energie
e^-	Elektron
f	Frequenz
f_{rot}	Drehzahl
G	Scherrate
h	Planck'sches Wirkungsquantum
h^+	Elektronenloch
I	Kernspinquantenzahl
k	Abbaurrate
k_B	Boltzmann-Konstante
K_F	Freundlich-Koeffizient
n	Freundlich-Exponent
q	Beladung
q_{max}	maximale Beladung
r	Korrelationskoeffizient
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_A	Anlagenrückhalt
r_e	hydrodynamischer Äquivalentradius
Re	Reynoldszahl
r_R	Rohrradius
r_Z	Zylinderradius
S_0	Grundzustand
S_1	Schwingungsgrundzustand
S_A	Anlagenschlupf
S_n	angeregter Schwingungszustand
T	absolute Temperatur
T_1	longitudinale Relaxationszeit
u	Geschwindigkeit
V	Volumen
V	Volumenstrom
V_0	Ausschlussvolumen
V_E	Elutionsvolumen
V_P	Permeationsvolumen

Griechische Symbole

δ	chemische Verschiebung
η	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
ρ	Massenkonzentration
θ	Bedeckung
ε	Porösität
τ	Scherspannung
ϑ	Temperatur
μ	Ionenstärke
λ	Wellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge

Anhang

Anhang zu Abschnitt 3.2

Medium zur Anzucht der Cyanobakterien

(von A. Zehnder, EAWAG, ETH Zürich, Schweiz, siehe Staub 1961)

Tabelle A.1: Zusammensetzung des Zehnder-Mediums.

Substanz	Menge	Alternativsubstanz/Menge
NaNO ₃	467,0 mg	
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	59,0 mg	
K ₂ HPO ₄	31,0 mg	
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	25,0 mg	
Na ₂ CO ₃	21,0 mg	
Fe-EDTA Komplex *	10,00 mL	
Spurenelementlösung **	0,08 mL	
Destilliertes Wasser	1000 mL	

* Herstellung des Fe-EDTA Komplexes: 5 mL 0.1M FeCl₂ × 6 H₂O (= 27 g L⁻¹) in 0.1N HCl und 5 mL 0.1M Na₂-EDTA (= 37,2 g L⁻¹ Titriplex III, Merck) zusammengeführt und aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf 500 mL.

** Zusammensetzung der Spurenelementlösung (nach H. Gaffron, siehe Staub 1961)

In 100 mL destilliertem Wasser:

Tabelle A.2: Zusammensetzung der Spurenelementlösung des Zehnder-Mediums.

Substanz	Menge	Alternativsubstanz/Menge
H ₃ BO ₃	310,0 mg	
MnSO ₄ × 4 H ₂ O	223,0 mg	
Na ₂ WO ₄ × 2 H ₂ O	3,3 mg	
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ × 4 H ₂ O	8,8 mg	
KBr	11,9 mg	
KI	8,3 mg	
ZnSO ₄ × 7 H ₂ O	28,7 mg	
Cd(NO ₃) ₂ × 4 H ₂ O	15,4 mg	
Co(NO ₃) ₂ × 6 H ₂ O	14,6 mg	
CuSO ₄ × 5 H ₂ O	12,5 mg	
NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ × 6 H ₂ O	19,8 mg	
Cr(NO ₃) ₃ × 7 H ₂ O	3,7 mg	
VOSO ₄ × 2 H ₂ O	2,0 mg	
Al ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ × 24 H ₂ O	47,4 mg	

Anhang zu Abschnitt 3.4.9.1

Tabelle A.3: Experimentelle Bedingungen zur LC-ESI-MS/MS-Messung von MCs.

HPLC:	Säule	Zorbax RX-C18, 3,0 mm × 150 mm, Partikelgröße 5 µm, (Agilent, Germany), 25 ± 2 °C
	Eluenten	A: 2 mM Ammoniumacetat und 0,05% (v/v) Essigsäure in Wasser B: 2 mM Ammoniumacetat und 0,05% (v/v) Essigsäure in Acetonitril
	Gradient	Isokratisch bei 30% B für 3 min, 30% B bis 100% B in 12 min, Posttime: 3 min bei 30% B
	Flussrate	0,5 mL min ⁻¹
	Injektionsvolumen	20 µL
ESI:	Ionspray-Potential (IS):	5000 V
	Nebulizergas (NEB):	1,48 L min ⁻¹
	Turbogas:	7 L min ⁻¹
	Temperatur:	450 °C
	Curtaingas (CUR):	1,25 L min ⁻¹
MS:	Scantyp:	Positive Selected Ion Monitoring (SIM) [D-Asp ³ Dhb ⁷] MC-RR → 513,1; MC-RR → 520,0; MC YR → 1046,0; MC-LR → 995,7; MCLW → 1025,8; MC-LF → 986,8 Q1-Scan, Massenbereich 250 - 1200 amu
MS/MS:	Scantyp:	Positive Multiple Reaction Monitoring (MRM) [D-Asp ³ Dhb ⁷] MC-RR: 513,1 → 135,4; 213,2; 107,4 MC-RR: 520,0 → 135,4; 213,2; 375,5 MC-YR: 1046,0 → 135,4; 583,4; 159,4 MC-LR: 995,7 → 135,4; 213,2; 107,4 MC-LW: 1025,8 → 135,4; 583,4; 159,4 MC-LF: 986,8 → 135,4; 213,2; 375,5 Positive Product Ion Scan (PIS) [D-Asp ³ Dhb ⁷]MC-RR: 513,1 → Massenbereich 100 - 1050 amu MC-RR: 520,0 → Massenbereich 100 bis 1050 amu MC-YR: 1046,0 → Massenbereich 100 bis 1050 amu MC-LR: 995,7 → Massenbereich 100 bis 1000 amu MC-LW: 1025,8 → Massenbereich 100 bis 1050 amu MC-LF: 986,8 → Massenbereich 100 bis 1000 amu Positive Precursor Ion Scan (PrecIS) Massenbereich 450 bis 600 und 900 bis 1200 amu → 135,4
	Kollisionsgasdichte:	2,19 × 10 ¹⁷ Moleküle cm ⁻²

Anhang zu Abschnitt 3.5.4.3

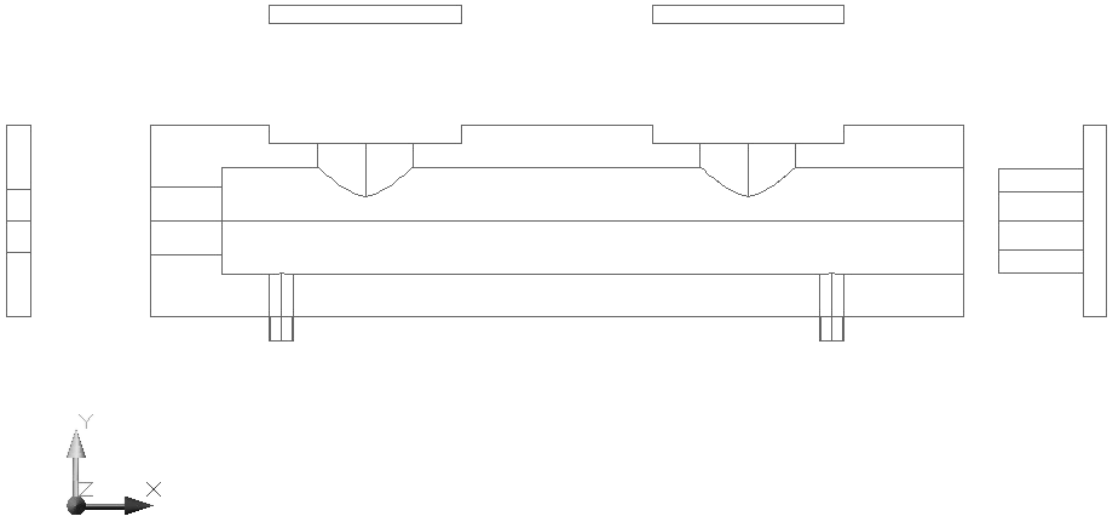


Abbildung A.1: Ansicht des Modell-Reaktors (Längsschnitt).

Anhang zu Abschnitt 4.1.1

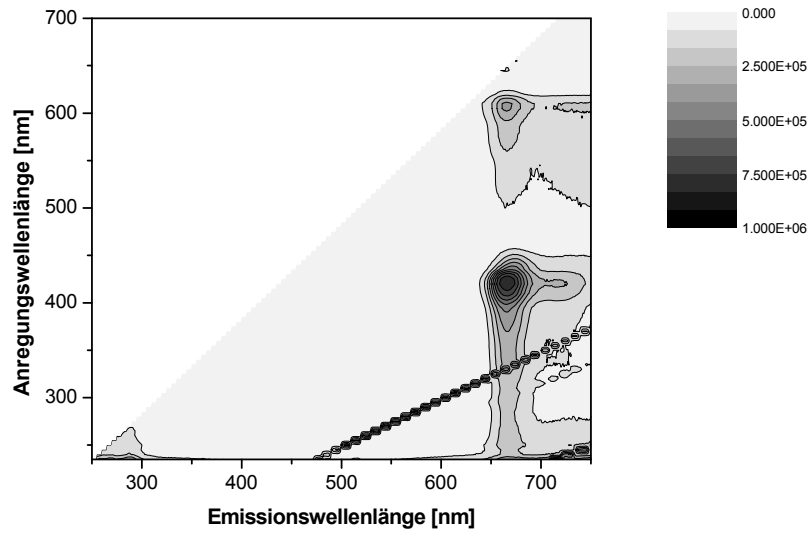
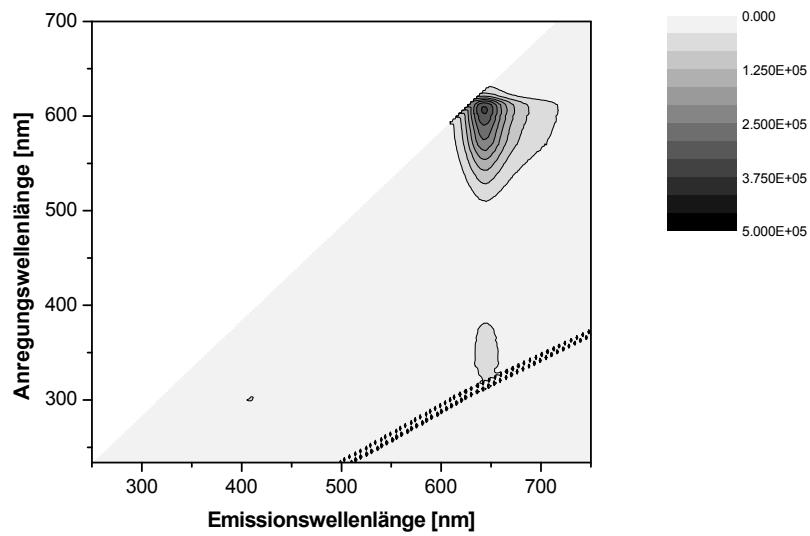
Abbildung A.2: EEM von Chlorophyll *a* in Methanol.

Abbildung A.3: EEM von PC in demineralisiertem Wasser.

Anhang zu Abschnitt 4.2.3.2

Tabelle A.4: Kohlenstoffbilanz während der Fraktionierung der Proben vom Rinderfeldsee.

Probe	TOC in mg L ⁻¹	V in L	Anteil C w/w	m(C) in mg	m_{gesamt}(C) in mg
R_{mix}	13,5	20			270,4
R _{mix} D MF			0,426	261	111,1
R _{mix} P MF	7,4	20			147,0
Σ (↔ R_{mix})					258,1
R _{mix} D UF1 + UF2			0,420	97	40,7
R _{mix} P UF2	5,2	20			104,0
Σ (↔ R_{mix} P MF)					144,7
R_{mix} HH	13,4	20			268,6
R _{mix} HH D MF			0,410	231	94,6
R _{mix} HH P MF	8,2	20			164,2
Σ (↔ R_{mix} HH)					258,8
R _{mix} HH D UF1 + UF2			0,403	181	73,0
R _{mix} HH P UF2	3,9	20			77,2
Σ (↔ R_{mix} P MF)					150,2
R_{mix} UV	15,1	20			302,6
R _{mix} UV D MF			0,395	196	77,4
R _{mix} UV P MF	10,5	20			210,2
Σ (↔ R_{mix} UV)					287,6
R _{mix} UV D UF1 + UF2			0,393	116	45,6
R _{mix} UV P UF2	8,1	20			162,4
Σ (↔ R_{mix} UV P MF)					208,0

Anhang zu Abschnitt 4.4.1*Kalkulation der Scherkräfte in Pumpen*

Exemplarische Daten einer Pumpe zur Förderung von Rohwasser zur Aufbereitungsanlage der Bodensee-Wasserversorgung am Sipplinger Berg:

Nennleistung	$P = 7600 \text{ kW}$
Effektive Leistung	$P_{eff} = 7320 \text{ kW}$
Drehzahl	$f_{rot} = 570 \text{ U min}^{-1}$
Volumenstrom	$V = 2,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Anzahl der Kanäle	$n = 9$
Volumenstrom pro Kanal	$V_K = 0,233 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Abmessungen der Kanäle	$L = 0,75 \text{ m}$
	$B = 0,065 \text{ m}$
	$H = 0,12 \text{ m}$
Mittlere Fließgeschwindigkeit	$u = 29,9 \text{ m s}^{-1}$

$$G = \sqrt{\frac{\Delta p \cdot u}{l \cdot \eta}} \quad (\text{A.1})$$

mit

u	mittlere Fließgeschwindigkeit
Δp	Druckdifferenz
l	Rohrlänge
η	dynamische Viskosität

Die Druckdifferenz und die Reynoldszahl wurden mittels Software (Druckverlust 7.0, Software-Factory) unter der Annahme einer Rohrrauigkeit von 0,1 mm und einer Wassertemperatur von 5 °C zu $\Delta p = 0,82 \text{ bar}$ und $Re = 1656577$ berechnet.

Daraus ergibt sich die Scherrate zu $G \approx 46000 \text{ s}^{-1}$ und die Scherkraft zu $\tau \approx 46 \text{ Pa}$.

Alternativ kann Δp kalkuliert werden gemäß:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \rho_w \cdot \frac{u^2}{2} \quad (\text{A.2})$$

mit

λ	Widerstandsbeiwert
d	Rohrdurchmesser
ρ_w	Dichte des Wassers

Für $Re < 10^5$

$$\lambda = 0,316 \cdot Re^{-0,25} \quad (\text{A.3})$$

Für $Re < 2 \cdot 10^6$

$$\lambda = 0,0054 + 0,3964 \cdot Re^{-0,3} \quad (\text{A.4})$$

Alternativ kann die Kalkulation der Scherraten entsprechend dem Eintrag von Flockungsmitteln mittels Rührwerk vorgenommen werden:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta \cdot V}} \quad (\text{A.5})$$

mit

P	eingetragene Leistung des Rührers
V	Reaktorvolumen

$$G = \sqrt{\frac{7320000 \frac{\text{Nm}}{\text{s}}}{0,00152 \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} \cdot 2,1 \text{m}^3}} = 4,8 \cdot 10^4 \text{s}^{-1} \quad (\text{A.6})$$

Das Volumen entspricht dabei dem Durchfluss durch die Pumpe in 1 s

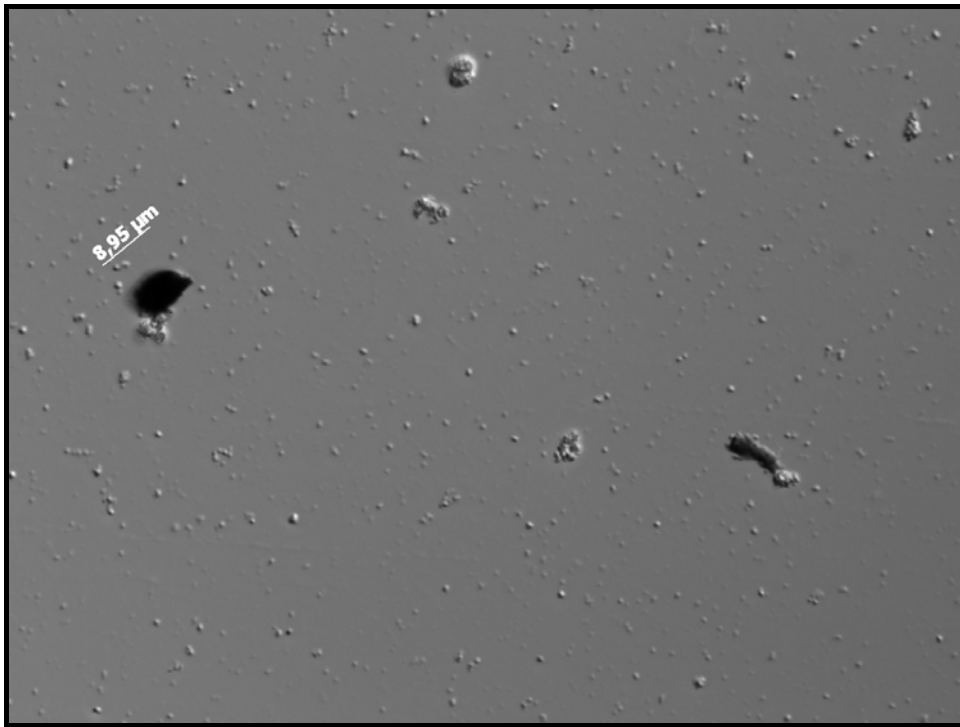
Anhang zu Abschnitt 4.6.2.1*Lichtmikroskopische Aufnahmen der TiO₂/PAK-Konglomerate*

Abbildung A.4: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO₂/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L⁻¹) bei pH = 3.

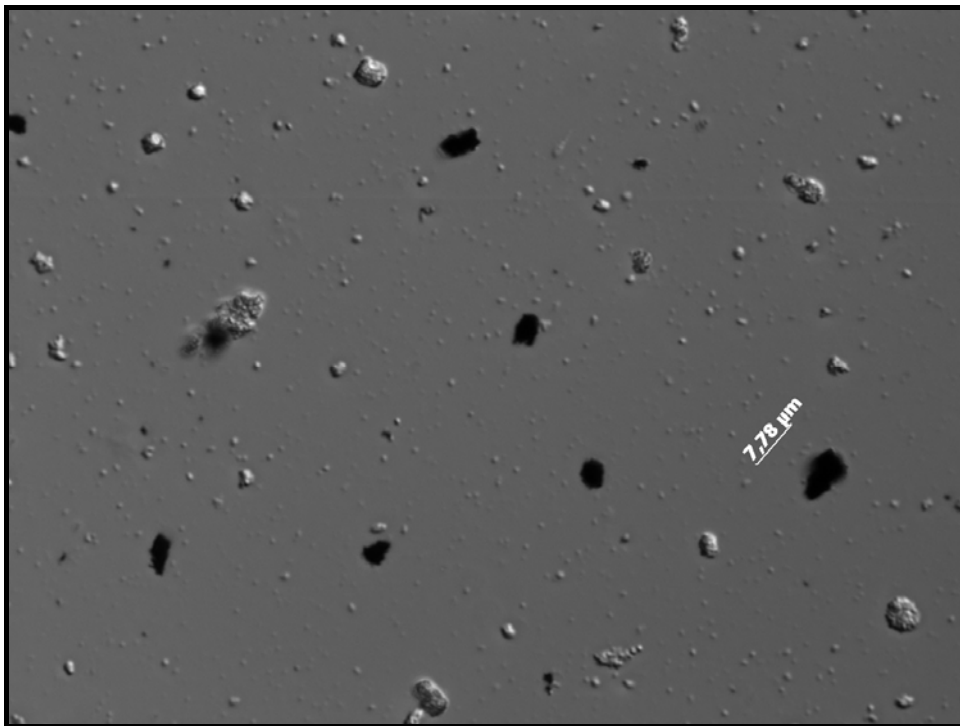


Abbildung A.5: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO₂/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L⁻¹) + Norit SA UF (20 mg L⁻¹) bei pH = 3.

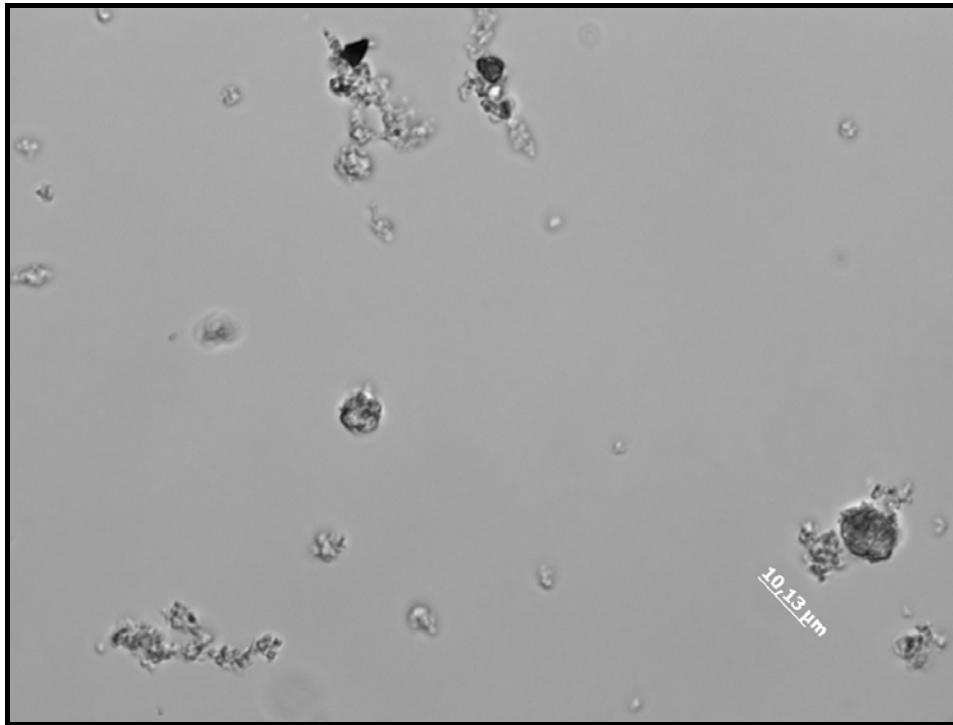


Abbildung A.6: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO₂/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L⁻¹) + Norit CA1 (20 mg L⁻¹) bei pH = 6.

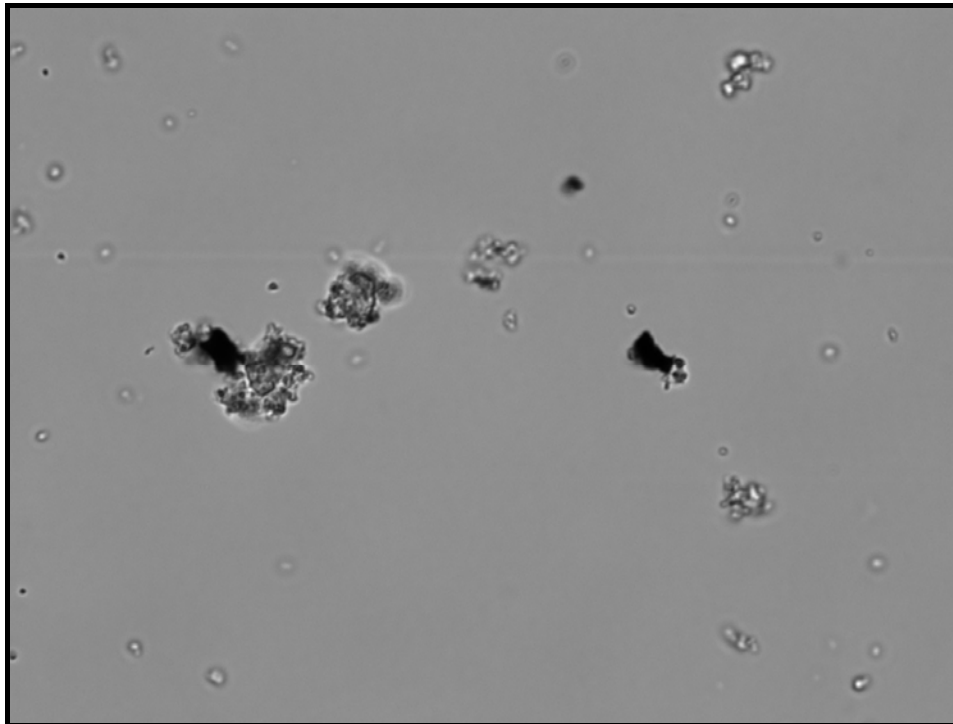


Abbildung A.7: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO₂/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L⁻¹) + Norit SA UF (20 mg L⁻¹) bei pH = 6.

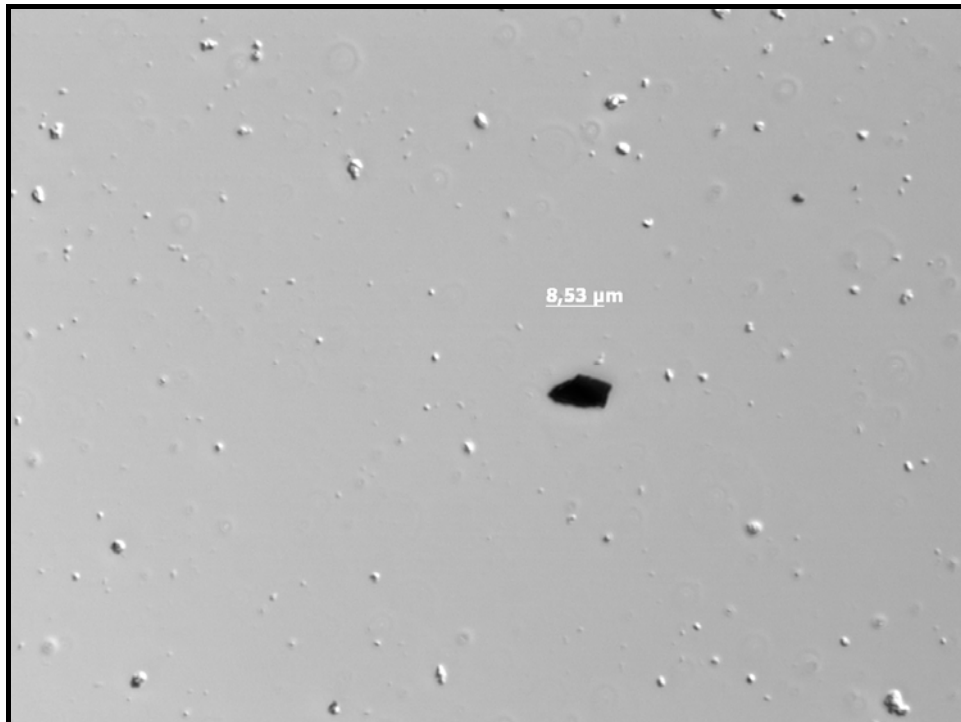


Abbildung A.8: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO_2/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L^{-1}) + Norit CA1 (20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 10$.

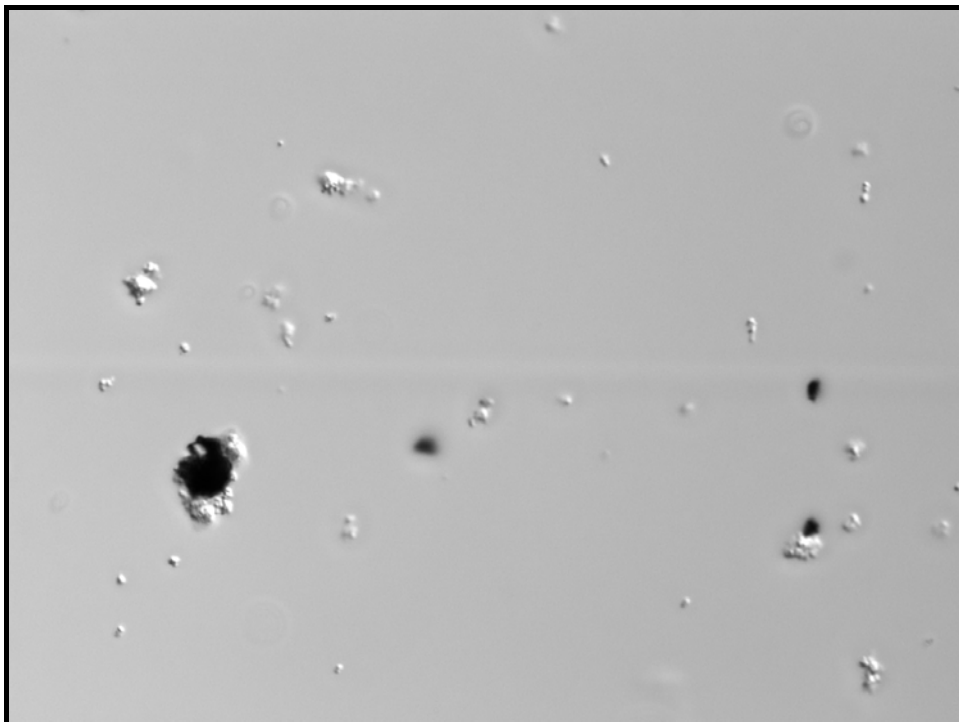


Abbildung A.9: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiO_2/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit P25 (100 mg L^{-1}) + Norit SA UF (20 mg L^{-1}) bei $\text{pH} = 10$.

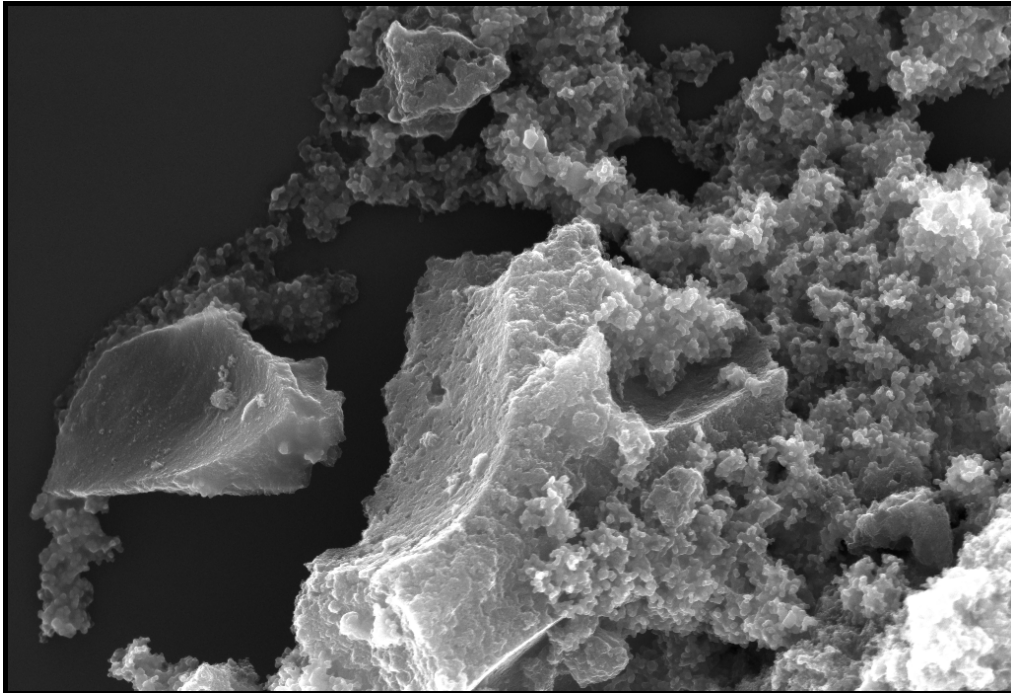
Anhang zu Abschnitt 4.6.2.3*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der TiO₂/PAK-Konglomerate*

Abbildung A.10: REM-Aufnahme von TiO₂/PAK-Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L⁻¹ P25 und 20 mg L⁻¹ SA UF bei pH = 7,5 nach Verdampfung.

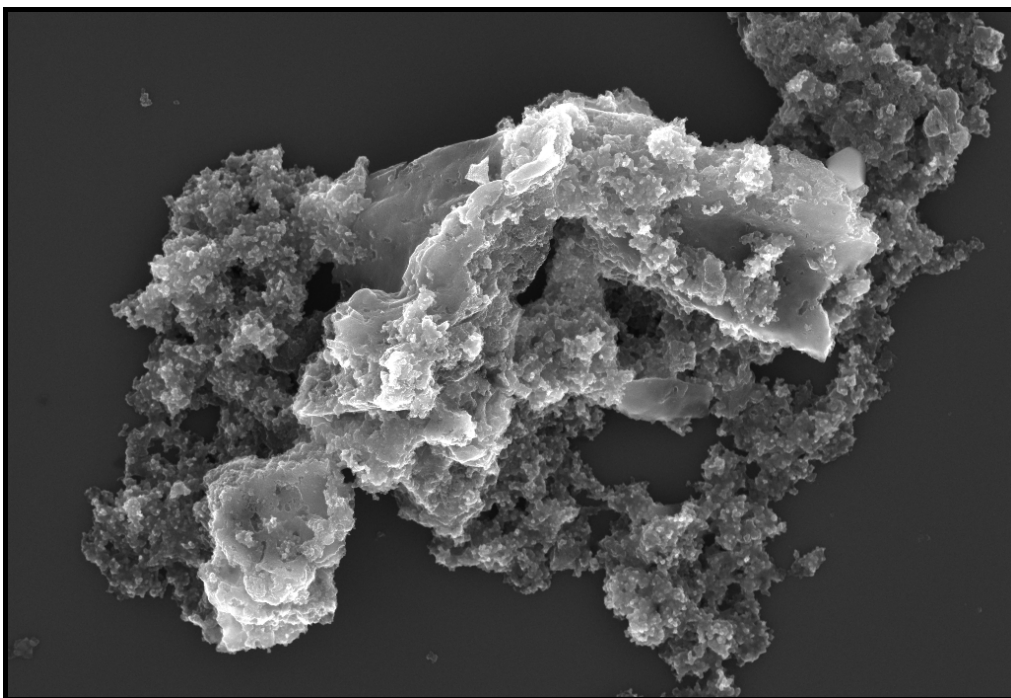


Abbildung A.11: REM-Aufnahme von TiO₂/PAK -Konglomeraten aus einer Suspension mit 100 mg L⁻¹ P25 und 20 mg L⁻¹ SA UF bei pH = 7,5 nach Verdampfung.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Markus Ziegmann
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdaten	19. August 1975 in Aachen

Berufliche Erfahrungen

seit 15.08.2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
01.05.2003 – 31.07.2003	Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
01.03.2001 – 31.05.2001	Praktikum an der Faculta di Ingegneria Universita di Catania, Italien
12.08.1998 – 31.07.2002	Nebenberufliche Tätigkeit im Versand Bosch GmbH, Karlsruhe

Berufliche Qualifikation

seit 15.08.2003	Promotionsstudium am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
-----------------	---

Schulische Ausbildung/Studium

1996 – 2003	Studium im Fachbereich Chemieingenieurwesen Technische Universität Karlsruhe (TH) Abschluss: 02.04.2003 Abschlussnote 1,9
1990 – 1995	Klettgau-Gymnasium, Waldshut-Tiengen Abschluss: 21.06.1995 Abschlussnote. 2,5
1986 – 1990	St.-Anna-Gymnasium, Wuppertal

- Jahnel, J., Ziegmann, M., Frimmel, F.H. (2005) *Wasser*. In: Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G., Oberholz, A. (Hrsg.): Winnacker – Küchler: Chemische Technik – Prozesse und Produkte. 5. Auflage, Band 3: Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte, Kapitel 12, Wiley – VHC, Weinheim, 1041-1097.
- Ziegmann, M., Doll, T., Frimmel, F.H. (2006) Matrix effects on the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid and atrazine in water. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34, 146-154.
- Müller, M., Ziegmann, M., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H. (2006) *Comparison of size exclusion chromatography results and disinfection by-product formation potentials of natural organic matter of different origin*. In: Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G. (Hrsg.): Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006. Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe Heft 45, 1061-1064.
- Ziegmann, M., Abert, M., Müller, M., Frimmel, F.H. (2010) Use of fluorescence fingerprints for the estimation of bloom formation and toxin production of *Microcystis aeruginosa*. *Water Res.* 44, 195-204.
- Ziegmann, M., Frimmel, F.H. (2010) Photocatalytic degradation of clofibric acid, carbamazepine and iomeprol using conglomerated TiO₂ and activated carbon in aqueous suspension. *Water Sci. Technol.* 61.1, 273-281.
- Alkhoury, W., Ziegmann, M., Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., Salameh, E. (2010) Water quality of the King Abdullah Canal/Jordan - impact on eutrophication and water disinfection. *Toxicol. Environ. Chem.* 92 (5), 855-877.
- Ziegmann, M., Saravia, F., Torres, P.A., Frimmel, F.H. (2010) The hybrid process TiO₂/PAC: performance of membrane filtration. *Water Sci. Technol.* 62.5.

Ziegmann, M., F. H. Frimmel, F.H.: Removal of the Cyanobacterium *Planktothrix rubescens* by Membrane Filtration. Poster am Karlsruhe-Nancy Workshop, Mai 2004, Flehingen, Deutschland.

Müller, M., Ziegmann, M., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H. Chen, Y., Aviad, T., Tel-Or, E., Carmel, N., Salameh, E.: The Impact of Eutrophication on Water Quality and Related Measures – Transformations of Organic Matter Formed by Algae in Water Systems. Poster am Israelisch-Deutschen Workshop, Dezember 2005, Jerusalem, Israel.

Müller, M., Ziegmann, M., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H.: Comparison of Size Exclusion Chromatography Results and Disinfection By-Product Formation Potentials of Natural Organic Matter of Different Origin. Poster am 13. Treffen der International Humic Substances Society (IHSS), Juli/August 2006, Karlsruhe, Germany.

Ziegmann, M., Frimmel, F.H.: Removal of Microcystins by Nano- and Ultrafiltration. Poster am Workshop der GdCh, September 2006, Maurach, Deutschland.

Ziegmann, M., Mayer, M., Frimmel, F.H.: Der Hybridprozess TiO₂/AK – Synergistische Effekte. Poster an der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft, Mai 2007, Passau, Deutschland.

Ziegmann, M. Saravia, F., Torres, P., Frimmel, F.H.: The Hybrid Process TiO₂/PAC – Removal Efficiency of Membrane Filtration towards the Suspended Nano-Sized Photocatalyst. Poster an der AOP5, Mai 2009 Berlin, Deutschland.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

- Band 35:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 €.
- Band 36:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 €.
- Band 37:** Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 €.
- Band 38:** Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 15,00 €.
- Band 39:** Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,0 €.
- 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 €.
- Band 41:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 €.
- Band 42:** Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und lopromid, 2004, 158 S., 18,00 €.
- Band 43:** Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 €.
- Band 44:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 €.
- Band 45-I, 45-II:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 €.
- Band 46:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 €.
- Band 47:** Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 €.
- Band 48:** George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 €.
- Band 49:** Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 €.
- Band 50:** Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 €.

Band 51: Luis A. Tercero Espinoza: Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic carbon, 2010, 172 S., 20,00 €.

Band 52: Ulrich-M. Metzger: Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, 2011, 211 S., 20,00 €.

Band 53: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 3. überarbeitete Neuauflage 2011, 139 S., 20,00 €.

Band 54: Markus Ziegmann: Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine, 2011, 191 S., 20,00 €.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-44309

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: gudrun.abbt-braun@kit.edu