

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

**Spektroskopische Untersuchungen am UV-oxidativen
Prozeß
(Verfahrensoptimierung)
sowie Nachweise von Hydroxylradikalen
in Wasser und Boden**

Dipl.-Chem. Mario Seiss

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. P.A. Wilderer

Die Dissertation wurde am 16.01.2002 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.02.2002
angenommen.

Danksagungen

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis August 2001 unter Leitung von Herrn o. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner am Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Nießner danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die Bereitstellung der finanziellen Mittel, sowie für die weitestgehenden Freiheiten zur Behandlung des Themas.

Danken möchte ich weiterhin auch dem Werkstatt-Team G. Dollinger, S. Biesemann sowie dem ehemaligen Mitarbeiter R. Schneider für die prompten Umsetzungen von vielen, z.T. auch nur ungefähren Ideen.

Der Kaffeerunde mit Dr. Michael G. Weller, Anne Zeck und Isabel Schaupt sei für spaß ige Runden bei italienischem Heiß gebräu gedankt. Viele, viele Tassen Espresso am Abend mit „tiefschürfenden Gesprächen“ gehen auf die Rechnung von Michael.

Isabel Fahimi und Frank Keppler (Lehrstuhl für Geochemie der Universität Heidelberg) sei für die Überlassung von Proben sowie für die Kooperation zur Detektion der Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen gedankt.

Donald E. Knuth und Leslie Lamport danke ich *in absentia* für die Entwicklung von T_EX und L^AT_EX als der Gegenwart und Zukunft von Computersatz und Layout.

Allen weiteren nicht namentlich Genannten, die in der einen oder anderen Weise zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, möchte ich ebenfalls danken.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder befinden sich im Druck:

M. Seiss, A. Gahr und R. Niessner: Improved AOX Degradation in UV-Oxidative Waste Water Treatment by Dialysis with Nanofiltration Membrane. *Water Res* 35: 3242–3248, 2001.

F. Keppler, M. Seiss, I. Fahimi, R. Niessner und H.F. Schöler: Formation of Hydroxyl Radicals in an Aqueous System Containing Humic Substances. Eingereicht bei *Environmental, Science & Technologies*.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Zusammensetzung von Sickerwasser	2
2 Photochemische Grundlagen	7
2.1 Photochemische Grundgesetze	7
2.2 Quantenausbeute und Dissoziationsenergien	8
2.3 Photolyse des Wassers	8
2.4 Photochemische Elementarprozesse	10
3 „Advanced Oxidation Processes“	13
3.1 Rechtliche Bestimmungen	13
3.2 Allgemeines	15
3.3 Photochemische Prozesse	20
3.4 UV/H ₂ O ₂ -Behandlung	21
3.5 Reaktionen von Ozon in Wasser	23
3.6 UV/O ₃ -Behandlung	28
3.7 O ₃ /H ₂ O ₂ -Behandlung (PEROXON-Prozeß)	29
3.8 Die FENTON-Reaktion	31
3.9 Photokatalyse (UV/TiO ₂ -Behandlung)	32
3.10 Vergleich der AOPs untereinander	37
3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen	38
3.11.1 Fluorimetrische Methoden	38
3.11.2 UV/VIS-spektroskopische Methoden	39
3.11.3 Radikalnachweis durch ESR-Spektroskopie	42
3.11.3.1 Grundlagen der ESR-Spektroskopie	42

Inhaltsverzeichnis

3.12	Chemikalien und Geräte	46
3.12.1	Reagenzien	46
3.12.2	Gase	46
3.12.3	Lösungsmittel	47
3.12.4	Membranen	47
3.12.5	Geräte	47
3.12.6	Verbrauchsmaterialien	47
3.12.7	Sonstiges	48
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Die Versuchsanlage	49
4.1.1	Das allgemeine Konzept von Dünnschichtreaktoren	52
4.1.2	Technische Einzelheiten der Versuchsanlage	56
4.2	Optimierung des Gesamtprozesses	57
4.2.1	Einfluß der Ozonkonzentration	57
4.2.2	Einfluß des pH-Werts	61
4.2.3	Verbesserung durch Zugabe von H ₂ O ₂	62
4.2.4	Einfluß des Salzgehalts	65
4.2.5	Untersuchungen zur Kombination von Dialyse und UV/O ₃ -Behandlung	69
4.2.6	Änderung der Kühlwassertemperatur	80
4.2.7	„Optical Multiplexing“ – Überwachung des Gesamt- prozesses sowie Bestimmung der relativen Intensität der UV-Lampe	81
4.2.7.1	Das Grundprinzip des „Optical Multiple- xing“	82
4.2.8	Spektroskopische Überwachung des Gesamtprozesses	90
4.3	Die Detektion von Hydroxylradikalen	95
4.3.1	Die 2-Desoxy-D-ribose-Methode	95
4.3.1.1	Das Prinzip der 2-Desoxy-D-ribose-Methode	96
4.3.1.2	Kalibrierung unter Zuhilfenahme von So- nolyse	101
4.3.2	Detektion mit TEMPO-9-AC	102
4.3.3	Detektion mit Coumarin-3-Carbonsäure	103
4.3.4	Detektion mit Terephthalsäure	107
4.4	Ein neuer Hydroxylradikalsensor	109
4.4.1	Überlegungen zur Konstruktion	112

4.4.2	Auswahl des geeigneten Nachweissystems	116
4.4.3	Das Funktionsprinzip des Sensormoduls	118
4.4.4	Optimierung der Fließgeschwindigkeit	121
4.4.5	Die praktische Prüfung des Sensorsystems	123
4.4.6	Referenzmessungen mit 2-Desoxy-D-ribose	125
4.4.7	Einfluß des Abstandes zwischen UV-Lampe und Sensor	126
4.4.8	Ansprechverhalten des Sensors auf Änderungen im radikalbildenden System	129
4.4.9	Abhängigkeit von pH-Wert der Analytlösung	131
4.4.10	Einfluß von Huminsäuren auf das Sensorsignal	136
4.4.11	Langzeitbeständigkeit der Hydroxylradikalfängerlö- sungen	137
4.5	Überwachung der UV-Intensität innerhalb des UV-Reaktors	139
4.6	Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen	140
4.6.1	Die zeitliche Entwicklung der Hydroxylradikalkon- zentration	156
4.6.2	Abhängigkeit der Radikalbildung von der eingesetz- ten Huminsäuremenge	158
4.6.3	Einfluß des Sauerstoffgehalts der Lösung	161
4.6.4	Abhängigkeit vom pH-Wert der Huminsäurelösung	162
4.6.5	Schlußfolgerungen und Erklärungen	164
5	Zusammenfassung und Ausblick	167
	Literaturverzeichnis	171

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1	Photochemische Elementarprozesse.	11
3.1	Einsatzmöglichkeiten der Wasserbehandlungsmethoden in Abhängigkeit vom CSB-Gehalt.	18
3.2	Spektrale Wirkungskurve der Abtötung von Mikroorganismen sowie die Hg-Emissionswellenlänge $\lambda = 253.7$ nm.	20
3.3	Wellenlängenbereiche und zugrunde liegende Photoreaktionen der <i>Advanced Oxidation Processes</i> mit Licht.	21
3.4	UV-Spektrum von Wasserstoffperoxid in Wasser.	23
3.5	Resonanzstrukturen von Ozon.	24
3.6	UV-Spektrum von Ozon in Wasser.	25
3.7	Reaktionen von Ozon in reinem Wasser	26
3.8	Reaktionen von Ozon in Wasser in Anwesenheit einer Substanz	27
3.9	Hydroxylradikalbildung nach PEYTON	30
3.10	Bildung von Hydroxylradikalen an einem TiO_2 -Partikel aus Wasser durch die Einwirkung von UVA-Strahlung oder sichtbarem Licht.	33
3.11	Abbau von <i>Candida albicans</i> auf einer selbstdesinfizierenden Oberfläche.	34
3.12	Reaktion von Hydroxylradikalen mit Salicylsäure unter Bildung von 2,3-DHBA, 2,5-DHBA und Catechol.	41
3.13	Die Niveaus der Elektronenspins in einem Magnetfeld. Die Resonanz tritt auf, wenn die eingestrahlte Frequenz genau dem Energieabstand entspricht.	43
3.14	Die Registrierung der ESR-Spektroskopie liefert die Signale als erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke.	44
3.15	Entstehung von DMPO-OH durch Photolyse, Hydrolyse und Oxidation von DMPO. ²⁹²	45

Abbildungsverzeichnis

4.1	Schema der halbtechnischen Versuchsanlage zur Behandlung von Sicker- bzw. Abwässern mit UV-oxidativen Methoden.	50
4.2	Querschnitt durch den Dünnfilm-UV-Reaktor der UV/O ₃ -Anlage.	51
4.3	Spektrum der Hg-Mitteldrucklampe UVH-s4122 nach Herstellerangaben.	53
4.4	UV-Spektrum des verwendeten Sickerwassers der Deponie München-Nord (Schichtdicke $d = 1$ cm).	54
4.5	Änderung der Transparenz von Sickerwasser während der Behandlung mit UV/O ₃ als Funktion der Zeit.	55
4.6	Ozonkonzentration = $f(\text{O}_3, \text{Gas})$ und Länge der Zuleitung .	59
4.7	Abhängigkeit des Abbaus mit UV/O ₃ von der Länge der Zuleitung	60
4.8	Steigerung der Abbaueffizienz des UV/O ₃ -Verfahrens als Funktion der erhöhten Gasphasen-Ozonkonzentration in Zustrom der Blasensäule.	61
4.9	TOC-Abbaurrate von Sickerwasser im System UV/O ₃ als Funktion des pH-Werts.	63
4.10	Einzelbeispiele für den TOC-Abbau als Funktion des pH-Werts.	64
4.11	Verbesserung der Abbaueffizienz des UV/O ₃ -Prozesses durch Zugabe von H ₂ O ₂	65
4.12	TOC-Abbau von Sickerwasser als Funktion des Chloridgehalts. UV-Intensität = 80 % der Maximalintensität, $c(\text{O}_3) = 100 \text{ g m}^{-3}$	67
4.13	AOX-Neubildung während der UV/O ₃ -Behandlung von Sickerwasser mit unterschiedlichen Chloridgehalten	68
4.14	Prozeßführungen der Membranfiltration.	71
4.15	Aufbau der Dialyseapparatur zur Entsalzung von Sickerwasser mit angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten und -richtungen.	72
4.16	Querschnitt durch das Dialysem modul mit den wichtigsten Molekül- und Ionenbewegungen zwischen Retentat und Permeat.	73
4.17	Abbau der TOC-Konzentration mit UV/O ₃ mit und ohne vorherige Dialyse	76

4.18	Abbau der AOX-Konzentration von Sickerwasser mit UV/O ₃ vor und nach erfolgter Dialyse inkl. pH-Verlauf . . .	77
4.19	AOX-Bildung während der UV/O ₃ -Behandlung in einem NaCl-haltigen phenolischen Modellsystem für unterschiedliche pH-Werte	78
4.20	AOX-Bildung während der UV/O ₃ -Behandlung vor und nach der Dialyse mit anschließender Readdition von Chlorid zum Dialysat und erneuter UV/O ₃ -Behandlung	79
4.21	Einfluß der Kühlwassertemperatur auf die Ozonausbeute für unterschiedliche Ozonzielkonzentrationen (Gas = Sauerstoff, Druck = 1 bar(g), elektrische Dichte = konstant, Kühlwassertemperaturanstieg = 5 °C). . .	80
4.22	Photographie des UV-Reaktors der UV/Ozon-Anlage mit integrierten Transmissionsmeßzellen im Zu- und Ablauf des Reaktors.	83
4.23	Aus Abbauxperimenten ermittelter Zusammenhang zwischen der Extinktion bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($d = 10 \text{ mm}$) und dem zugehörigen TOC-Gehalt [mg L^{-1}] bzw. SAK [m^{-1}] für unterschiedliche TOC-Anfangsgehalte (Fehler TOC-Bestimmung = 1 s ($n = 3$)).	86
4.24	Prinzip des „Optical Multiplexing“ mit zwei Transmissionsmeßzellen am UV-Reaktor der Versuchsanlage.	87
4.25	E(632 nm) bzw. SAK(632 nm) vs. entsprechende Spannung für die Photodiode des Multiplexingsystems	88
4.26	Mit „Optical Multiplexing“ überwachttes Abbauxperiment	90
4.27	Geglättete Extinktionsdifferenzen der Meßzellen 1 und 2 („Leuchtkurven“) während der UV-oxidativen Behandlung einer Testlösung aus Malachitgrün ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$).	91
4.28	Zusammenhang zwischen den Maxima der Leuchtkurven und der zugehörigen UV-Intensität	92
4.29	Reproduzierbarkeitsgenauigkeit der beiden für die Experimente verwendeten Kanäle des Optical Multiplexers. . . .	93
4.30	Reaktion zwischen Thiobarbitursäure und Malondialdehyd	96
4.31	Postulierter Reaktionsmechanismus zwischen Thiobarbitursäure und Hydroxylradikalen unter Bildung von Malondialdehyd.	97

Abbildungsverzeichnis

4.32	VIS-Spektren der Hydroxylradikalnachweise in einem UV/H ₂ O ₂ - und H ₂ O/Sonolysesystem mittels 2-DR-Methode.	98
4.33	Spektren der 2-DR-Methode als Funktion der Sonolysedauer (Entwicklungsdauer = 6 min, Schichtdicke d der VIS-Messungen = 10 mm).	100
4.34	Spaltung eines Wassermoleküls innerhalb einer Kavitationsblase unter Bildung eines Wasserstoffatoms und eines Hydroxylradikals.	103
4.35	Bildung von Hydroxylradikalen im Ultraschallfeld als Funktion der Zeit	104
4.36	Anregungs- bzw. Emissionsspektrum von TEMPO-9-AC nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen.	105
4.37	Messungen der Radikalbildung im System UV/H ₂ O ₂ mit TEMPO-9-AC für unterschiedliche H ₂ O ₂ -Konzentrationen (Bestrahlungsdauer = 3 s, Fehler Fluoreszenzintensität = 1 s (n = 3)).	106
4.38	Reaktion eines Hydroxylradikals mit Coumarin-3-Carbonsäure unter Bildung von 7-Hydroxy-Coumarin-3-Carbonsäure.	106
4.39	Anregungs- und Emissionsspektrum von 7-Hydroxy-coumarin-3-carbonsäure nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen	107
4.40	Signalabhängigkeit der 3-CCA-Methode im System UV/H ₂ O ₂	108
4.41	Reaktion von Terephthalsäure mit Hydroxylradikalen unter Bildung von 2-Hydroxyterephthalat.	110
4.42	Anregungs- und Emissionsspektrum von Terephthalat nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen	110
4.43	Prinzipskizze des Hydroxylradikalsensors nach NAUGHTON <i>et al.</i>	114
4.44	Signal nach NAUGHTON <i>et al.</i> im Vergleich zur direkten H ₂ O ₂ -Diffusion	115
4.45	Vergleich der Fluoreszenzintensität für unterschiedliche Fängermoleküle nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen	117
4.46	Stetiges Anwachsen der Fluoreszenzintensität im Experiment mit TEMPO-9-AC nach Ausschalten der UV-Lampe.	119
4.47	Grundprinzip der Fließinjektionsanalyse.	119

Abbildungsverzeichnis

4.48	Foto der Mischzelle mit angeschlossenen Zu- und Ablauf der Reagenzien.	120
4.49	Prinzipskizze der Mischzelle des Hydroxylradikalsensors.	120
4.50	Detail der Mischzelle: Vergrößerung der Reaktionskammer mit den darin ablaufenden Reaktionen.	121
4.51	Experimenteller Aufbau für die Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration in einem UV-oxidativen-System (hier: UV/H ₂ O ₂).	122
4.52	Bestimmung der optimalen Fließgeschwindigkeit des Reagenzienablaufs des Sensorsystems mit Hilfe einer Fluoresceinlösung	124
4.53	Sensorsignal im UV/H ₂ O ₂ -System für verschiedene H ₂ O ₂ -Konzentrationen	125
4.54	Sensorsignal im UV/H ₂ O ₂ -System für verschiedene H ₂ O ₂ -Konzentrationen im Vergleich zur 2-DR-Methode als Referenzmessung	127
4.55	Versuchsaufbau für die punktuelle Messung der OH-Radikalbildung im UV/H ₂ O ₂ -System mittels 2-DR-Methode.	128
4.56	Beobachtete Hydroxylradikalbildung als Funktion des Abstandes zwischen der UV-Lampe und dem Sensormodul im Vergleich zur relativen UV-Intensität bei $\lambda = 254 \text{ nm}$	129
4.57	Ansprechverhalten des Sensosystems auf Änderungen im System UV/H ₂ O ₂	132
4.58	Reproduzierbarkeitsexperiment mit einem UV/H ₂ O ₂ -System durch wiederholtes Ein- und Ausschalten der UV-Lampe	133
4.59	Zugabe von Mannitol in das System UV/H ₂ O ₂	134
4.60	Messung der Hydroxylradikalbildung im System UV/H ₂ O ₂ bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich 5 - 10 (pro Punkt: n = 3, Fehler = 1 s). Der Nachweis erfolgte durch die Hydroxylierung 3-CCA. Terephthalsäure scheidet für diesen Vergleich aus, da in der Nähe von pH 5 die Löslichkeit stark abnimmt, weiterhin nimmt die Eigenfluoreszenz des Precursors zu, da dieser nicht mehr überwiegend als Terephthalat vorliegt.	135

Abbildungsverzeichnis

4.61	Fluoreszenzspektrum einer Huminsäurelösung ($c = 25 \text{ mg L}^{-1}$) und einer Hydroxyterephthalatlösung für $\lambda_{ex} = 312 \text{ nm}$ (Anregungswellenlänge von Terephthalat). . .	137
4.62	Einfluß des TOC-Gehalts im UV/H ₂ O ₂ -System auf die Bildung von 2-Hydroxyterephthalat	138
4.63	Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der Hydroxylierungsprodukte von Coumarin-3-carbonsäure, TEMPO-9-AC und Terephthalsäure als Funktion der Lagerdauer . . .	140
4.64	Lichtdurchtritt durch eine feuchte Teflonmembran. Die einzelnen Peaks stellen die Emissionslinien der verwendeten Hg-Lampe dar.	141
4.65	Photographie und schematischer Querschnitt des Sensormoduls zur Überwachung der UV-Intensität. Die faseroptische Fluoreszenzanregung und Detektion kann optional erfolgen.	142
4.66	Versuchsaufbau für die Messung der (relativen) UV-Intensität in einem Fließkanal.	143
4.67	Zusammenhang zwischen der relativen UV-Intensität und dem Fluoreszenzsignal des Sensorsystems nach den Abbildungen 4.65 und 4.66; Fehler pro Meßpunkt = 1 s ($n = 3$).	144
4.68	Vorschlag eines Reaktors mit integrierter UV-Intensitätsmessung.	145
4.69	ESR-Experimente nach PACIOLLA <i>et al.</i>	147
4.70	Modellstrukturen von Huminsäuremolekülen.	150
4.71	Experimente nach ZHOU und SORENSON im Vergleich zum Original-2-DR-Assay.	152
4.72	Vergleich des Produkts der 2-DR-Methode einer aquatischen Huminsäurelösung mit einem UV/H ₂ O ₂ -Referenzexperiment	153
4.73	Zeitlicher Verlauf der Produktbildung der 2-DR-Methode für technische Huminsäure (Fluka) bei unterschiedlichen pH-Werten	157
4.74	2-DR-Experimente zum Nachweis von Hydroxylradikalen in einer Huminsäurelösung mit und ohne Zugabe von Mannitol. Versuchsbedingungen: $c(\text{HS}) = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $c(\text{Mannitol}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$	159

4.75	Beispiel der Zunahme der Extinktion der 2-DR-Methode bei $\lambda = 531$ nm für steigende Huminsäurekonzentrationen am Beispiel der technischen Huminsäure von FLUKA (Messungen pro Punkt $n = 3$, Fehler = 1 s, Gleichung der Fitgeraden: $y = 0.00209 \cdot x + 0.00239$, $r = 0.99$).	160
4.76	Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt der verschiedenen Huminsäuresysteme und der Steigung der zugehörigen Fitgeraden nach Abbildung 4.75.	161
4.77	Einfluß des Sauerstoffgehalts der aquatischen Huminsäurelösung auf die Radikalbildung	163
4.78	Normierte Emissionspektren von Huminsäure, Terephthalat und 2-Hydroxyterephthalat (HO-TA), aufgenommen bei der Anregungswellenlänge für Terephthalat $\lambda_{ex} = 313$ nm.	164
4.79	Einfluß des pH-Werts auf die zeitliche Bildung von Hydroxylradikalen in aquatischen Huminsäurelösungen (Fehler pro Meßpunkt = 1 s ($n = 3$)).	165

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1.1	Zusammensetzung und Belastungsbereiche von Deponiesickerwasser.	4
1.2	Zusammensetzung und Belastungsbereiche von Deponiesickerwasser, <i>Fortsetzung der Tabelle von Seite 4.</i>	5
2.1	Dissoziationsenergien relevanter Bindungen.	9
3.1	Grenzwerte nach Anhang 51 der Rahmenabwasserverordnung.	14
3.2	Ausgewählte Beispiele der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Reaktionen mit Ozon bzw. Hydroxylradikalen.	16
3.3	Halbwertszeiten für sauerstoffhaltige Radikale bei $\text{pH} = 3$	16
3.4	Redoxpotentiale verschiedener Moleküle und Radikale im sauren Milieu bei $\text{pH} = 2$	17
3.5	Wichtige technische „ <i>Advanced Oxidation Processes</i> “.	17
3.6	Anwendungsbeispiele für den Abbau von Schadstoffen durch UV-Photolyse ohne zusätzliche Verwendung von Oxidationsmitteln.	19
3.7	Anwendungsbeispiele für die UV/H ₂ O ₂ -Behandlung ausgesuchter Einzelverbindungen.	24
3.8	Abbau von ausgewählten Substanzen durch die UV/O ₃ -Behandlung.	29
3.9	Beispiele für die Anwendung des PEROXON-Prozesses.	31
3.10	Beispiele für die Behandlung mit der FENTON-Reaktion.	32
3.11	Test der Sterilisation von lebenden Bakterien auf photokatalytischen Keramiken nach einstündiger Bestrahlung mit 1000 Lux.	34

Tabellenverzeichnis

3.12	Anwendungsbeispiele für den photokatalytischen Abbau mit TiO_2	37
3.13	Übersicht über die fluorimetrischen Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.	40
3.14	Übersicht über die UV/VIS-spektroskopischen Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.	40
3.15	Übersicht über die chemielumineszente Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.	40
3.16	Reagenzien zum Nachweis von Hydroxylradikalen mittels ESR-Spektroskopie.	45
4.1	Chemische Daten des verwendeten Sickerwassers (Deponie München-Nord). Der TOC- und AOX-Gehalt wurde durch instrumentelle Analyse, die Ionengehalte durch TXRF bestimmt.	55
4.2	Wichtige technische Kenngrößen der UV/Ozon-Anlage WEDECO SWO-70/UV.	58
4.3	Aus Abbildung 4.10 berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für den Abbau von Sickerwasser mit UV/O_3 bei unterschiedlichen pH-Werten.	62
4.4	Ozonabbau im Photoreaktor für unterschiedliche Eingangskonzentrationen und UV-Intensitäten.	84
4.5	Beschaffungskosten sowie Kosten pro Experiment für die untersuchten Hydroxylradikalfänger.	112
4.6	Eisengehalte der untersuchten Bodenproben bzw. der technischen Huminsäure.	151
4.7	Bildungsgeschwindigkeiten der Hydroxylradikale in Huminsäurelösungen ($c = 10 \text{ mg/ } 50 \text{ mL}^{-1}$) für unterschiedliche Eisengehalte sowie als Vergleich ein Experiment mit authentischer Fe^{2+} -Lösung.	159

Abkürzungen:

2-DR	2-Desoxy-D-ribose
AF ⁴	Asymmetrische Fluß -Feld-Fluß -Fraktionierung
AOP	Advanced Oxidation Processes
AOX	An Aktivkohle adsorbierbare Organohalogenverbindungen
COD	Chemical oxygen demand
DHBA	Dihydroxybenzoesäure
DMSO	Dimethylsulfoxid
DEPMPO	5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrrolin-N-oxid
DMPO	5,5'-dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid
ESR	Elektronenspinresonanz
GC-MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
Gy	Energieeinheit Gray [J kg^{-1}]
kDa	Kilo-Dalton
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PBN	N-t-Butyl-phenylnitron
s	Sekunde
s	Standardabweichung
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient [m^{-1}]
SECCA	Succinimidylester der Coumarin-3-carbonsäure
TEMPO-9-AC	4-((9-Acridincarbonyl)amino)- 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
„TEMPO-9-AN“	4-(9-Anthroyloxy)- 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
TOC	Total organic carbon

Tabellenverzeichnis

1 Einleitung

„Das Prinzip aller Dinge ist das Wasser; aus Wasser ist alles, und in Wasser kehrt alles zurück.“ (Thales von Milet, ca. 625 bis ca. 547 v. Chr.)

Seitdem der Mensch mit der Domestizierung von Haustieren begann und sesshaft wurde, hat er mit dem Problem der Müllbeseitigung und auch dem Abwasser zu kämpfen. War dieses Problem anfangs noch durch ressourcenschonende Wirtschaft sowie unter weitestgehender Verwendung von weitgehend rezyklierbar Materialien zu bewerkstelligen, so hat sich durch die Industrialisierung dieses Bild grundlegend gewandelt. Die fortschreitende Technisierung zog neben Einwegprodukten das immer stärker auftretende Problem der Abwässer aus industriellen Produktionsstätten sowie Mülldeponien nach sich. Dabei gilt gerade sauberes Wasser als ein hohes Kulturgut. Durch unreines Wasser können Krankheiten übertragen werden, wie z.B. Cholera-Infektionen.

Da industrielles Abwasser früher oder später in die Umwelt entlassen wird, betrifft dieses Problem auch den Menschen und seine Wasserversorgung direkt. Um die Probleme in den Griff zu bekommen, wurden in den letzten Dekaden verschiedene Möglichkeiten der Wasserreinigung erarbeitet. Zu diesen Methoden gehören z.B. Membranverfahren, bei denen die unerwünschten Stoffen gezielt durch geeignete Filter (Membranen) aus dem Abwasser entfernt werden können. Solche Methoden sind zwar hocheffizient, sie haben aber den Nachteil, daß das Retentat (der Rückstand) hochkonzentriert ist und deshalb meist teuer entsorgt werden muß. Zudem haben Membranen Schwächen im Dauerbetrieb, was wiederum zu einem Anstieg der Kosten führt. Weitere physikalische Methoden sind Fällung, Strippung, Adsorption, Extraktion, Eindampfung, Trocknung oder Flockung. Solche Methoden führen jedoch in der Regel zu einer angereicherten Phase, die entweder deponiert oder einer weiteren, z.B. ther-

1 Einleitung

mischen Behandlung unterzogen werden muß.¹ Hiermit sind zusätzliche Umweltbelastungen verbunden, da die Deposition nur eine Verlagerung des Schadstoffpotentials bedeutet und die Verbrennung hohe Investitions- sowie Betriebskosten erfordert. Zudem kann mit der thermischen Behandlung die Bildung toxischer Nebenprodukte, wie z.B. chlorierter Dibenzodioxine, verbunden sein.

Eine in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewinnende Gruppe der Aufbereitungstechnologien stellen die „Advanced Oxidation Processes“ dar. Hierbei handelt es sich um eine Gruppe von Verfahren, bei denen Schadstoffe nicht mechanisch oder physikalisch entfernt werden, sondern durch die Kombination geeigneter Chemikalien und/oder UV-Licht direkt in der Lösung zerstört werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden solche „Advanced Oxidation Processes“ mit Blick auf ihre Anwendbarkeit und Effizienz untersucht. Als zweiter Schwerpunkt der Arbeit wurde die Entwicklung eines Sensorsystems für die *in-situ*-Detektion (und Messung) intermediär gebildeter Hydroxylradikale vorangetrieben und ein Prototyp entwickelt. Im dritten Teil wird der Nachweis von Hydroxylradikalen in Huminsäuresystemen geführt.

1.1 Zusammensetzung von Sickerwasser

Sickerwasser entsteht bei der Passage von Regenwasser durch einen Deponiekörper durch dessen Auswaschung, bei chemischen Reaktionen innerhalb der Deponie und durch Freisetzung von Restfeuchtigkeit aus abgelagertem Material. Sickerwasser, wie es in Sonder- und Hausmülldeponien auftritt, ist zweifelsohne eines der kompliziertesten Stoffgemische, die bekannt sind. So bestehen die Inhaltsstoffe neben Wasser und Salzen zwar in der Hauptsache aus Huminstoffen, die Begleitsubstanzen können aber sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Konzentration sehr stark variieren, wobei Konzentrationen vom $\mu\text{g L}^{-1}$ - bis hinein in den mg L^{-1} -Bereich möglich sind. Die Zusammensetzung hängt dabei von der Art der Deponie (Haus-, Industrie- oder Sondermülldeponie), dem Alter und der perkolierenden Niederschlagsmenge ab. Dabei sind vor allem Sickerwässer

1.1 Zusammensetzung von Sickerwasser

aus Sondermülldeponien hochgradig mit anorganischen und organischen Substanzen und Ionen belastet (siehe Tabelle 1.1 auf Seite 4 und 5²).

Tabelle 1.1: Zusammensetzung und Belastungsbereiche von Deponiesickerwasser.

Parameter		Haus-, Industrie- und Sonderabfalldeponien			Hausmülldeponien			
		Bereich		Mittelwert	Bereich		Mittelwert	
Wassermenge	[m ³ ha ⁻¹ d ⁻¹]	0.1	-	18636	4340	-	-	-
pH	[-]	5.9	-	12	8	3.5	-	9
Leitfähigkeit	[μS cm ⁻¹]	2110	-	183000	28217	513	-	19000
CSB	[mg(O ₂) L ⁻¹]	50	-	35000	5746	500	-	60000
BSB ₅	[mg(O ₂) L ⁻¹]	41	-	15000	2754	100	-	45000
AOX	[μg L ⁻¹]	44	-	292000	32000	320	-	3350
Chlorid	[mg L ⁻¹]	36	-	126300	13257	100	-	15000
Sulfat	[mg L ⁻¹]	18	-	14968	2458	50	-	3000
Ammonium	[mg L ⁻¹]	5	-	6036	921	20	-	3000
Nitrat	[mg L ⁻¹]	0.1	-	14775	606	0	-	50
Gesamt-N	[mg L ⁻¹]	1	-	3892	461	20	-	4000
Eisen	[mg L ⁻¹]	0.4	-	2700	144	1	-	1000
Kohlenwasserstoffe	[mg L ⁻¹]	0.1	-	424	30	-	-	-
Phenolindex	[mg L ⁻¹]	0.01	-	350	26	-	-	-
Chrom (gesamt)	[mg L ⁻¹]	0.01	-	300	18	0.02	-	15

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

Tabelle 1.2: Zusammensetzung und Belastungsbereiche von Deponiesickerwasser, *Fortsetzung der Tabelle von Seite 4.*

Parameter		Haus-, Industrie- und Sonderabfalldeponien			Hausmülldeponien			
		Bereich		Mittelwert	Bereich		Mittelwert	
Fluorid	[mg L ⁻¹]	0.1	-	50	13	-	-	-
Gesamt-P	[mg L ⁻¹]	0.03	-	52	8	0.01	-	10
Nitrit	[mg L ⁻¹]	0.02	-	131	7	0	-	0.3
Gesamtcyanid	[mg L ⁻¹]	0.01	-	15	1	-	-	-
Cyanid (freisetzbar)	[mg L ⁻¹]	0.001	-	1	0.2	-	-	-
Zink	[µg L ⁻¹]	20	-	27242	2936	100	-	10000
Nickel	[µg L ⁻¹]	14.2	-	30000	2096	20	-	2000
Kupfer	[µg L ⁻¹]	1.3	-	8000	517	10	-	1000
Blei	[µg L ⁻¹]	4.3	-	650	155	20	-	1000
Cadmium	[µg L ⁻¹]	0.2	-	2000	144	1	-	100
Arsen	[µg L ⁻¹]	2	-	240	51	0.1	-	1000
Quecksilber	[µg L ⁻¹]	0.2	-	50	6	1	-	50

1 Einleitung

2 Photochemische Grundlagen

Da es sich bei den UV-oxidativen Behandlungen um photochemische Verfahren handelt, sollen an dieser Stelle die wesentlichen Grundlagen der Photochemie kurz erläutert werden.

2.1 Photochemische Grundgesetze

Damit es überhaupt zu einer Absorption eines Moleküls kommt und es damit entweder spektroskopisch oder für den photochemischen Abbau zugänglich wird, muß es zu einer Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen kommen. Die Grundlagen hierfür werden dabei vom *ersten und zweiten Grundgesetz der Photochemie* beschrieben.

Das erste Gesetz der Photochemie wurde von GROTTIUS und DRAPER aufgestellt und besagt, daß Licht nur dann eine photochemische Reaktion eines Moleküls bewirken kann, wenn es von diesem absorbiert wird. Anders ausgedrückt bedeutet dieses, daß sich das Absorptionsspektrum eines Moleküls und das Emissionsspektrum der Lichtquelle zumindest teilweise überlagern müssen. Je besser diese Überlagerung ist, desto vorteilhafter für die photochemische Behandlung. Ist eine breite Überlagerung nicht möglich, weil z.B. keine passende Lampe zur Verfügung steht, so sollte versucht werden, die zur Verfügung stehenden Anregungswellenlängen so nah wie möglich an das Absorptionsmaximum des Moleküls anzunähern. Das zweite Gesetz der Photochemie wurde von STARK (1908-12) und von EINSTEIN (1912-13) hergeleitet. Sie fanden, daß jedes Molekül, das an einer lichtinduzierten chemischen Reaktion beteiligt ist, genau ein Quant der eintreffenden Strahlung absorbiert. Allerdings schränkten STARK und BODENSTEIN dieses Gesetz auf primäre Prozesse ein, indem sie darauf hinwiesen, daß sekundäre thermische Reaktionen nach dem Primärprozess zu Quantenausbeuten größer 1 führen können. Damit lautet die Formulierung des zweiten Gesetzes der Photochemie: Die Absorption von Licht

2 Photochemische Grundlagen

ist ein Einkanzenprozess, so daß die Summe der Quantenausbeuten der Primärprozesse gleich 1 sein muß.

2.2 Quantenausbeute und Dissoziationsenergien

Eine nützliche Größe zur quantitativen Beschreibung photochemischer Prozesse ist die *Quantenausbeute* Φ . Für einen Prozess j ist sie als die Zahl n_A der Moleküle A definiert, bei denen dieser Prozess abläuft, dividiert durch die Zahl n_Q der absorbierten Lichtquanten:³

$$\Phi_j = \frac{n_A}{n_Q} \quad (2.1)$$

Je größer die Quantenausbeute ist, desto effizienter läuft ein Prozess ab. Ist die Quantenausbeute einer Reaktion größer 1, so ist dieses ein Indiz für Kettenreaktionen, da hier pro absorbiertem Lichtquant mehrere Teilschritte – durch die Reaktion mit weiteren Molekülen – zu einer großen Anzahl an Produktmolekülen führen kann.

In Tabelle 2.1 sind die Dissoziationsenergien relevanter Bindungen, wie sie in natürlichen Systemen vorkommen, aufgelistet. Wie anhand dieser Tabelle deutlich wird, reicht in vielen Fällen die Energie des eingestrahlteten UV-Lichts bereits aus, um Bindungen zu spalten und somit für den Abbau der Substanzen zu sorgen. Dieser Umstand der UV-indizierten Oberflächenbehandlung wird erfolgreich für die Entkeimung von Flüssigkeiten und Oberflächen eingesetzt, wobei es durch die UV-Strahlung zur Inaktivierung der DNA der Keime, Bakterien oder Viren kommt. Für die Entkeimung von Oberflächen wurden in den letzten Jahren auch photokatalytische Methoden entwickelt, die in Kapitel 3.9 kurz behandelt werden.

2.3 Photolyse des Wassers

Nicht nur die Inhaltsstoffe, sondern auch das Wasser als Lösungsmittel selbst sowie darin gelöster Sauerstoff unterliegen photochemischen Pro-

2.3 Photolyse des Wassers

Tabelle 2.1: Dissoziationsenergien relevanter Bindungen.

Bindung	Dissoziationsenergie [kJ Mol ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
P-C	272	438
C-N	305	390
P-Cl	318	375
C-Cl	339	352
S-H	348	343
C-C	348	343
C-O	377	316
C-H	413	289
H-OH	492	242
C=C	594	201
C≡C	778	153

zessen. Dabei kommt es durch die Einwirkung von UV-Strahlung zu einer Spaltung des Wassermoleküls in H- und OH-Radikale.

Ähnlich wie bei den sonnenlichtgetriebenen Prozessen in der Stratosphäre (10 bis 150 km Höhe), kann die von kurzwelliger Lichtquellen emittierte Strahlung molekularen Sauerstoff zu Sauerstoffatomen homolysieren (Gleichung 2.2) und Hydroxylradikale aus Wasser generieren (Gleichung 2.3).



Nach Tabelle 2.1 erfolgt eine homolytische Spaltung des Wassermoleküls, wenn es mit Wellenlängen $< 242 \text{ nm}$ bestrahlt wird. Dabei steigt die Quantenausbeute von 0 (242 nm) über 0.33 (185 nm), 0.42 (172 nm) und 0.72 (147 nm) bis auf 1.03 (123 nm) an.^{4,5} Bei der Wellenlänge von 185 nm beträgt der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 1.8 \text{ cm}^{-1}$.^{6,7} Diese Wellenlänge von $\lambda = 185 \text{ nm}$ einer Hg-Niederdrucklampe führt damit beispielsweise zu einer Ausbeute von ca. 25 % Hydroxylradikalen aus Wasser.⁴ Neuere Arbeiten haben zu der Entwicklung von Strahlern geführt, deren Emission im Vakuum-UV-Bereich liegt. So konnte diese Technologie z.B. für die Photomineralisierung von Chlorkohlenwasserstoffen durch Dop-

2 Photochemische Grundlagen

pelbestrahlung mit einem Xe₂- bzw. KrCl-Excimerstrahler ($\lambda_1 = 172$ nm bzw. $\lambda_2 = 222$ nm) in Durchflußreaktoren erfolgreich eingesetzt.⁸ Dabei diente die längere Wellenlänge zur photolytischen Spaltung von Wasserstoffperoxid, das sich während der Wasserphotolyse durch Rekombination von zwei Hydroxylradikalen gebildet wurde. Ferner finden sich für die Wasseraufbereitung auch gepulste Xe-Strahler mit großen Strahlungsleistungen im kurzwelligen UV-Bereich Anwendung.⁹ Eine weitere sehr bemerkenswerte Entwicklung stellen auch die sog. WEKHOF-Blitzlampen dar. Diese emittieren im Gegensatz zu den Linienstrahlern im Bereich von 175 nm bis 380 nm ein Quasikontinuum mit einem Maximum bei 225 nm.¹⁰ Damit können verfahrenstechnisch vorteilhaft simultan mehrere Reaktionen mit unterschiedlichen Wellenlängenoptima ausgelöst werden (z.B. Photolyse, Bildung von Hydroxylradikalen, photochemisch induzierte Reaktionen, ...).

2.4 Photochemische Elementarprozesse

In der Photochemie sind Prozesse typisch, bei denen angeregte Moleküle M* beteiligt sind. Dabei wird durch Absorption eines Lichtquants in einem Primärschritt ein Molekül M in einen angeregten Zustand M* angehoben. Diese Moleküle streben danach, wieder in ihren energetisch niedrigeren Grundzustand überzugehen. Sie können hierfür prinzipiell auf verschiedenen Wegen abreagieren (Abbildung 2.1¹¹). Dazu zählen die Emission (Strahlungsübergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen), die strahlungslose Desaktivierung (durch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen) sowie die Photolyse (Spaltung des Moleküls). Die Isomerisierung führt zu umgelagerten Produkten, der Energieübertrag auf andere Moleküle (Photoreaktion) führt zu deren Sensibilisierung. Von diesen Möglichkeiten der Abreaktion ist die Photolyse für den Abbau mit den Methoden der UV-Oxidation die wichtigste. Dadurch werden Moleküle irreversibel zerstört, was das hauptsächliche Ziel dieser Methoden ist. Bei diesen Photolysereaktionen muß den Molekülbindungen eine bestimmte Mindestenergie, wie in Tabelle 2.1 zusammengestellt, zugeführt werden. Wird diese Energie nicht erreicht, so findet die Dissoziation nicht statt. Aus diesen Grund sind für Photolysereaktionen UV-Strahlungsquellen mit Emissionswellenlängen < 240 nm gut, mit Wellenlängen < 200 nm

2.4 Photochemische Elementarprozesse

noch besser geeignet, da somit nahezu alle Bindungen, die von Interesse sind, auch spaltbar sind.

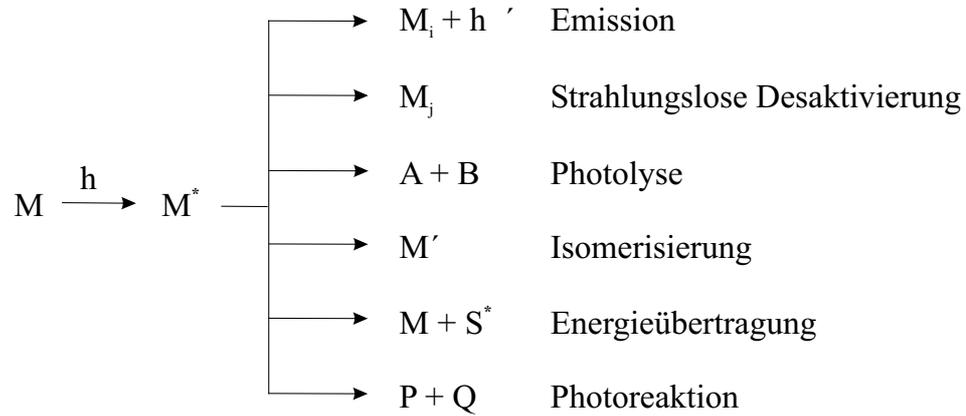


Abbildung 2.1: Photochemische Elementarprozesse.

2 Photochemische Grundlagen

3 „Advanced Oxidation Processes“

3.1 Rechtliche Bestimmungen

Als Abwasser mit nach §7a des Wasserhaushaltsgesetzes definitionsgemäß „gefährlichen Inhaltsstoffen“ muß Deponiesickerwasser vor Verdünnung mit anderen Abwässern *nach dem Stand der Technik* behandelt werden. Nach Anhang 51 der Rahmenabwasserverordnung des Jahres 1999 müssen Sickerwässer vor der Einleitung die Richtlinien einhalten, die in Tabelle 3.1 angegeben sind.¹²

Es sei darauf hingewiesen, daß der Anhang 51 sich in Überarbeitung befindet. Als wichtige Neuerung betreffend der Grenzwerte sind u.a. zu erwarten:

- Senkung des N-NH₄-Grenzwerts auf 20 mg L⁻¹,
- Neuaufnahme des Summenparameters TOC mit einem Grenzwert von 70 mg L⁻¹.

Da Sickerwasser und alle anderen Arten von Abwässern zumeist sehr komplexe Gemische darstellen, zieht man aus praktischen Gründen anstelle einzelner Verbindungen ein Maß für die Gesamtbelastung heran. Solch ein Maß ist der Summenparameter *Chemischer Sauerstoffbedarf*, CSB (im englischen als COD bezeichnet). Er ist in der DIN-Norm 38409 Teil 41¹³ festgelegt und wird über die Reduktion von Cr⁶⁺ zu Cr³⁺ bestimmt. Er ist somit ein Parameter für die Oxidierbarkeit einer Lösung oder einer Substanz. Ein alternativer Summenparameter ist der *Gesamtkohlenstoffgehalt* TOC. Er wird nach DIN 38408 Teil 3¹⁴ durch die Verbrennung der Substanzen (auch wäßrige Lösungen) mit Sauerstoff und der Bestimmung des daraus entstehenden CO₂ bestimmt. Nach Erfahrungswerten beträgt in einer Vielzahl von Sickerwässern das Verhältnis CSB/TOC ca. 3, so daß der CSB- oft durch den TOC-Wert ersetzt werden kann. Dieser Ersatz

3 „Advanced Oxidation Processes“

Tabelle 3.1: Grenzwerte nach Anhang 51 der Rahmenabwasserverordnung.

Analyt	Grenzwert [mg L ⁻¹]
CSB	200
BSB ₅	20
AOX	0.5
NH ₄	50
GF (Fischgiftigkeit)	2
Hg	0.05
Cd	0.1
Cr	0.5
Ni	0.5
Pb	0.5
Cr	0.5
Zn	2.0

gilt ebenso für die Grenzwerte (siehe oben). Das hat insofern vorteilhafte praktische Gründe, da eine TOC-Bestimmung ca. 10 min benötigt, eine CSB-Bestimmung dagegen 2 h. Desweiteren läuft die TOC-Bestimmung automatisiert ab. Für die CSB-Bestimmung gibt es mittlerweile auch automatisierte Meßanordnungen, die in einem vertretbaren zeitlichen Rahmen der DIN-Messung vergleichbare Meßergebnisse liefern, z.B.¹⁵ Ein derartiges Gerät stand allerdings nicht zur Verfügung. Der Gruppenparameter AOX (engl. *adsorbable organohalogenic compounds*, Bestimmung nach DIN 38409 H14¹⁶) gibt im Gegensatz zu den beiden Parametern CSB und TOC keine organische Gesamtbelastung an, sondern er gibt nur die Konzentration der speziellen Gruppe der *an Aktivkohle adsorbierbaren Organohalogenverbindungen* an. Bei der Analyse werden aufgrund der elektrochemischen Nachweismethode hauptsächlich Chloride und Bromide nachgewiesen, Iodide nur unzureichend und Fluoride überhaupt nicht. Bei der Analyse von Deponiesickerwasser ist dieses aber vernachlässigbar, da Organofluor- und Organobromverbindungen nur in Spuren auftreten, und damit das Meßergebnis innerhalb der Fehlergrenzen der Methode nicht beeinflusst wird.

3.2 Allgemeines

In der Abwasserbehandlung wurden innerhalb der letzten Jahrzehnte verschiedene Methoden entwickelt, um giftige, übelriechende und farbige Abwässer so zu behandeln, daß am Ende ein Produkt steht, welches entweder direkt wieder verwertet werden kann (z.B. als Brauchwasser), oder zumindest kein wesentlich erhöhtes Gefahrenpotential für die Umwelt und den Menschen darstellt. Zu den Methoden gehören u.a. Membranverfahren, Verbrennungsverfahren und auch die „*Advanced Oxidation Processes*“ (kurz: AOP). Diesen Methoden ist gemein, daß sie entweder durch die kombinierte Anwendung von UV-Licht (Lampen oder Laser) und geeigneter Oxidationsmittel oder durch die geeignete Kombination von Verbindungen ohne Licht hochreaktive Hydroxylradikale erzeugen. Diese Radikalspezies hat gegenüber den konventionellen Oxidationsmitteln den Vorteil, daß sie aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials von $E^0 = + 2.8 \text{ V}$ nahezu alle in einem Abwasser (oder allgemeiner: in einer Lösung) vorkommenden Substanzen (organisch und anorganisch) oxidieren können, wobei im Idealfall nur CO_2 und H_2O als Produkte entstehen. Die Reaktionen von Hydroxylradikalen sind allgemein durch eine sehr geringe Selektivität gekennzeichnet, was für den Abbau der Gesamtheit aller Moleküle vorteilhaft ist. Weiter ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit Molekülen im Vergleich zu molekularem Ozon um mehrere Zehnerpotenzen höher. In Tabelle 3.2 sind für einige Substanzen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hydroxylradikalen denen mit Ozon gegenübergestellt.¹⁷ Das Hydroxylradikal gehört in die Gruppe der sauerstoffhaltigen Radikale (ein besserer Begriff existiert im englischen mit „*oxygen-centered radicals*“), von denen in Lösung (also auch bei den AOPs) verschiedene Spezies auftreten können. Dabei ist ein wichtiges Maß für ihre Reaktivität die Halbwertszeit der Lebensdauer der Radikale. Je kürzer diese ist, desto reaktiver ist ein Radikal. Wie der Vergleich mit weiteren Sauerstoffradikalen zeigt, ist das Hydroxylradikal dabei das mit Abstand reaktivste (Tabelle 3.3¹⁸). Auch im direkten Vergleich mit anderen Oxidationsmitteln wie Ozon und Wasserstoffperoxid besitzt das Hydroxylradikal ein wesentlich höheres Redoxpotential (Tabelle 3.4¹⁹). Es wird in seinem Redoxpotential nur noch vom Redoxpaar F_2/F^- übertroffen.

Die „*Advanced Oxidation Processes*“ wurden in den letzten Jahren weiterentwickelt, so daß für die technische Anwendung heute verschiedene

3 „Advanced Oxidation Processes“

Tabelle 3.2: Ausgewählte Beispiele der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Reaktionen mit Ozon bzw. Hydroxylradikalen.

Verbindung	k [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	
	O_3	$\cdot\text{OH}$
Benzol	2	$7.8 \cdot 10^9$
Toluol	14	$7.8 \cdot 10^9$
Chlorbenzol	0.75	$4 \cdot 10^9$
Trichlorethylen	17	$4 \cdot 10^9$
Tetrachlorethylen	0.1	$1.7 \cdot 10^9$
n-Butanol	0.6	$4.6 \cdot 10^9$
t-Butanol	0.3	$0.4 \cdot 10^9$

Tabelle 3.3: Halbwertszeiten für sauerstoffhaltige Radikale bei $\text{pH} = 3$.

Radikalspezies	Halbwertszeit [s]
Hydroxylradikal ($\text{HO}\cdot$)	10^{-9}
Alkoxyradikal ($\text{RO}\cdot$)	10^{-6}
Nitroxiradikal ($\text{NO}\cdot$)	1-10
Peroxyradikal ($\text{ROO}\cdot$)	7
Singulett-Sauerstoff (O_2)	10

Methoden zur Verfügung stehen (Tabelle 3.5). Im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungstechnologien erreichen sie einen immer größeren Stellenwert, zumal sie außerordentlich vielseitig bei der Aufbereitung von Trink-, Grund- und Oberflächenwasser einsetzbar sind.²⁰⁻²³ Darüber hinaus erstreckt sich das Anwendungsgebiet von der Behandlung kommunaler Abwässer über industrielles, toxisches Abwasser, z.B. aus der Zellstoff- bzw. der Papierindustrie, bis hin zu den besonders problematischen Wässern wie Deponiesickerwasser.^{24,25} Bei einer möglichen Anwendung der AOPs in der Abwasserbehandlung muß immer bedacht werden, daß hierbei teure Reaktanten wie Wasserstoffperoxid und/oder Ozon zum Einsatz kommen. Das Ozon muß immer an der Stelle, an der es angewendet werden soll, hergestellt werden. Eine Lagerung ist, im Ge-

3.2 Allgemeines

Tabelle 3.4: Redoxpotentiale verschiedener Moleküle und Radikale im sauren Milieu bei $\text{pH} = 2$.

Verbindung	Redoxpotential [V]
Fluor	+ 3.06
Hydroxylradikal	+ 2.80
Atomarer Sauerstoff	+ 2.42
Ozon	+ 2.08
H_2O_2	+ 1.78
Hydroperoxyradikal	+ 1.70
Hypochlorige Säure	+ 1.49
Chlor	+ 1.36
Chlordioxid	+ 1.27
Molekularer Sauerstoff	+ 1.23

gensatz zu Wasserstoffperoxid, nicht möglich. Ozon wird heute überwiegend durch stille elektrische Entladung in einem SIEMENSschen Ozonisator aus Sauerstoff hergestellt. Da in den letzten Jahren die Wirkungsgrade solcher Ozongeneratoren immer weiter verbessert werden konnten (bis zu einer Ozonausbeute von 18 Vol.-%), sinken die Anwendungskosten. Zudem ist durch die fortschreitende Solartechnik eine kostengünstige Alternative zur Stromerzeugung ermöglicht worden.²⁶ Gerade für Gegenden mit vielen Sonnentagen eröffnet sich damit die Ozonproduktion als interessante Alternative und Konkurrenz zu anderen Verfahren. Als

Tabelle 3.5: Wichtige technische „*Advanced Oxidation Processes*“.

UV/ O_3	UVOX-Verfahren
UV/ H_2O_2	UVPerox-Verfahren
UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	kombiniertes UVOX-Verfahren
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Peroxon-Prozeß
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	FENTON-Reaktion
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	FENTON-ähnliche Reaktion
$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photo-unterstützte FENTON-Reaktion

3 „Advanced Oxidation Processes“

UV-Strahlungsquellen kommen hauptsächlich Hg-Niederdruck- und Hg-Hochdruckstrahler zum Einsatz. Allerdings beschränken sich die Anwendungsbereiche der Niederdruckstrahler aufgrund der alleinigen Emission der Wellenlänge $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ auf den Bereich der Wasserdesinfektion, sei es für Trink-, Brauch- oder Prozeßwasser. Hg-Mitteldruckstrahler besitzen hierzu im Vergleich eine etwa 100-fach höhere Bestrahlungsintensität. Außerdem erstreckt sich die Emission im UV-Bereich von 190 bis ca. 350 nm, so daß der Bindungsbruch in den Molekülen zum Schadstoffabbau auch durch reine Photolyse möglich ist (siehe Tabelle 2.1). Einige Beispiele für die UV-Photolyse sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt. Der Anwendungsbereich von AOPs ist aus grundlegenden sowie wirtschaftlichen Überlegungen auf CSB-Konzentrationen kleiner 5 g L^{-1} beschränkt. Für größere CSB- bzw. TOC-Konzentrationen sind Verbrennungs- und Sedimentationstechniken geeigneter (Abbildung 3.1⁴⁵).

Die alleinige Anwendung von UV-Strahlung ohne Oxidationsmittel wird z.B. in der Entkeimung und zur Abtötung von Bakterien eingesetzt (aus aktuellem Anlaß: auch die Übertragungen bakterieller Infektionen z.B. durch die Verschleppung auf fremden Trägermaterialien, wie z.B. Post-

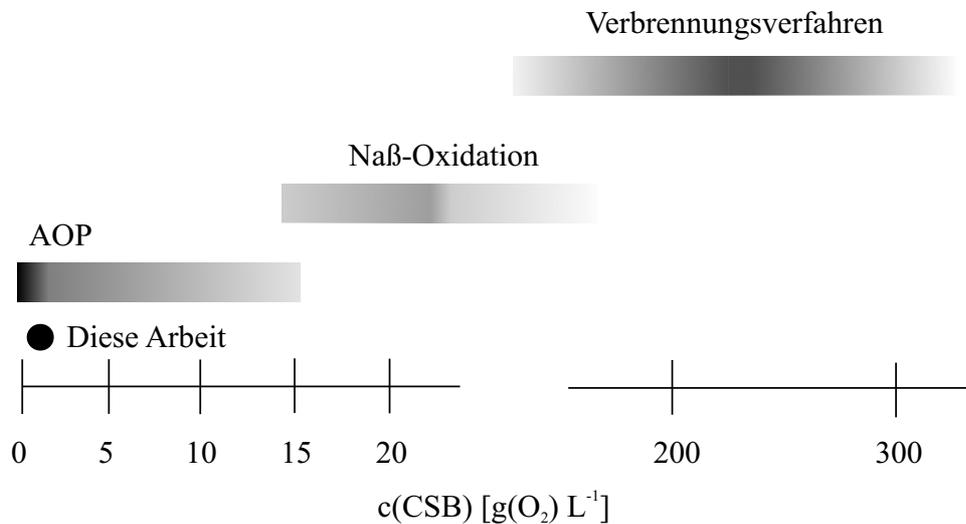


Abbildung 3.1: Einsatzmöglichkeiten der Wasserbehandlungsmethoden in Abhängigkeit vom CSB-Gehalt.

Tabelle 3.6: Anwendungsbeispiele für den Abbau von Schadstoffen durch UV-Photolyse ohne zusätzliche Verwendung von Oxidationsmitteln.

Substanzen bzw Substanzklassen	Literatur
Dioxine, Chlorierte Dibenzofurane	27, 28
Triazin-Herbizide	29–35
Carbamate	36
Chlororganische Pestizide	37
Phosphorsäureester	38
Organophosphate	39
Zinnorganische Verbindungen	40
PAHs	41–43
Alkohole und Phenole	44

pakete, lassen sich durch die Bestrahlung mit UV-Licht unterbinden). Dabei wird der günstige Umstand ausgenutzt, daß die DNA von Bakterien oder Viren ihr spektrales Absorptionsmaximum in unmittelbarer Nähe der Hauptemissionslinie von Quecksilber ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) haben (Abbildung 3.2⁴⁶). Damit ist eine sehr gute Wechselwirkung der UV-Strahlung mit den Molekülen und als Folge die Zerstörung derselbigen verbunden. Die alleinige Anwendung von UV-Systemen ohne Zusätze besitzen gegenüber chemischen Systemen entscheidende Vorteile:

- Einfache Anwendung,
- Zuverlässige Entkeimung,
- Keine Veränderung von anorganischen Wasserinhaltsstoffen (z.B. Ionen),
- Kaum Bildung von Nebenprodukten und Rückständen,
- Keine Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers,
- Keine Aufkonzentration von Viren, Bakterien und Parasiten,
- Keine Bildung von korrosiven Stoffen,
- Keine Gefährdung durch Chemikalien.

3 „Advanced Oxidation Processes“

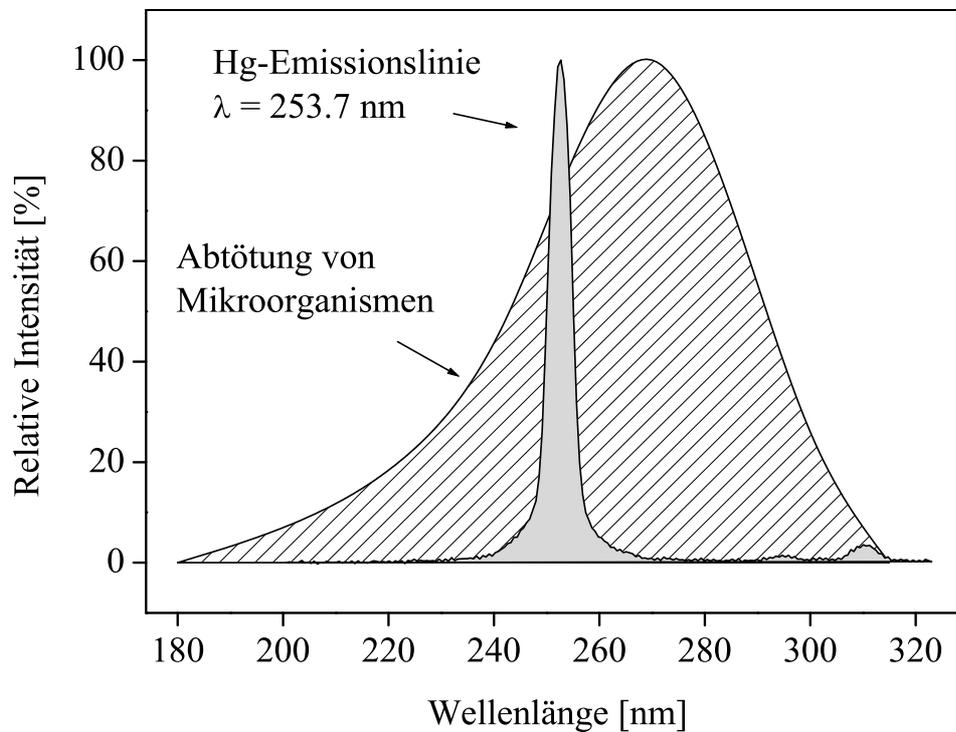


Abbildung 3.2: Spektrale Wirkungskurve der Abtötung von Mikroorganismen sowie die Hg-Emissionswellenlänge $\lambda = 253.7 \text{ nm}$.

Ihre Anwendungsbereiche sind auf relativ niedrig belastete Wässer beschränkt. Für hochkontaminierte Systeme wäre die Behandlungsdauer zum einen unverhältnismäßig lang und zum anderen sind mit reiner UV-Strahlung nur zwar der Großteil der Viren und Bakterien entfernbar, aber dagegen nur wenige organische Verunreinigungen.

3.3 Photochemische Prozesse

In Abbildung 3.3⁸ sind die grundlegenden photochemischen Reaktionen und die erforderlichen Wellenlängenbereiche der verschiedenen Photomineralisierungsmethoden dargestellt. Was die Effizienz der Methoden anbelangt, so ist bei dem derzeitigen Entwicklungsstand die Effizienz der

3.4 UV/H₂O₂-Behandlung

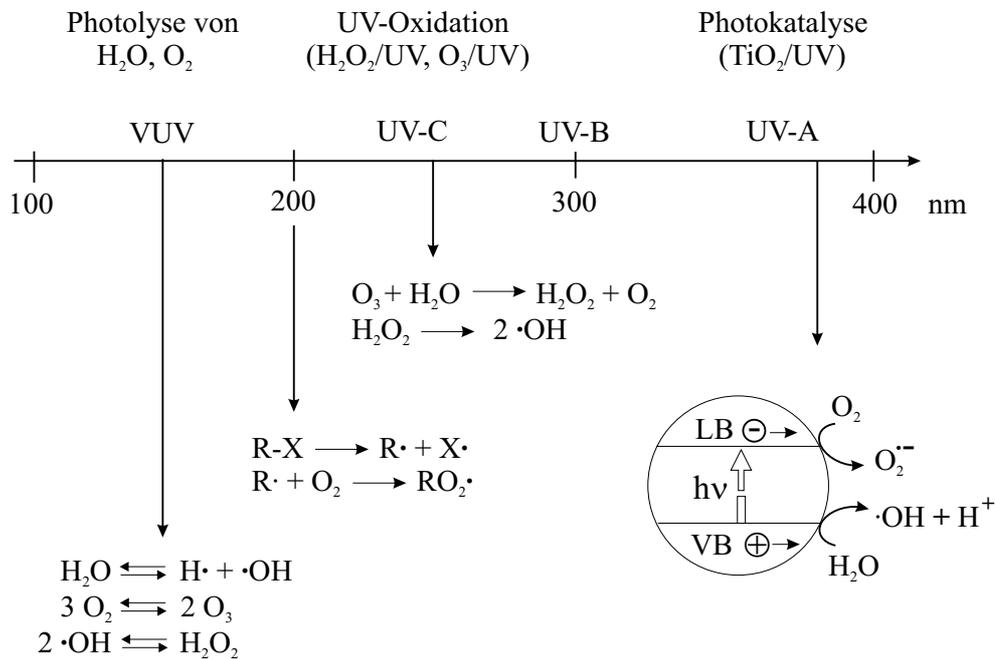


Abbildung 3.3: Wellenlängenbereiche und zugrunde liegende Photoreaktionen der *Advanced Oxidation Processes* mit Licht.

Photokatalyse im Vergleich zu UV/Ozon und UV/H₂O₂ aber zu gering, um mit den anderen Methoden konkurrieren zu können.⁴⁷ Trotzdem hat sie ihren Weg in die industrielle Produktion gefunden. Die anwendungstechnischen Vorteile der Photokatalyse werden in Kapitel 3.9 genauer diskutiert.

In den folgenden Kapiteln werden wichtige AOPs (UV/H₂O₂, UV/O₃ und O₃/H₂O₂, FENTON-Reaktion und die Photokatalyse mit TiO₂) detaillierter beschrieben.

3.4 UV/H₂O₂-Behandlung

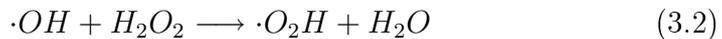
Eine technisch sehr einfache Art eines AOPs ist die Kombination von UV-Licht und Wasserstoffperoxid. Sie ist technisch deshalb besonders einfach, da Wasserstoffperoxid nicht aufwendig vor Ort hergestellt werden

3 „Advanced Oxidation Processes“

muß und auch ohne besondere Sicherheitsmaßnahmen gehandhabt werden kann. Die wichtigste Reaktion dabei ist die direkte homolytische Spaltung eines H_2O_2 -Moleküls in zwei OH-Radikale (Gleichung 3.1).



Die Quantenausbeute dieser Bildungsreaktion von OH-Radikalen aus H_2O_2 durch Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ beträgt $\Phi = 2$. Aus photochemischer Sicht ist sie damit eine hocheffiziente Reaktion. Das UV/ H_2O_2 -Verfahren ist in seiner wirtschaftlichen Gesamtheit zwar günstig (nur UV-Licht und H_2O_2 (Technische Gebinde: 1 L, $c = 35 \%$, $\approx 2\text{€}$) ist dafür nötig), es ist aber durch den geringen Extinktionskoeffizienten ε von H_2O_2 bei 254 nm (Abbildung 3.4: $\varepsilon_{254} = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nur für solche Anwendungen geeignet, bei denen die Lösung selbst keinen hohen Extinktionskoeffizienten in diesem Bereich besitzt. Die Folge des niedrigen Extinktionskoeffizienten ist eine relativ hohe Menge an H_2O_2 , die man benötigt, um die inneren Filtereffekte der Lösung in diesem Spektralbereich zu umgehen. Durch die steigenden H_2O_2 -Konzentrationen nehmen die Abbauraten der Verunreinigungen zu, bis sie nach einer bestimmten Konzentration, die von den Versuchsbedingungen abhängt, wieder abnehmen. Der Grund hierfür liegt in der Abfangreaktion der OH-Radikale durch H_2O_2 (Gleichung 3.2).⁴⁸



Das gebildete $\cdot O_2H$ -Radikal ist in seiner Reaktivität vergleichbar zum Hydroxylradikal, allerdings ist sein Oxidationspotential wesentlich geringer ($E^0 = +1.70 \text{ V}$ vs. $+2.8 \text{ V}$), wodurch auch die Abbaueffizienz des AOPs stark nachläßt.

Durch die Veränderung des pH-Werts wird der Behandlungserfolg ebenfalls beeinflusst. So bewirkt eine Erhöhung des pH-Werts eine vermehrte Dissoziation von H_2O_2 zu HO_2^- , dessen Extinktionskoeffizient wesentlich höher ist ($\varepsilon_{240} = 240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Damit erklärt sich auch die erhöhte Effizienz bei höheren pH-Werten. Aus Gleichung 3.1 folgt auch die Abhängigkeit des Verfahrens von der eingestrahlt UV-Intensität. Die zusätzliche Anwesenheit von Huminstoffen in der Lösung, wie es bei Sickerwässern der Fall ist, senkt die Effizienz weiter ab, da diese Substanzen

3.5 Reaktionen von Ozon in Wasser

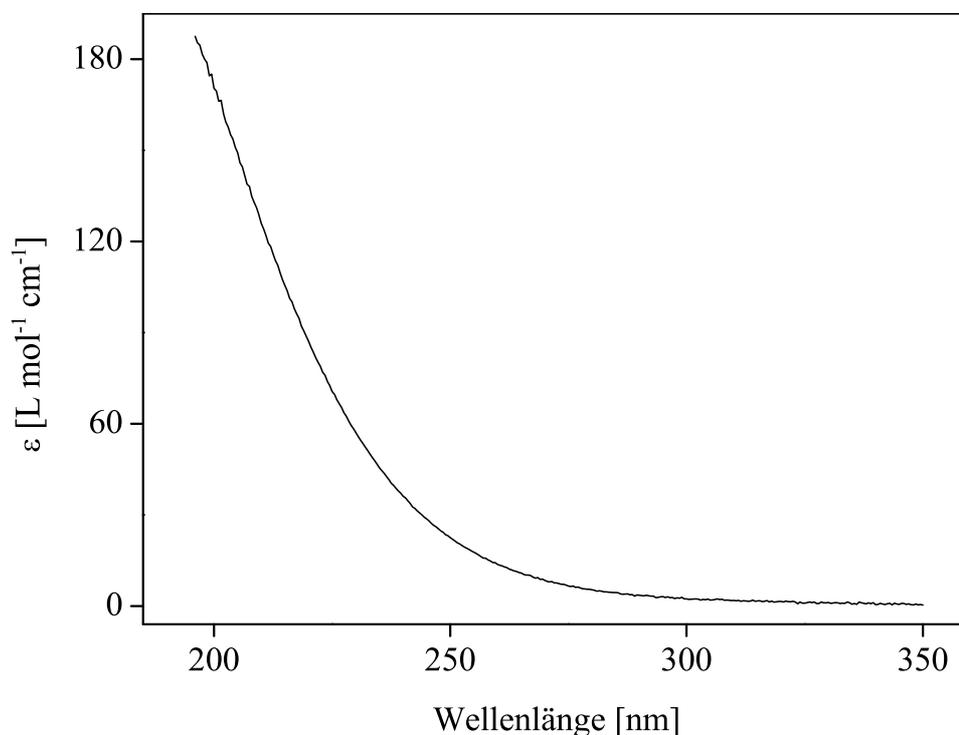


Abbildung 3.4: UV-Spektrum von Wasserstoffperoxid in Wasser.

als starke optische Filter wirken. WENZEL fand für den Sickerwasserabbau mit UV/H₂O₂ für den 80 %-igen TOC-Abbau eine Gesamtzeit von ≈ 800 min, gegenüber einer Zeit von ≈ 20 min für UV/O₃.⁴⁹ Die Anwendungsbeispiele für die UV/H₂O₂ sind ebenso vielfältig wie für UV/O₃. Sie reichen vom Abbau einzelner Substanzen (Tabelle 3.7) bis hin zur Behandlung von Textil-⁵⁰ und Industrieabwasser.⁵¹ Generell ist aber die Effizienz des Verfahrens schwächer einzuschätzen.

3.5 Reaktionen von Ozon in Wasser

Ozon ist ein diamagnetisches Molekül (Dipolmoment: 0.58 Debye)⁶⁴ und besitzt eine gewinkelte, symmetrische Struktur. Der Winkel beträgt $116^\circ 45' \pm 35'$ und der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand liegt bei

3 „Advanced Oxidation Processes“

Tabelle 3.7: Anwendungsbeispiele für die UV/H₂O₂-Behandlung ausgesuchter Einzelverbindungen.

Substanzen	Literatur
Atrazin	52,53
Triazine, Linuron, Chlorbromuron, Phenitrothion, Parathionmethyl	54
Atrazin, Metazachlor	55
2-Propanol	56
Ameisensäure	57
Flüchtige Kohlenwasserstoffe	58,59
PAHs	60
Methyl-tert-Butylether	61
2,4,6-Trichlorphenol	62,63

127.8 ± 0.3 pm. Aufgrund der vier in Abbildung 3.5 abgebildeten mesomeren Grenzstrukturen ist zu erwarten, daß Ozon bei Reaktionen als 1,3-Dipol, als Elektrophil oder als Nucleophil agieren kann. Weiterhin ist es möglich, daß Ozon bei der Umsetzung mit gesättigten Molekülen in der Funktion eines Diradikals auftritt.⁶⁵ Das Absorptionsmaximum liegt bei λ = 260 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten ε = 2900 L mol⁻¹ cm⁻¹ (Abbildung 3.6). Dadurch wird auch die sehr gute Wechselwirkung mit UV-Strahlung der Wellenlänge λ = 253.7 nm erzielt, welche der Grund für die hohe Effizienz der im nächsten Kapitel beschriebenen UV/O₃-Behandlung ist. Die schnellsten Reaktionen von Ozon erfolgen mit starken Reduktionsmitteln wie dem Phenolat-Anion (k = 1.5 · 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹) unter Elektronentransfer ab. Sehr wahrscheinlich läuft auch die Reduktion von Ozon durch Wasserstoffperoxid unter Elektronentransfer ab (k = 5.5 · 10⁶ L mol⁻¹ s⁻¹), wobei hochreaktive Hy-



Abbildung 3.5: Resonanzstrukturen von Ozon.

3.5 Reaktionen von Ozon in Wasser

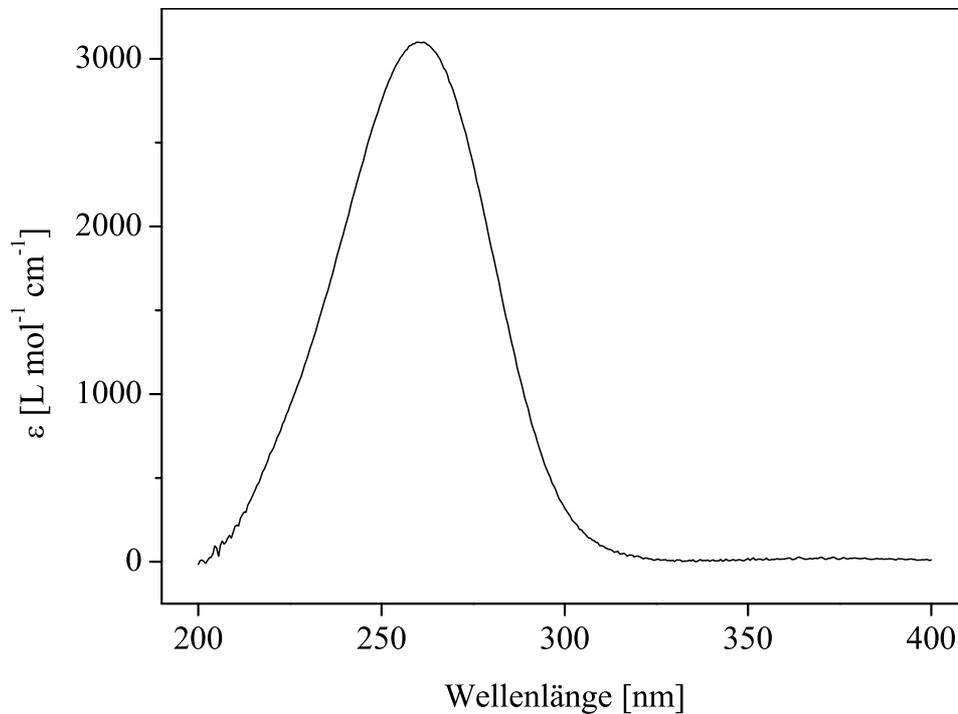


Abbildung 3.6: UV-Spektrum von Ozon in Wasser.

droxylradikale entstehen.²² Aus der Entstehung dieser Radikale leitet sich die Klassifizierung des UV/O₃-Verfahrens als AOP ab.

Das Verhalten von Ozon in reinem Wasser sowie in Anwesenheit einer Substanz wird ausführlich durch die grundlegenden Arbeiten von STAELIN in seiner Dissertationsschrift beschrieben.⁶⁶ Wie sich Ozon in Wasser verhält, hängt dabei auch von der Anwesenheit von organischen Molekülen ab, die mit Ozon reagieren oder mit den intermediär gebildeten Ionen und Radikalen reagieren können (Abbildungen 3.7 und 3.8).

3 „Advanced Oxidation Processes“

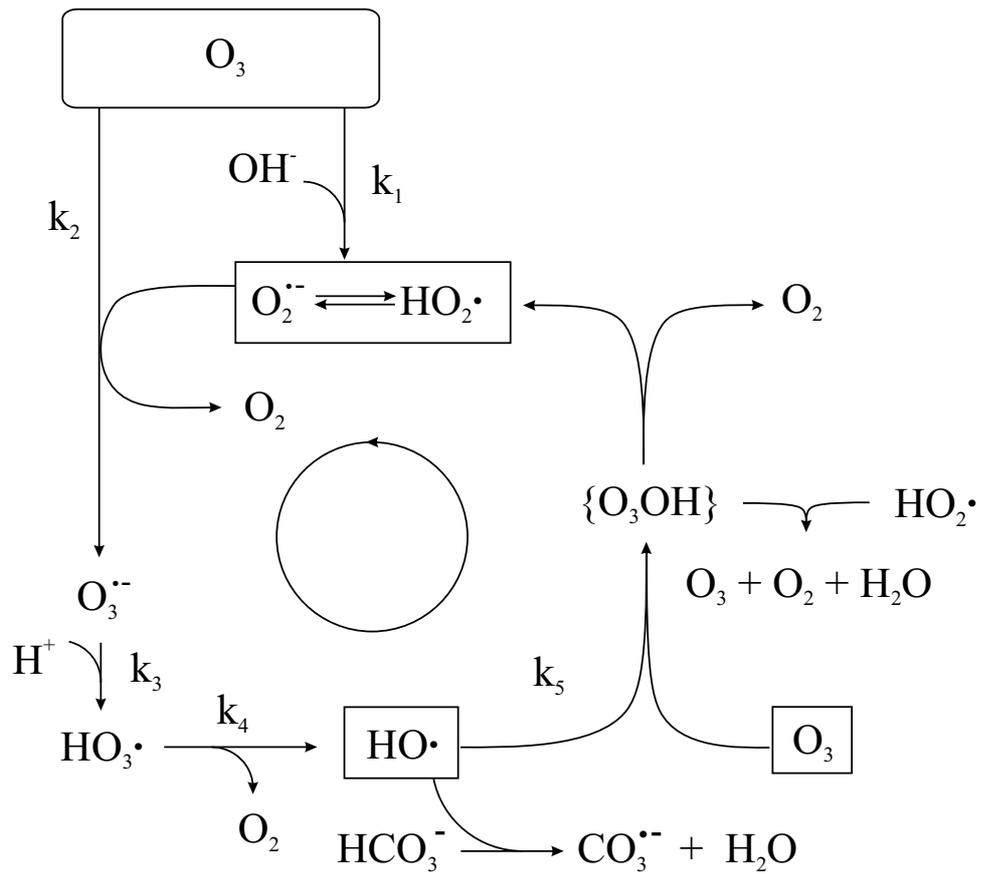


Abbildung 3.7: Reaktionen von Ozon in reinem Wasser. Die Werte der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten betragen [$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]: $k_1 = 70$; $k_2 = 1.6 \cdot 10^9$; $k_3 = 5 \cdot 10^{10}$; $k_4 = 1.4 \cdot 10^5$; $k_5 = 3 \cdot 10^9$.⁶⁷

3.5 Reaktionen von Ozon in Wasser

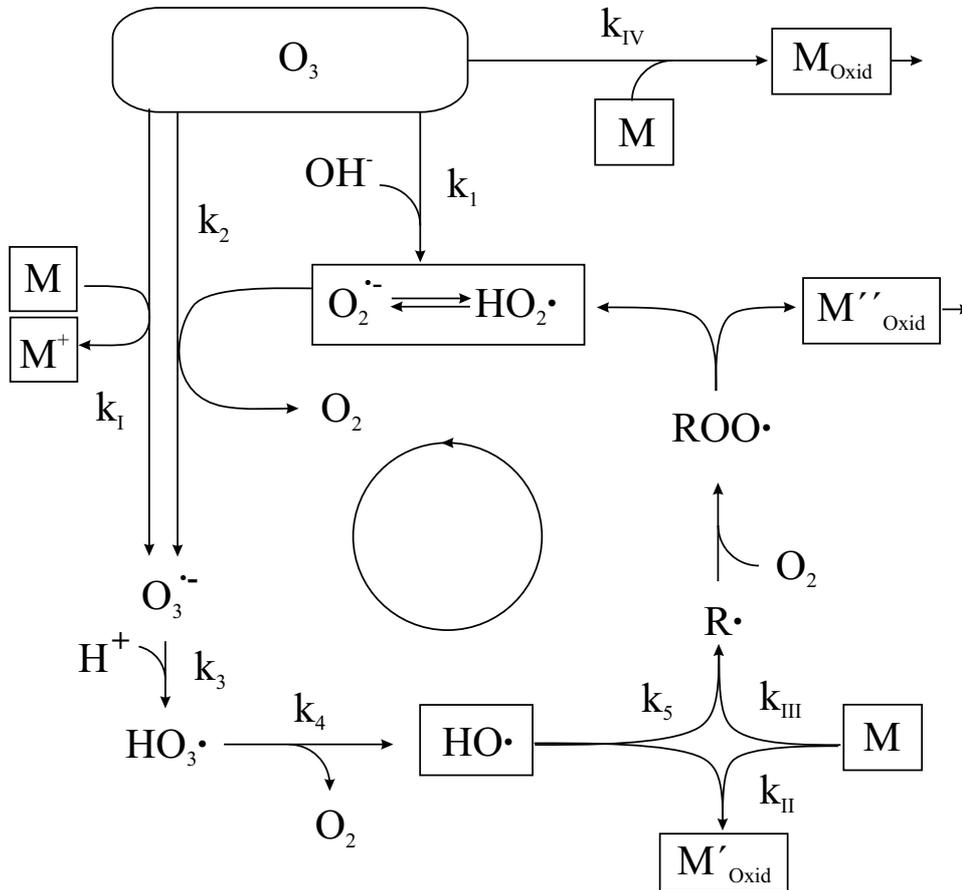
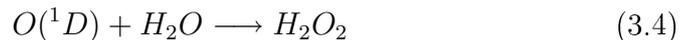


Abbildung 3.8: Reaktionen von Ozon in Wasser in Anwesenheit einer Substanz M , die mit O_3 reagiert oder für OH -Radikale als Scavenger wirkt und/oder mit OH -Radikalen unter Bildung von HO_2 reagiert. Die Geschwindigkeitskonstanten sind [$L mol^{-1} s^{-1}$]: $k_I = 10^4$ - 10^9 ; $k_{II} = 10^4$ - 10^{10} ; $k_{III} = 10^8$ - 10^{10} ; $k_{IV} = 1$ - 10^4 ; k_1 - k_5 siehe Abbildung 3.7.⁶⁷

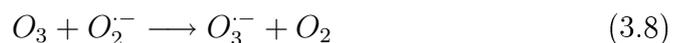
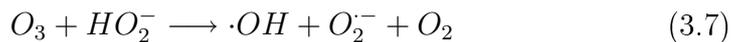
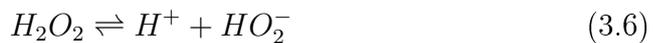
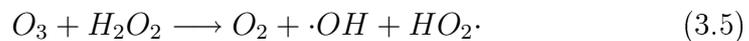
3.6 UV/O₃-Behandlung

Das UV/O₃-Verfahren wurde in den 70er Jahren von GARRISON *et al.* für die Zersetzung komplexierter Cyanide entwickelt.⁶⁸ Es erfreut sich auch noch heute reger Forschungsaktivitäten. Ein Blick in die Literatur zeigt mehr als 50 Artikel, die jedes Jahr zu diesem Thema veröffentlicht werden. Der Vorteil von Ozon, obwohl im Vergleich zu Wasserstoffperoxid sehr teuer, liegt seinen photochemischen Eigenschaften verborgen. Der molare Extinktionskoeffizient ε bei 254 nm beträgt für Ozon 2900 L mol⁻¹ cm⁻¹ (Abbildung 3.6), für Wasserstoffperoxid dagegen nur 18.6 L mol⁻¹ cm⁻¹. Damit wird gerade in optisch dichten Medien wie z.B. Sickerwasser eine bessere Wechselwirkung mit UV-Licht erzielt und somit erfolgt eine effektivere Bildung von Hydroxylradikalen. Innere Filtereffekte, wie sie z.B. durch organische Verbindungen verursacht werden, sind somit weniger einflußreich.⁶⁹

Die Bildung von Hydroxylradikalen aus Ozon verläuft über einen mehrstufigen Mechanismus. Dabei wird Ozon zunächst in molekularen Sauerstoff und ein Sauerstoffatom gespalten (Gleichung 3.3). Die Reaktion verläuft mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 1$ im Bereich $\lambda = 250\text{-}300$ nm sehr effizient.⁷⁰ Ab $\lambda = 305$ nm nimmt die Quantenausbeute stark ab und erreicht bei $\lambda = 320$ nm den Wert Null.^{71,72} Das Sauerstoffatom reagiert nun im nächsten Schritt in einer Einschubreaktion mit einem Wassermolekül unter Bildung von Wasserstoffperoxid (Gleichung 3.4).



Das so gebildete Wasserstoffperoxid wird aufgrund des sehr kleinen Extinktionskoeffizienten (Abbildung 3.4) kaum direkt in zwei Hydroxylradikale gespalten. Die Hauptreaktion verläuft vielmehr über das Anion des Wasserstoffperoxids HO₂⁻ und einem weiteren Ozonmolekül (Gleichung 3.7).



3.7 O₃/H₂O₂-Behandlung (Peroxon-Prozeß)



Gleichung 3.5 läuft sehr langsam ab und übt damit kaum einen Beitrag zur Bildung von Hydroxylradikalen aus. Die Hauptreaktion ist Gleichung 3.7. Die Vorstufe, die Dissoziation von H₂O₂, liegt mit ihrem Gleichgewicht sehr weit auf der linken Seite und besitzt einen pK_S-Wert = 11.8, woraus sich die pH-Abhängigkeit des UV/O₃-Verfahrens erklärt (die Experimente und Ergebnisse werden in Kapitel 4.2.2 behandelt).

Der Gesamtprozeß der Hydroxylradikalbildung im UV/O₃-System wird übersichtlich von PEYTON beschrieben (Abbildung 3.9).^{73,74} Die Anwendungsbereiche des UV/O₃-Verfahrens sind aufgrund der optischen Eigenschaften des Ozons sehr vielfältig. Sie reichen von der Trinkwasseraufbereitung^{35,75} bis hin zur industriellen Abwasserbehandlung.⁷⁶ Dabei ist gerade in den Grundlagenforschung sehr viel über die Abbaumöglichkeiten einzelner Substanzen geforscht worden (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Abbau von ausgewählten Substanzen durch die UV/O₃-Behandlung.

Substanz	Literatur
Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe	73
Organophosphate	77
PCPs	43, 78
Propoxur	79
Triazine	21, 35, 80–82
Trichlorethen, substituierte Phenole	20, 83
Trihalomethan	84

3.7 O₃/H₂O₂-Behandlung (PEROXON-Prozeß)

Die O₃/H₂O₂-Behandlung, auch als PEROXON-Verfahren bekannt, wird als eigenständiges Verfahren eingestuft.⁸⁵ Es ist aber prinzipiell ein Unterverfahren des UV/Ozon-Verfahrens, da nach den Gleichungen 3.3 und

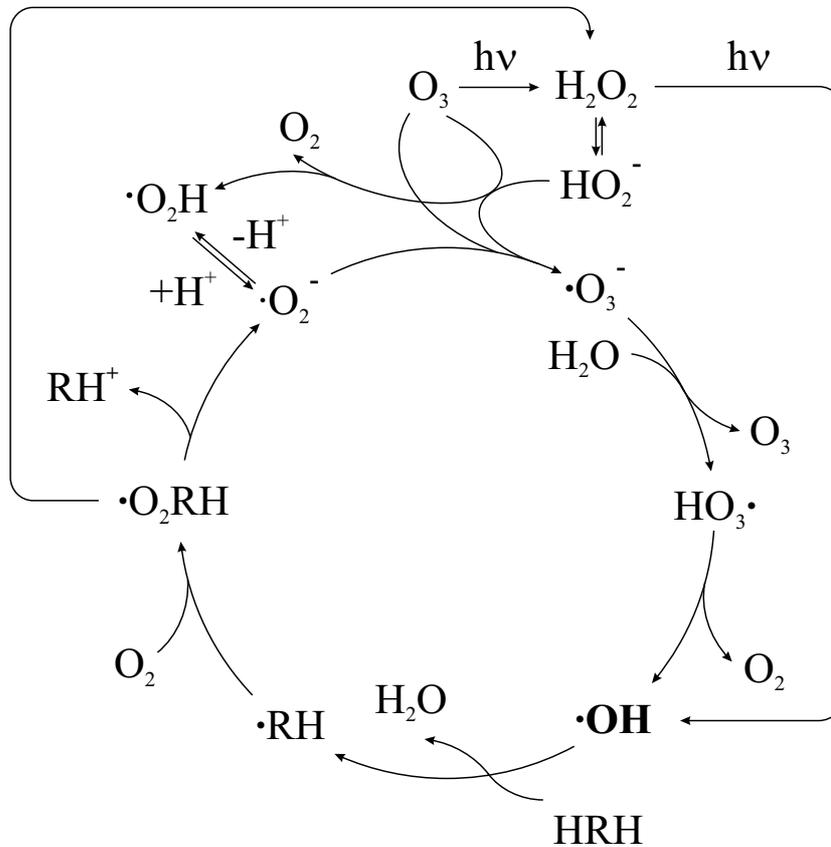


Abbildung 3.9: Allgemeines Reaktionsschema für die Bildung von Hydroxylradikalen im UV/O₃-System nach PEYTON.

3.4 durch intermediär gebildetes H₂O₂ diese beiden Oxidationsmittel hier direkt nebeneinander vorliegen. Die Konzentration des bei der Photolyse einer wässrigen Lösung von Ozon ($c = 10 \text{ mg L}^{-1} = 0.3 \text{ mmol L}^{-1}$) intermediär gebildeten Wasserstoffperoxids (eigene Messungen, nicht abgebildet) ist aber mit 0.04 mmol L^{-1} im Vergleich zu einem idealen Verhältnis von 0.15 mmol L^{-1} zu klein, um einen direkten Einfluß auf den Gesamtprozeß auszuüben. Der Vorteil der direkten Zugabe von H₂O₂ in die Lösung liegt in der höheren Ausbeute an Hydroxylradikalen. Das Verhältnis zwischen Ozon und Wasserstoffperoxid wird, wie man aus den Gleichungen 3.5

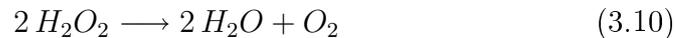
bis 3.7 ableiten kann, idealerweise auf 2:1 eingestellt. Eine Variante stellt der OZOCARB-Prozeß dar, bei dem nach der Behandlung des Wassers mit O_3 und H_2O_2 der verbleibende TOC durch Adsorption an granulierter Aktivkohle vermindert wird. In der Praxis hat sich dieser Prozeß oft bewährt, wenn die Oxidation im PEROXON-Prozeß für einen effektiven Abbau nicht ausreichend war.^{86,87} Für eine großtechnische Anwendung in der Abwasserreinigung ist dieses Verfahren jedoch wenig interessant, da die Aktivkohle zu Lasten der Ökonomie und der Umwelt entsorgt werden muß. Einige weitere Beispiele für die Anwendung des PEROXON-Prozesses zeigt Tabelle 3.9.

Tabelle 3.9: Beispiele für die Anwendung des PEROXON-Prozesses.

Substanz	Literatur
1,4-Dioxan	88
Pestizide/Triazine	89-92

3.8 Die FENTON-Reaktion

Die FENTON-Reaktion wurde bereits 1894 von FENTON entdeckt und ihm zu Ehren benannt (⁹³ zitiert in⁴⁵). Aufgrund ihrer einfachen Art der Anwendung ist sie heute die im Labor am häufigsten eingesetzte Methode zur Erzeugung von Hydroxylradikalen. Die Reaktionen im FENTON-System sind kompliziert und die in der Literatur angegebenen Reaktionsgleichungen sind als Modellvorstellungen anzusehen. Dabei führt die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid in FENTON's Reagenz letztlich zu den Endprodukten Wasser und Sauerstoff:



Innerhalb dieser Reaktion lassen sich viele Zwischenstufen anführen, wobei die wichtigste Zwischenstufe folgende ist:⁹⁴



Liegen keine Reaktionspartner wie z.B. organische Moleküle vor, so stellt Gleichung 3.11 nur eine Zwischenstufe im Zersetzungsprozeß dar. Sind

3 „Advanced Oxidation Processes“

hingegen Reaktionspartner wie z.B. Huminstoffe anwesend, wird die Zersetzungskette unterbrochen und die intermediär gebildeten Hydroxylradikale leiten den Abbau der Verbindungen ein. Da es ein perfekt reines System nur theoretisch gibt, ist also auch in Millipore-Wasser mit der Entstehung von Radikalen zu rechnen.

Neuere Untersuchungen an der UV/H₂O₂-Behandlung von 2,4-Dimethylanilin zeigen zusätzlich zu den oben erwähnten klassischen Deutungen der FENTON-Reaktion auch die Möglichkeit eines Elektronentransfermechanismus als abbauinduzierenden Schritt.⁹⁵ Anwendungsbeispiele für die Behandlung mit der FENTON-Reaktion sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

Tabelle 3.10: Beispiele für die Behandlung mit der FENTON-Reaktion.

Substanz	Literatur
Pestizide	96–98
o-Methylbenzoesäure	99
p-Nitrophenol	100,101
Pentachlorphenol	102
Textilabwasser	103

3.9 Photokatalyse (UV/TiO₂-Behandlung)

Eine spezielle Form der AOPs ohne großen technischen Aufwand wie UV/O₃ oder allgemein ohne die Zugabe von weiteren Oxidationsmitteln stellt die Photokatalyse dar. Sie funktioniert durch die Bildung von Hydroxylradikalen an der Oberfläche von sehr feinen bis ultrafeinen Halbleiterteilchen durch die Bestrahlung mit geeignetem Licht. Dieses Licht ist langwelliger als 254 nm, wie es in den anderen Verfahren genutzt wird. Im allgemeinen ist es ausreichend, die Bestrahlung mit Sonnenlicht durchzuführen. Der grundlegende Mechanismus für die Bildung von Hydroxylradikalen an diesen Teilchen ist eine Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband des Halbleiters (Abbildung 3.10).

Einige einfache Oxid- und Sulfidhalbleiter besitzen zwischen ihren HOMO und LUMO energetische Lücken, die ausreichend für die Katalyse

3.9 Photokatalyse (UV/TiO₂-Behandlung)

eines weiten Bereichs von chemischen Reaktionen sind. Dazu gehören TiO₂ ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), WO₃ ($E_g = 2.8 \text{ eV}$), SrTiO₃ ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), α -Fe₂O₃ ($E_g = 3.1 \text{ eV}$ für den Übergang $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), ZnO ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) und ZnS ($E_g = 3.6 \text{ eV}$). Unter diesen Halbleitern ist TiO₂ das am besten geeignete für weitreichende Umweltsanierungen. Es ist biologisch und chemisch inert, es ist stabil gegenüber Photokorrosion und chemischer Korrosion und zudem ist es billig. Das wichtigste Kriterium für gute Halbleiterphotokatalysatoren ist die, daß das Redoxpotential von $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{OH}^- + e^- \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + e^-$; $E^0 = -2.8 \text{ V}$) innerhalb dieser Bandlücke liegen muß. Außerdem sollte es stabil über einen langen Zeitraum sein.

Der Abbau von organischen Verunreinigungen in Abwässern unter Zuhilfenahme von bestrahlten TiO₂-Dispersionen zur Erzeugung von Hydroxylradikalen ist ein schnell wachsendes Feld in der Grundlagen- sowie in der angewandten Forschung. CAREY *et al.* berichteten 1976 zum ersten Mal über den photokatalytischen Abbau von Biphenylen und Chlorbiphenylen in Gegenwart von TiO₂.¹⁰⁴ Seitdem sind photokatalytisch aktive Materialien sowohl in der Abwasserbehandlung als auch in anderen Bereichen zum Einsatz gekommen, z.B. in der Medizin als selbstdesinfizierende Materialien, auf denen Keime so gut wie nicht mehr aufwachsen können (Abbildung 3.11¹⁰⁵). Die Abtötungsraten von lebenden Bakterien auf selbststerilisierenden Oberflächen nach einstündiger Bestrahlung sind sehr gut (Tabelle 3.11). Die Wiederverkeimungsrate ist dabei mit permanent $< 5 \%$ gering.¹⁰⁶ Die mechanistischen Grundlagen und Abläufe in der Photokatalyse ist noch komplizierter als im Fall der anderen AOPs.

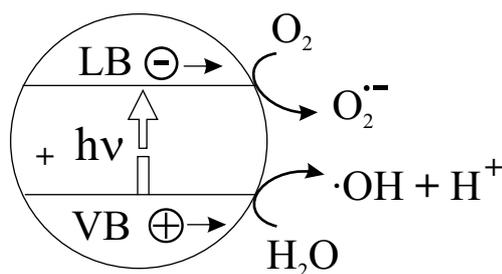


Abbildung 3.10: Bildung von Hydroxylradikalen an einem TiO₂-Partikel aus Wasser durch die Einwirkung von UVA-Strahlung oder sichtbarem Licht.

3 „Advanced Oxidation Processes“

Tabelle 3.11: Test der Sterilisation von lebenden Bakterien auf photokatalytischen Keramiken nach einstündiger Bestrahlung mit 1000 Lux.

Art der Bakterien	% abgetötet
<i>Staphylococcus aureus</i>	99.9
<i>Escherichia coli</i>	99.9
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	99.9

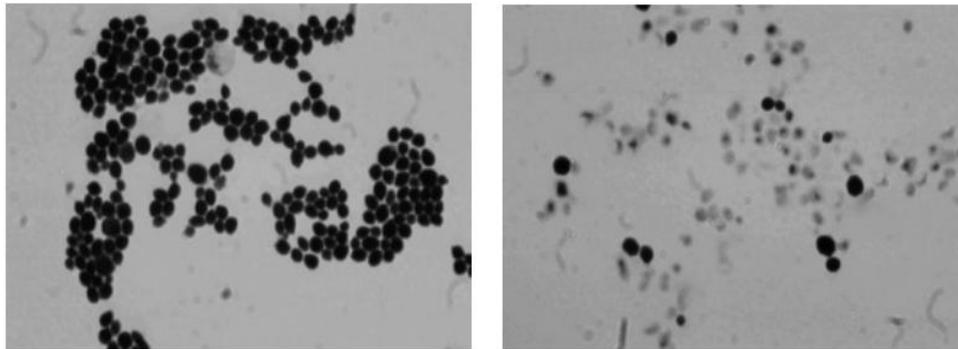


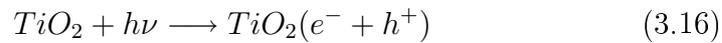
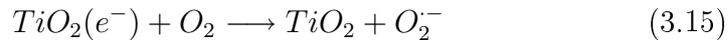
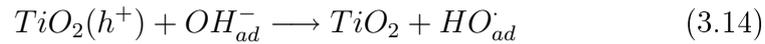
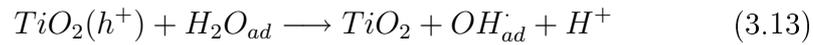
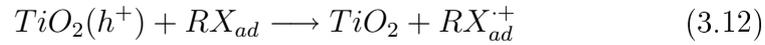
Abbildung 3.11: Abbau von *Candida albicans* auf einer selbstdesinfizierenden Oberfläche.

Es wird hier der Vollständigkeit halber deshalb nur eine kurze Einleitung gegeben.

Der initiierende Schritt ist die Anregung eines Elektrons über die Energielücke hinweg vom Valenzband des Halbleiters in das Leitungsband (Abbildung 3.10 und Gleichung 3.16). Im Anschluß daran laufen die eigentlichen Oxidationsreaktionen ab. Hiervon wurden zwei verschiedene Arten experimentell beobachtet: der Elektronentransfer von adsorbiertem Substrat RX (Gleichung 3.12) und der Elektronentransfer von adsorbierten Lösungsmittelmolekülen (H_2O und OH^- , Gleichungen 3.13 und 3.14). Molekularer Sauerstoff, der bei diesen oxidativen Abbauprozessen vorhanden ist (z.B. in Wasser gelöst), nimmt in einer Elektronentransferreaktion ein Elektron aus dem Leitungsband des Photokatalysators auf (Gleichung 3.15). Das Superoxidanion und seine protonierte Form wandeln sich unter Bildung von H_2O_2 oder dem Peroxidation um. Mit steigendem pH-

3.9 Photokatalyse (UV/TiO₂-Behandlung)

Wert fällt die Effizienz der Photokatalyse wieder ab, da OH⁻-Ionen durch Belegung die Oberfläche für den Abbau negativ beeinflusst.



Die spektrale Absorptionscharakteristik von TiO₂ in Wasser ermöglicht eine Anregung von 200-400 nm, da die Absorption über den gesamten UV-Bereich nahezu gleichmäßig verteilt ist. Die Aussagen über die Quantenausbeute der Hydroxylradikalproduktion in wässrigen Lösungen reichen von $7 \cdot 10^{-5}$ ¹⁰⁷ bis ≤ 0.05 .⁴⁷ Die angegebenen Werte für die Quantenausbeute differieren dabei so stark, daß keine eindeutige Aussage über die Quantenausbeute möglich ist. Es ist aber sicher, daß die Effizienz im Vergleich zu anderen AOP's wesentlich geringer ist. Dies kann einfach durch Vergleichsexperimente demonstriert werden.

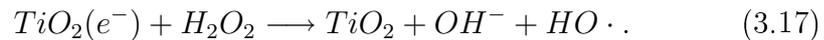
TiO₂ tritt in zwei verschiedenen natürlichen Modifikationen auf, als *Anatas* sowie als *Rutil*. Der photochemisch relevante Unterschied zwischen beiden Modifikationen liegt in der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband: Anatas besitzt eine etwas größere Energielücke mit 3.2 eV im Vergleich zu Rutil mit 3.0 eV. Das hat zur Konsequenz, daß Rutil bereits ab einer eingestrahnten Wellenlänge von $\lambda \geq 413$ nm photokatalytisch wirksam ist, Anatas dagegen erst ab $\lambda \geq 388$ nm.¹⁰⁶

Als generell störend für den photokatalytischen Abbau von Schadstoffen gelten alle weiteren Inhaltsstoffe in der Lösung, die um die Adsorptionsstellen auf dem Halbleiter konkurrieren,¹⁰⁸ da die Schadstoffe für den Abbau auf der Oberfläche des TiO₂-Partikels adsorbiert sein müssen. Nach Gleichung 3.15 verbessert die steigende Konzentration von Sauerstoff in der Lösung die Abbaueffizienz, wobei der Effekt nicht beliebig gesteigert werden kann, sondern in eine Sättigung übergeht.¹⁰⁹

Die wichtigen Hydroxylradikale werden auf der Oberfläche von TiO₂-Teilchen durch die Reaktion von h_{vb}^+ (Löcher im Valenzband) mit adsorbiertem Wasser, Hydroxiden oder Oberflächen-Titanolgruppen ($>TiOH$)

3 „Advanced Oxidation Processes“

gebildet.¹⁰⁸ Das OH-Radikal ist dabei das erste der O-haltigen Radikale, die gebildet werden.¹¹⁰ Es konnte weiter gezeigt werden, daß sich der Zusatz von H₂O₂ positiv auf den photokatalytischen Abbau auswirkt,¹¹¹ möglicherweise via Reaktion 3.17, oder durch die oberflächenkatalysierte Zersetzung von H₂O₂:



In den vergangenen Jahren hat TiO₂ von DEGUSSA (Bezeichnung P25 TiO₂) den Standard in den Umweltanwendungen gesetzt, obwohl auch die Produkte von SACHTLEBEN (Deutschland) und KIMERA (Finnland) vergleichbare Reaktivitäten zeigen.¹⁰⁸ Diese Materialien bestehen aus den beiden Modifikationen *Rutil* und *Anatas* im Verhältnis 30:70 %. Durch Dotierung, z.B. mit Zirkonium, Eisen, Indium, Gallium und Aluminium in Konzentrationen bis zu 3 % konnte eine wesentliche Verbesserung der Abbaueffizienz erreicht werden, da hierdurch die Quantenausbeute der entsprechenden Reaktionen verbessert wird. Allerdings ist nicht jede Dotierung vorteilhaft. So verringert z.B. die Dotierung mit Molybdän und Vanadium die Quantenausbeute.¹¹²

Sehr vorteilhaft für die verfahrenstechnische Seite ist auch die Möglichkeit einer einfachen Abtrennung der TiO₂-Partikel durch Filtration nach erfolgtem Abbau oder, wie im Fall der oberflächenaktiven Materialien, eine Fixierung in einem Festbett, so daß in beiden Fällen das TiO₂ wiederverwendet werden kann. Immobilisiertes TiO₂ lieferte beim Abbau von Modellsubstanzen, u.a. 4-Chlorphenol, eine verbesserte Abbauleistung gegenüber einer TiO₂-Suspension,¹¹³ dagegen fand LACKHOFF für Atrazin ein umgedrehtes Verhalten.¹¹⁴ Generell muß aber betont werden, daß trotz der vorzuweisenden Erfolge sich die Photokatalyse noch im Technikumsmaßstab befindet. Weitere Beispiele für die Behandlung mit TiO₂ sind in Tabelle 3.12 angeführt. Der Abbau kurzkettiger Alkane und Alkylamine wurde von KLARE *et al.* untersucht,¹²³ der Abbau von Aminochlortriazinen von ARSLAN *et al.*¹²⁴ Abwässer aus der Farbstoffindustrie lassen sich ebenfalls mit TiO₂ behandeln.¹²⁵

3.10 Vergleich der AOPs untereinander

Tabelle 3.12: Anwendungsbeispiele für den photokatalytischen Abbau mit TiO₂.

Substanz	Literatur
Atrazin	115, 116
1,2,4-Trichlorbenzol	117
Aromatische Verbindungen	23
Permethrin	118
2,4-D und Propoxur	119, 120
Aromaten und Aliphaten	121
1,10-Dichlordecan	122

3.10 Vergleich der AOPs untereinander

Jeder AOP hat seinen speziellen Einsatzbereich, der durch die Natur der Abwassermatrix bestimmt wird. So sind optisch dichte Lösungen wie z.B. Textilabwasser sehr gut mit der FENTON-Reaktion zu behandeln, z.B.,¹²⁶⁻¹³⁰ da hier auch eine Vielzahl an Dunkelreaktionen (Reaktionen, für die kein Licht benötigt wird) durch die direkte Reaktion zwischen Eisen und H₂O₂ ablaufen. Andere Matrices sind hingegen besser durch die Anwendung von Ozon zu behandeln, welches allein durch sein Oxidationspotential (Tabelle 3.4) in der Lage ist, viele Verbindungen zu oxidieren. Verbindungen mit vielen Doppelbindungen werden dabei durch direkte Ozonolyse sehr leicht in kleinere Bestandteile zerlegt.

Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen AOP's untereinander hinsichtlich ihrer Abbaueffizienz für eine bestimmte Verbindung wurde z.B. an p-Hydroxybenzoesäure studiert.¹³¹ Hierbei wurde folgende Reihenfolge gefunden: $UV < UV/TiO_2 < O_3 < O_3/Fe^{2+} = O_3/H_2O_2 < O_3/UV < UV/H_2O_2 = O_3/H_2O_2/Fe^{2+} < H_2O_2/Fe^{2+} < UV/H_2O_2/O_3 < H_2O_2/Fe^{2+}/UV < O_3/UV/H_2O_2/Fe^{2+}$. Die letztgenannte Kombination ist deshalb am effektivsten, da das System eigentlich fünf verschiedene Systeme in einem darstellt. Bei Systemen wie z.B. Sickerwasser werden deshalb auch die besten Ergebnisse durch die Kombination von UV-Licht, O₃ und H₂O₂ erzielt, da auch hier mehrere Systeme nebeneinander ablaufen. Ferner enthält Sickerwasser auch nicht zu vernachlässigende Mengen an Eisen, so daß, auch wenn nicht direkt beabsichtigt, oft die FENTON-

Reaktion mit abläuft. Die Verbesserung der Abbaueffizienz durch die Anwesenheit von Eisen in der Lösung wird weiter durch die Ergebnisse von DE LAAT *et al.*⁹⁸ bestätigt. Hier wurde der Abbau von Atrazin und Aceton mit den Kombinationen UV/H₂O₂, UV/Fe(III), Fe(II) oder Fe(III)/H₂O₂ und Fe(III)/H₂O₂/UV untersucht, wobei sich auch hier die letztgenannte Kombination als die beste herausstellte.

3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen

Wie bereits im Kapitel über „*Advanced Oxidation Processes*“ erwähnt, spielt die Bildung von freien Hydroxylradikalen die entscheidende Rolle im Abbau von Schadstoffen. Die intermediär gebildeten Radikale nachzuweisen und zu quantifizieren, sind ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Dabei werden die verschiedenen Methoden zum Nachweis und zur Quantifizierung der Hydroxylradikale erörtert und ihre Einsatzmöglichkeiten in verschiedenen Systemen, in denen mit Bildung von Hydroxylradikalen zu rechnen ist, untersucht. Generell können sowohl UV/VIS-spektroskopische als auch fluorimetrische Methoden gleichermaßen eingesetzt werden. Die Matrix des Systems entscheidet hierbei letztendlich über die Methode der Wahl.

- **Definition eines freien Radikals:** Ein freies Radikal ist definiert als ein Atom oder Molekül, welches ein ungepaartes Elektron besitzt. Es kann sowohl anionisch, kationisch oder neutral sein.¹³²

3.11.1 Fluorimetrische Methoden

Die fluorimetrischen Methoden, die sich für die On-line-Detektion von Hydroxylradikalen verwenden lassen, werden im folgenden diskutiert, wobei im Detail nur auf die Methoden eingegangen wird, die für die On-line-Bestimmung der Radikale verwendet wurde. Dabei war ein hauptsächliches Kriterium sowohl die wirtschaftliche Seite (die Kosten für Anschaffung der Chemikalien) als auch die gesundheitliche Seite (Wie toxisch sind die verwendeten Substanzen? Können sie ohne spezielle Schutzvorrichtungen angewendet werden?).

3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen

Die Verwendung der fluorimetrischen Nachweismethoden hat ihren Vorteil gegenüber den UV/VIS-spektroskopischen Methoden in der wesentlich niedrigeren Nachweisgrenze und in einer höheren Empfindlichkeit. Der gravierende Nachteil der Methode liegt aber in der starken Matrixabhängigkeit der Fluoreszenz. So beeinflussen paramagnetische Ionen wie Ni^{2+} und Fe^{3+} das Fluoreszenzsignal,¹³³ was zur Notwendigkeit der permanenten Neukalibration der Meßsysteme führt, sobald unterschiedliche Systeme, wie z.B. das FENTON-System (hoher Eisengehalt) mit dem UV/ H_2O_2 -System (keine Störionen), verglichen werden sollen. Ist dagegen innerhalb eines Systems nur der relative Verlauf der Radikalkonzentration von Interesse, so können sämtliche fluorimetrische Verfahren eingesetzt werden. Einen Überblick über die Verfahren zeigt Tabelle 3.13.

3.11.2 UV/VIS-spektroskopische Methoden

Die zweite Variante der Detektion von Hydroxylradikalen in Lösung stellen die UV/VIS-spektroskopischen Methoden dar. Eine Übersicht über die Methoden zeigt Tabelle 3.14. MA *et al.*¹⁹⁵ beschreiben eine Methode zum Nachweis von OH-Radikalen mit elektrochemischer und Spin-trap-Detektion. ARNOLD *et al.*¹⁹⁶ haben Messungen zur OH-Radikalbildung in Flammen durchgeführt. Hierfür nutzten sie die laserinduzierte Fluoreszenz. ZENG *et al.*¹⁹⁷ haben mit der gleichen Methode Messungen auf atmosphärische Hydroxylradikale durchgeführt. Bei einigen Detektionen ist der Nachweis sowohl mit UV/VIS-Spektroskopie als auch mit Fluoreszenzspektroskopie möglich. Dies ist der Fall bei der 2-Desoxy-D-ribose-Methode (2-DR-Methode); eingeschränkt bei Salicylsäure und bei Terephthalsäure. Bei der Verwendung der 2-DR-Methode wird trotzdem, obwohl die Fluoreszenz tendenziell der Absorptionsspektroskopie überlegen ist, die UV/VIS-Spektroskopie bevorzugt, da sie auch in einem Medium wie Huminsäurelösung eine Detektion zuläßt. Der Grund hierfür ist wiederum in der Unempfindlichkeit der UV/VIS-Spektroskopie gegenüber gleichzeitig anwesender anorganischer Matrix zu suchen (keine Quencher- oder Sensibilisierungseffekte). Gerade bei natürlichen Systemen wie z.B. Sickerwasser bzw. Huminsäuren sind die zu erwartenden Signale sehr klein. Treten im System noch zusätzliche Quencheffekte durch die Anwesenheit von z.B. Chlorid auf, wie es in allen natürlichen Systemen, zu denen auch Sickerwasser gerechnet werden muß, vorkommt, so steigt die

3 „Advanced Oxidation Processes“

Tabelle 3.13: Übersicht über die fluorimetrischen Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.

Fluoreszenzprecursor	Literatur
Coumarin-3-Carbonsäure	134–144
D-Phenylalanin	145–148
Proxylfluorescamin	149–152
Salicylsäure	153
SECCA	139, 154–157
TEMPO-9-AC/DMSO	, ¹⁵⁸ diese Arbeit
„TEMPO-9-AN“/DMSO	159
Terephthalsäure	107, 160–164

Tabelle 3.14: Übersicht über die UV/VIS-spektroskopischen Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.

Reaktionspartner	Literatur
2-Desoxy-D-ribose	165–174
DMSO	175–177
Isopropylalkohol/Tetranitromethan	178, 179
p-Nitroso-N,N'-dimethyl-anilin	180–186
N,N'-(5-Nitro,1,3-Phenylen)bisglutaramid	187, 188
Salicylsäure	145, 153, 189–193
t-Butylalkohol	194

Tabelle 3.15: Übersicht über die chemielumineszente Verfahren zur Hydroxylradikalbestimmung.

Reaktionspartner	Literatur
Luminol	198, 199
Phthalhydrazid	200, 201

3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen

Nachweisgrenze an und der Nachweis kann u.U. mißlingen. Die mit Abstand am häufigsten angewandte Methode zur Detektion von Hydroxylradikalen ist der Salicylsäure-Assay. Dabei reagiert Salicylsäure mit einem Hydroxylradikal, wobei 2,3-Dihydroxylbenzoesäure (2,3-DHBA), 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHBA) und in Spuren Catechol entstehen (Abbildung 3.12). Die Produkte werden anschließend mittels HPLC und elektrochemischer Detektion^{190,192} oder mit GC-MS (nach Derivatisierung mit Trimethylsilan^{202,203}) nachgewiesen. Nicht nur die Hydroxylradikale in wäßriger Phase können so bestimmt werden, auch troposphärische Radikale sind so meßbar.²⁰⁴ Die Reihenfolge der Häufigkeit der Reaktionsprodukte wird häufig mit 2,5-DHBA > 2,3-DHBA > Catechol angegeben. Neuere Untersuchungen widerlegen z.T. die Reihenfolge. Da immer alle drei Produkte entstehen, kann durch ihre gemeinsame Anwesenheit im Chromatogramm eindeutig auf die Anwesenheit von Hydroxylradikalen im untersuchten System geschlossen werden, egal wie ihre relative Verteilung aussieht. Für On-line-Messungen am Prozeß ist diese, obgleich sehr nachweisstarke Methode (Nachweisgrenze $\approx 0.1-1 \text{ pmol L}^{-1}$ sowie Linearität über fünf Größenordnungen²⁰⁵) nicht geeignet, da die komplette Analysenprozedur aus mehreren Schritten besteht und eine Gesamtdauer von ca. 30 min in Anspruch nimmt. Sie hat aber bei Messungen, bei denen es auf die Bestimmung der Konzentration ohne Zeitdruck ankommt, durch ihre niedrige Nachweisgrenze enorme Vorteile. Dies ist z.B. der Fall bei vergleichenden Untersuchungen von AOPs oder für Umweltsproben.

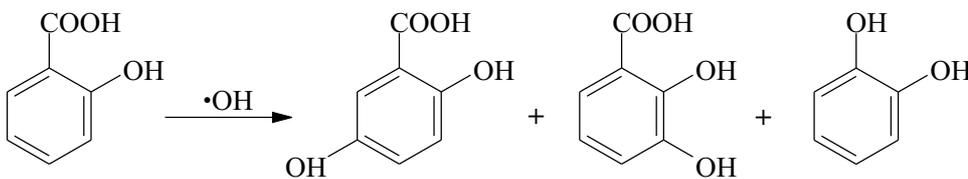


Abbildung 3.12: Reaktion von Hydroxylradikalen mit Salicylsäure unter Bildung von 2,3-DHBA, 2,5-DHBA und Catechol.

3.11.3 Radikalnachweis durch ESR–Spektroskopie

Eine besondere Stellung in den Methoden zur Radikaldetektion nehmen die Messungen unter Zuhilfenahme von Radikalfängern (Spin-traps) ein. Dabei werden die kurzlebigen Radikale durch die Reaktion mit geeigneten Fängerreagenzien abgefangen und anhand des Spinmusters des stabilen Produkts eindeutig identifiziert. Nachteilig für diese Methode ist aber, daß erstens viel mehr Material als in fluorimetrischen oder absorptions-spektroskopischen Methoden benötigt wird, und außerdem eine Analyse hinsichtlich Quantität nur äußerst eingeschränkt möglich ist. Kleine Konzentrationsunterschiede sind zudem nicht zu erkennen bzw. zu diskriminieren.

3.11.3.1 Grundlagen der ESR-Spektroskopie²⁰⁶

Die ESR-Spektroskopie gehört zu den Resonanzmethoden, zu denen auch die NMR-Spektroskopie gehört. Bei der ESR-Spektroskopie werden Moleküle untersucht, die ungepaarte Elektronen enthalten. Damit ist die ESR-Spektroskopie für die Detektion von Radikalen bestens geeignet, da die Methode auf neutrale Moleküle, auch wenn sie gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, nicht anspricht.

Die Energieniveaus des Elektronenspins in einem Magnetfeld B (Abbildung 3.13) sind gegeben durch

$$E(m_S) = g_e \mu_B m_S B, \quad m_S = \pm \frac{1}{2} \quad (3.18)$$

Das bedeutet, daß bei einer Erhöhung der Feldstärke die Energie eines α -Elektrons (mit $m_S = +\frac{1}{2}$) zunimmt und die des β -Elektrons (mit $m_S = -\frac{1}{2}$) abnimmt. Der Abstand der beiden Niveaus beträgt

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B \quad (3.19)$$

Somit lautet die Resonanzbedingung

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad (3.20)$$

Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so findet eine starke Strahlungsabsorption statt. Es wird die Feldstärke gemessen, bei der die Elektronen in

3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen

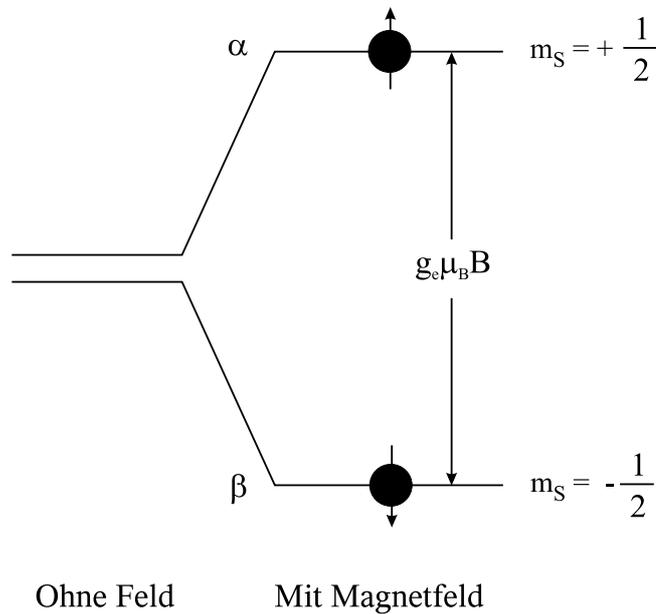


Abbildung 3.13: Die Niveaus der Elektronenspins in einem Magnetfeld. Die Resonanz tritt auf, wenn die eingestrahlte Frequenz genau dem Energieabstand entspricht.

Resonanz mit einer monochromatischen Strahlung kommen. Die Form der Spektren kommt durch die elektronische Erfassung des Absorptionssignals zustande, das als erste Ableitung aufgezeichnet wird (Abbildung 3.14). Eine sehr wichtige Größe in der ESR-Spektroskopie ist der *g-Wert*. Durch die Einführung der magnetischen Spinnomente mit dem lokalen magnetischen Feld kann die Resonanzbedingung aus Gleichung 3.20 auch in der Form

$$h\nu = g_e \mu_B B_{\text{lokal}} = g_e \mu_B (1 - \sigma) B \quad (3.21)$$

geschrieben werden. In der ESR-Spektroskopie schreibt man üblicherweise $g = (1 - \sigma) B$ und nennt g den *g-Wert* des Radikals bzw. des Komplexes. Die Resonanzbedingung lautet damit:

$$h\nu = g_e \mu_B B. \quad (3.22)$$

Wie weit der *g-Wert* von $g_e = 2.0023$ abweicht, liefert Informationen über die elektronische Struktur des Radikals oder des Komplexes. Somit dient

3 „Advanced Oxidation Processes“

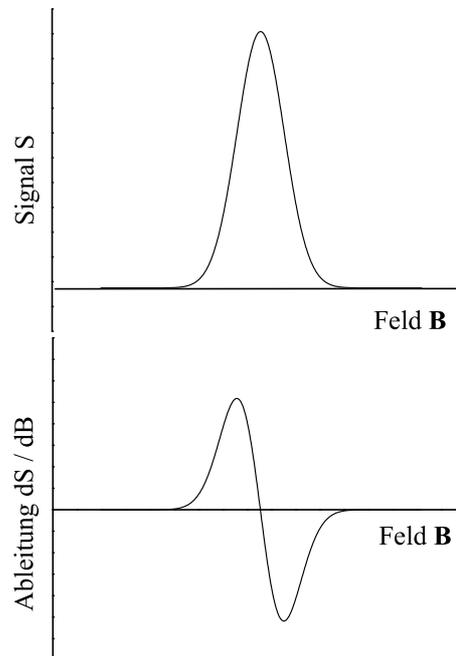


Abbildung 3.14: Die Registrierung der ESR-Spektroskopie liefert die Signale als erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke.

die ESR-Spektroskopie in der Chemie hauptsächlich der Identifikation der Radikale. Die Nachweise von Hydroxylradikalen in aquatischen Lösungen wird zweckmäßig durch die Reaktion mit „spin-traps“ durchgeführt, wobei stabile Produkte entstehen. Es existieren mehrere „spin-traps“, die je nach Zweck der Untersuchungen eingesetzt werden. So ist z.B. DMPO gut wasserlöslich, beständig über den gesamten pH-Bereich und UV-stabil.²⁰⁷

In einer mit TiO_2 -unterstützten Photooxidation einer Lösung von Sulforhodamin B wiesen beispielsweise LIU *et al.* mit Hilfe von DMPO und PBN die Bildung von Hydroxylradikalen nach.²¹³

So informativ die ESR-Spektroskopie in Bezug auf die Charakterisierung der Radikalspezies ist, sie als alleiniges Nachweiskriterium zu betrachten, kann bei kleinen Konzentrationen durchaus zu falschen Schlussfolgerungen führen. Wie mittlerweile in zahlreichen Untersuchungen ge-

3.11 Methoden zur Detektion von Hydroxylradikalen

Tabelle 3.16: Reagenzien zum Nachweis von Hydroxylradikalen mittels ESR-Spektroskopie.

Reagenz	Literatur
DMPO	173,208–210
DEPMPO	211
PBN	212

klärt wurde, ist z.B. im Fall des Auftretens des DMPO-OH-Spektrums dieses keinesfalls ein Beleg dafür, daß primär Hydroxylradikale vorgelegen haben.^{214–217, 292} Durch photochemische Anregung kann das DMPO-Molekül selbst zum Oxaziridin umgelagert werden, woraus durch Hydrolyse das 2-Hydroxyhydroxylamin gebildet wird, und dann durch Ein-Elektronen-Oxidation schließlich das DMPO-OH-Addukt entsteht (Abbildung 3.15).

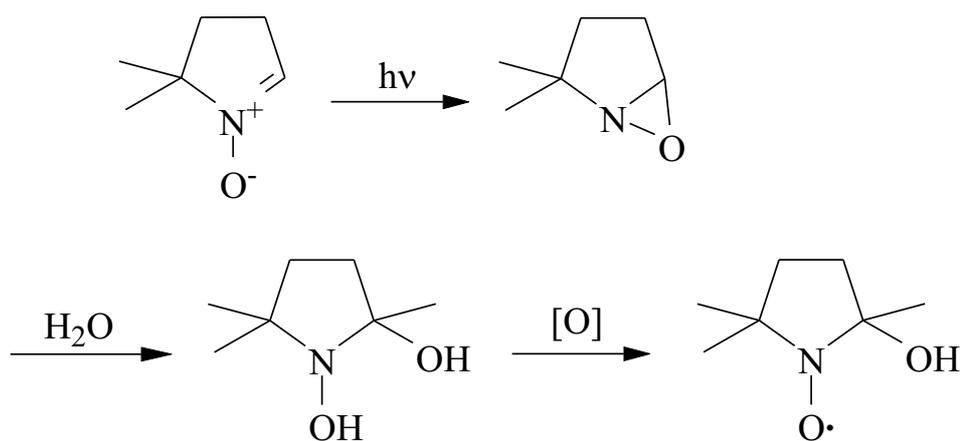


Abbildung 3.15: Entstehung von DMPO-OH durch Photolyse, Hydrolyse und Oxidation von DMPO.²⁹²

3.12 Chemikalien und Geräte

3.12.1 Reagenzien

1,1,3,3-Tetramethoxypropan	(Aldrich, Steinheim)
2-Desoxy-D-ribose	(Fluka, Neu-Ulm)
2-Thiobarbitursäure	(Fluka, Neu-Ulm)
Coumarin-3-carbonsäure	(Aldrich, Steinheim)
Dextran Blau (aus <i>Leuconostoc</i> ssp.)	(Fluka, Neu-Ulm)
Dimethylsulfoxid	(Fluka, Neu-Ulm)
Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat	(Fluka, Neu-Ulm)
Fluorescein	(Fluka, Neu-Ulm)
Huminsäure (pract.)	(Fluka, Neu-Ulm)
Kaliumindigotrisulfonat	(Aldrich, Steinheim)
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat	(Fluka, Neu-Ulm)
L(+)-Ascorbinsäure Natriumsalz	(Fluka, Neu-Ulm)
Malachitgrün	(Fluka, Neu-Ulm)
Mannitol	(Fluka, Neu-Ulm)
Methansulfinsäure	(Acros, Geel, Belgien)
Natriumhydroxyd	(Fluka, Neu-Ulm)
Phenol	(Fluka, Neu-Ulm)
TEMPO-9-AC	(Molecular Probes)
Terephthalsäure	(Fluka, Neu-Ulm)
Titan(IV)-oxidsulfat-Schwefelsäure-Komplex	(Aldrich, Steinheim)
Trichloressigsäure	(Fluka, Neu-Ulm)
Wasserstoffperoxid, <i>trace select</i> (30 %)	(Fluka, Neu-Ulm)
Wasserstoffperoxid (35 %)	(Fluka, Neu-Ulm)

3.12.2 Gase

Argon 5.0	(Messer-Griesheim, Frankfurt)
Sauerstoff 3.5	(Messer-Griesheim, Krefeld)
Sauerstoff 5.5	(Messer-Griesheim, Frankfurt)
Stickstoff 4.6	(Messer-Griesheim, Krefeld)

3.12.3 Lösungsmittel

Ethylmethyleton	(Fluka, Neu-Ulm)
Puffer pH 5	(Fluka, Neu-Ulm)
Puffer pH 6	(Fluka, Neu-Ulm)
Puffer pH 7	(Fluka, Neu-Ulm)
Puffer pH 8	(Fluka, Neu-Ulm)
Puffer pH 9	(Fluka, Neu-Ulm)
Reinstwasser	(Millipore, Eschborn)

3.12.4 Membranen

Ultrafiltrationsmembran NADIR-UF-PES-004H	(Celgard, Wiesbaden)
Nanofiltrationsmembran NADIR-NF-PES-10	(Celgard, Wiesbaden)
Teflonmembran PETEX SU 0.1 μm	(Infiltec, Bad Nauheim)

3.12.5 Geräte

Computer	(Nokem, München)
A/D-Wandlertarte M-3030	(Meilhaus,)
Fluoreszenzspektrometer LS-50	(Perkin-Elmer, USA)
HPLC-Fluoreszenzdetektor RF-551	(Shimadzu, Japan)
UV-Lampe mit Transformator (Mod. 1209)	(Osram, München)
UV/VIS-Spektrometer DU-600	(Beckman, USA)
TOC-Verbrennungsapparatur Maihak 4132	(Gröger & Obst, Berg)
CO ₂ -Analysator ULTRAMAT 5E	(Siemens, München)
AOX-Analysator TOX-10 Σ	(Abimed, Düsseldorf)
Anreicherungsgerät für die AOX-Säulenmethode	(Abimed, Düsseldorf)

3.12.6 Verbrauchsmaterialien

Aktivkohlesäulen für AOX-Analysen	(Abimed, Düsseldorf)
Küvettentest LCK 380	(Dr. Lange, Düsseldorf)
Küvettentest LCK 384	(Dr. Lange, Düsseldorf)

3 „Advanced Oxidation Processes“

3.12.7 Sonstiges

Magnetrührer (Ikamag RET-GS)	(Janke & Kunkel, Staufen)
Magnetrührstäbe	(Roth, Karlsruhe)
pH-Meter	(Dr. Lange, Düsseldorf)

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die Versuchsanlage

Sämtliche Experimente zum UV-oxidativen Abbau von Sickerwasser wurden in der institutseigenen Versuchsanlage durchgeführt (Abbildung 4.1^{49,218}). Sie bestand aus zwei Hauptbestandteilen, einer Blasensäule, die zum Eintrag von Ozon in die wäßrige Phase diente und dem UV-Dünnschichtreaktor. Das Ozon selber wurde in einem externen Ozongenerator (Modell SWO70/UV, WEDECO AG, Düsseldorf) produziert und über Teflonschläuche in die Anlage transferiert. Das so angereicherte Abwasser wurde mittels integrierter Pumpen in den UV-Reaktor der Anlage befördert. Der UV-Reaktor war als Dünnschichtreaktor konzipiert (Abbildung 4.2). Durch diese berührungsfreie Bauweise soll verhindert werden, daß sich schwerlösliche Präzipitate auf dem äußeren Kühlmantel der UV-Lampe niederschlagen und damit zu einer Verringerung der UV-Intensität der Lampe führt. Dieser Verlust hätte nach den Gleichungen 3.1, 3.3, bzw. 3.4 zur Folge, daß weniger Hydroxylradikale gebildet werden, was die Gesamteffizienz der Verfahren insgesamt negativ beeinflusst. Die Lampe, die zur Bestrahlung im Inneren des Reaktors verwendet wird, war eine Hg-Mitteldrucklampe (Typ UVH s4122, Heraeus, Hanau, Spektrum siehe Abbildung 4.3). Um die Lampe herum war ein Quarzglas-Kühler, der mit einem externen Kühlkreislauf verbunden war, angebracht. Die Intensität der Lampe konnte durch einen angeschlossenen Transformator geregelt werden. Die zu bestrahlende Lösung (das Abwasser) lief in einem Abstand von 6 cm und einer Geschwindigkeit von 1 m s^{-1} an der UV-Lampe vorbei. Die Anlage wurde im Batchbetrieb gefahren, d.h., nach der Bestrahlung wurde das Wasser wieder in die Blasensäule zurück gepumpt und der Kreislauf so geschlossen. Die optionale Verfahrensweise des „continuous flow“, bei dem das Abwasser von der Blasensäule kommend nur einmal durch den Reaktor und danach nicht wieder zurück gepumpt wird,

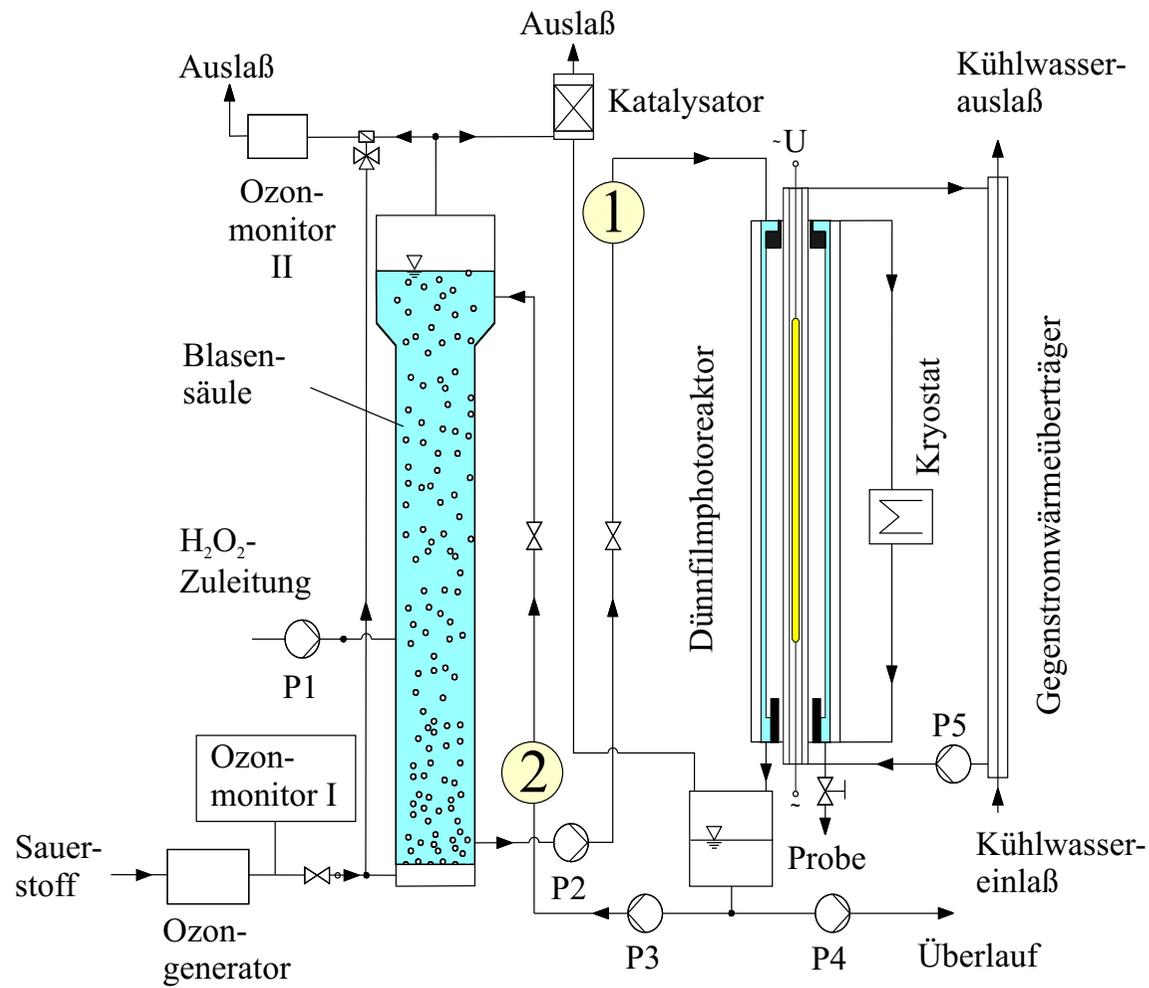


Abbildung 4.1: Schema der halbtechnischen Versuchsanlage zur Behandlung von Sicker- bzw. Abwässern mit UV-oxidativen Methoden.

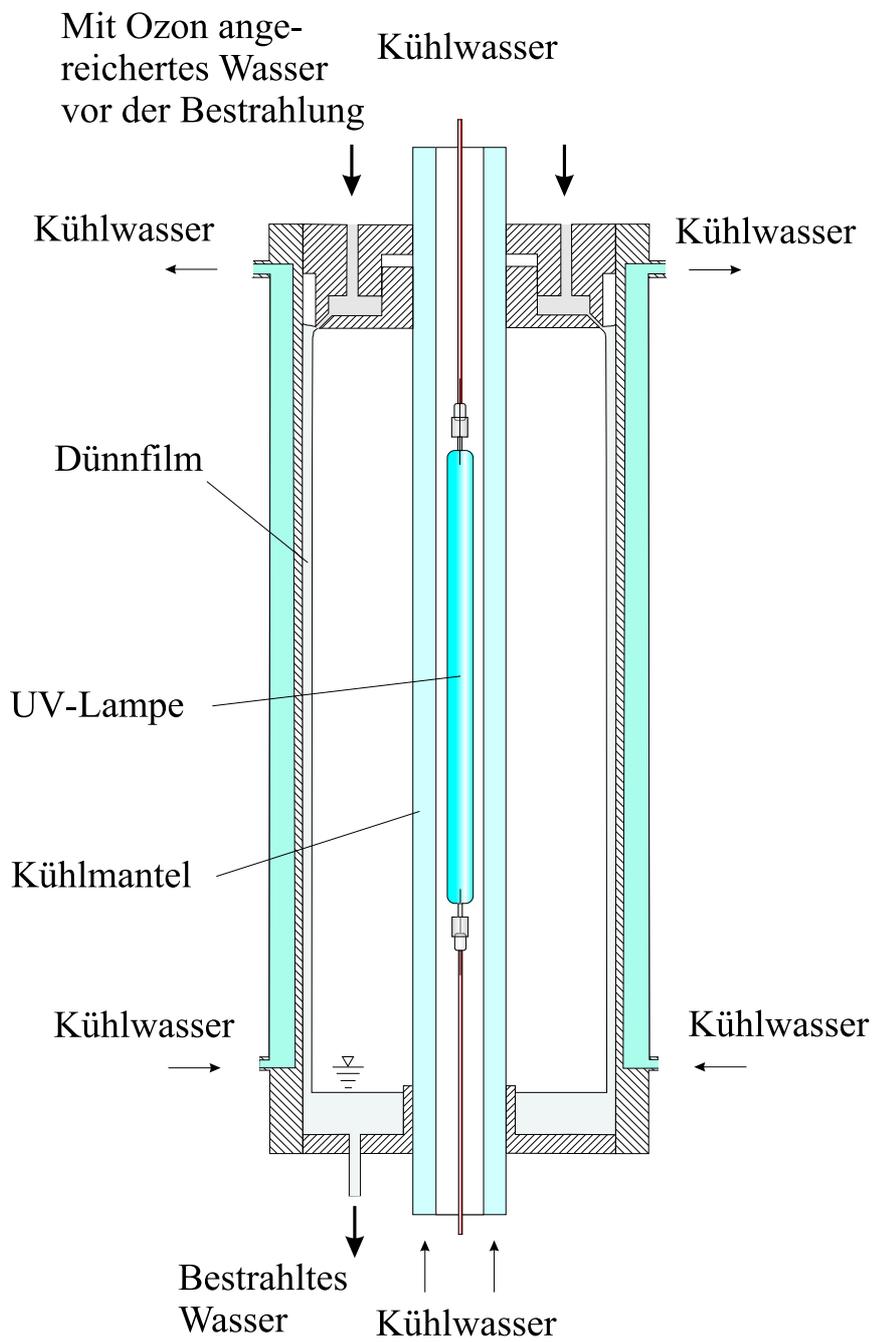


Abbildung 4.2: Querschnitt durch den Dünnschicht-UV-Reaktor der UV/O₃-Anlage.

kam hier nicht zum Einsatz.

4.1.1 Das allgemeine Konzept von Dünnfilmreaktoren

Hier soll das prinzipielle Konzept von Dünnfilmreaktoren diskutiert werden, da dies auch einen wichtigen Einfluß auf die Verbesserung des Gesamtverfahrens hat.

Das Prinzip des Dünnfilmreaktors wurde zu dem Zweck entwickelt, die oben erwähnte Präzipitatbildung auf dem Kühlmantel der Lampe zu unterdrücken und damit eine gleichbleibend gute Strahlungsqualität der Lampe zu gewährleisten (Spektrum siehe Abbildung 4.3). Das ist zwar prinzipiell richtig, Präzipitate könnten jedoch durch mechanischen Abrieb (z.B. mit Gummileisten) oder durch das Spülen mit Säuren bei milden Bedingungen ($\text{pH} \approx 3$) entfernt werden. Wichtig ist vielmehr, daß nicht die bestrahlte Oberfläche, sondern das bestrahlte Volumen ausschlaggebend für den Behandlungserfolg der Methode ist. Die Befürworter des Dünnfilmprinzips argumentieren, daß die optische Dichte von Sickerwasser so hoch ist, daß UV-Strahlung nicht tief in die Lösung eindringen kann. Diese Aussage kann einfach durch einen Blick auf das UV-Spektrum des verwendeten Sickerwassers widerlegt werden (Abbildung 4.4). Das LAMBERT-BEERSche Gesetz²¹⁹ liefert den Zusammenhang zwischen der Absorption und dem zugehörigen Verhältnis des eintretenden zum transmittierten Licht:

$$E = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon c d \quad (4.1)$$

Bei 254 nm betrug die Extinktion des untersuchten Sickerwassers in einer 1-cm-Küvette 1.5. Damit errechnet sich nach Gleichung 4.1 ein Verhältnis für $\frac{I}{I_0}$ von 0.03, d.h., nach einer Strecke von 1 cm sind noch 3% des ursprünglich eingestrahlt Lichts nicht absorbiert worden. Mit anderen Worten, es ist mit einem tieferen Eindringen als nur wenige Zehntel Millimeter zu rechnen. Da für die UV-Bestrahlung überwiegend die Wellenlänge von 254 nm benutzt wird, ist es nicht entscheidend, daß die Extinktion des Spektrums bei Wellenlängen von $\lambda < 240$ nm extrem stark zunimmt. Für andere Sickerwässer mit einer höheren TOC-Belastung und

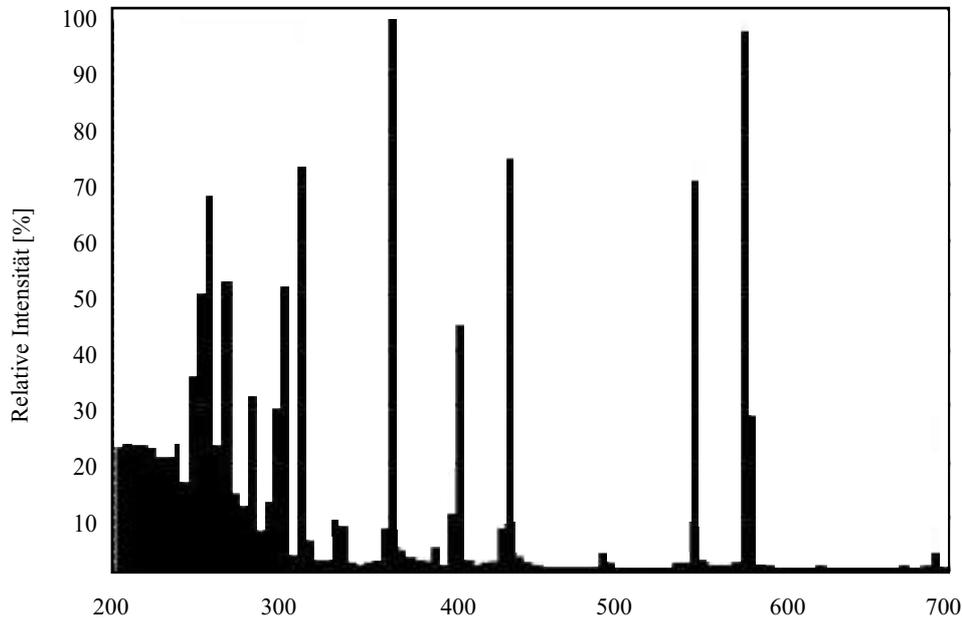


Abbildung 4.3: Spektrum der Hg-Mitteldrucklampe UVH-s4122 nach Herstellerangaben.

damit einer höheren optischen Dichte gilt ebenfalls ein tieferes Eindringen als nur wenige Zehntel Millimeter. Wie stark sich die Effizienzen der beiden Reaktortypen (Dünnschicht- und Tauchreaktor) unterscheiden, zeigt eindrucksvoll ein Vergleich der Abbauraten von Rhodamin B, wie sie von OPPENLÄNDER *et al.* bestimmt wurden.²²⁰ Sie fanden für den Dünnschichtreaktor einen Wert der Halbwertszeit von $t_{1/2} = 5.59$ min, für den Tauchreaktor bestimmten sie einen Wert für $t_{1/2} = 1.42$ min, was einem Unterschied um den Faktor vier entspricht. Die Erklärung, warum dieser erstaunliche Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten zustande kommt, liegt in der Geometrie der Reaktoren begründet. In einem Tauchreaktor kann das UV-Licht einen wesentlich größeren Weg innerhalb der Lösung zurücklegen als in einem Dünnschichtreaktor und somit noch mehr simultane Reaktionen auslösen. Die Schichtdicke des Fallfilms (die Dicke der benetzten und bestrahlten Innenseite des Reaktors) in einem Dünnschichtreaktor hängt von der Durchflußgeschwindigkeit ab. Für einen Fluß von $0.72 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ im Dünnschichtreaktor erhält man eine Schicht-

4 Ergebnisse und Diskussion

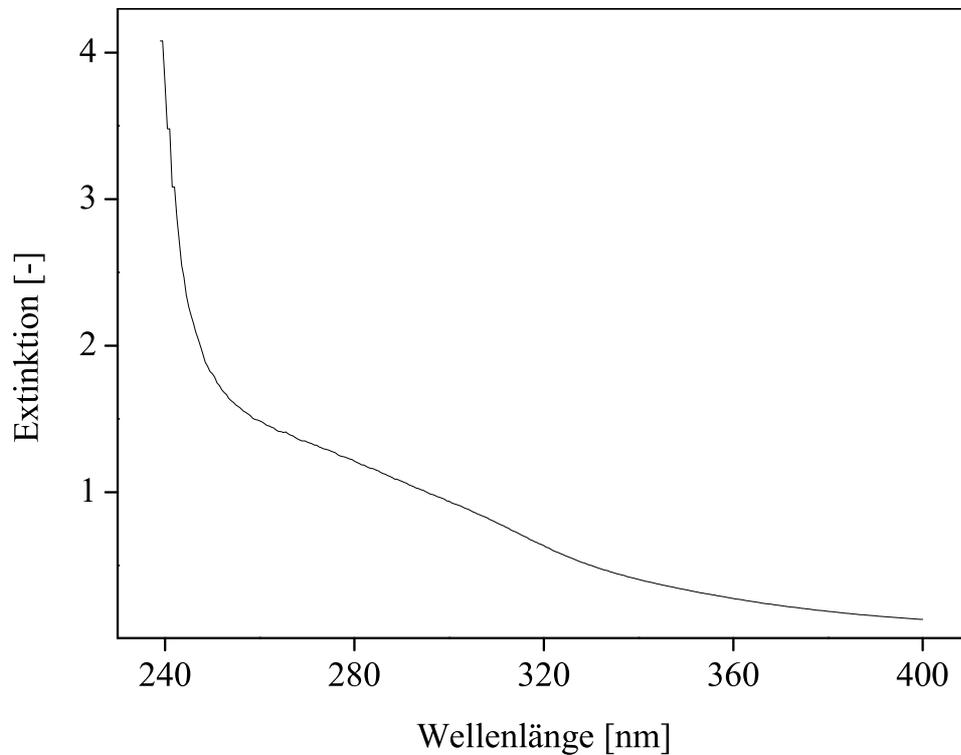


Abbildung 4.4: UV-Spektrum des verwendeten Sickerwassers der Deponie München-Nord (Schichtdicke $d = 1$ cm).

dicke von ca. 0.6 mm.²¹⁸ Für das bestrahlte Gesamtvolumen berechnet sich bei einem Radius des Reaktors von $r = 6$ cm somit ein Wert von 0.214 L. Aus konstruktionstechnischen Gründen ist keine nennenswerte Erhöhung des Volumens mehr möglich, einzig durch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit könnten noch zusätzlich 0.1–0.2 mm Schichtdicke erzielt werden, allerdings wird durch eine erhöhte Fließgeschwindigkeit die Verweilzeit im Reaktor verringert, wodurch die Effizienz noch weiter abnimmt. In einem Tauchreaktor wird dagegen, unter Voraussetzung einer Eindringtiefe des UV-Lichts in das Sickerwasser von mindestens 1 cm ein Volumen von mindestens 0.265 L bestrahlt, was gleichbedeutend ist mit einer Erhöhung des Umsatzes um ≥ 23 %! Bei diesem Vergleich muß weiter in Betracht gezogen werden, daß dieser nur für den Beginn der Expe-

4.1 Die Versuchsanlage

Tabelle 4.1: Chemische Daten des verwendeten Sickerwassers (Deponie München-Nord). Der TOC- und AOX-Gehalt wurde durch instrumentelle Analyse, die Ionengehalte durch TXRF bestimmt.

Parameter bzw. Ion	Gehalt [mg L ⁻¹]		
TOC	210	±	4
AOX	0.55	±	0.02
Br	13.4	±	0.1
Ca	68.5	±	3.3
Cl	5600	±	30
K	729.6	±	4.3
Ni	0.1	±	0.05
Rb	1.4	±	0.1
Sr	1.3	±	0.1
Ti	0.3	±	0.2
Zn	0.3	±	0.03

rimente gilt. Mit fortschreitender Dauer der Behandlung sinkt die TOC-Konzentration der Lösung und damit auch die Extinktion ab, was wiederum bedeutet, daß die Lösung auch optisch transparenter für UV-Strahlung wird (Abbildung 4.5). Somit kann diese noch tiefer in die Lösung eindringen und die für den Abbau nötigen Reaktionen auslösen. Bei einem Dünnfilmreaktor kann sich diese Eintauchtiefe nicht mehr vergrößern, die Effizienz des Verfahrens wird zunehmend schlechter. Ein weiterer Nach-

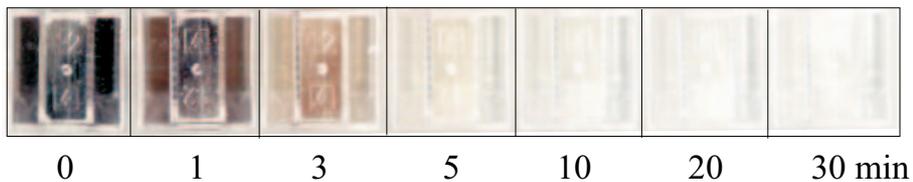


Abbildung 4.5: Änderung der Transparenz von Sickerwasser während der Behandlung mit UV/O₃ als Funktion der Zeit.

4 Ergebnisse und Diskussion

teil des Dünnfilmprinzips ist die äußerst mangelhafte Ausnutzung der UV-Strahlung (hauptsächlich oberhalb 240 nm). Da die Schichtdicke des Dünnfilms nur wenige Zehntelmillimeter beträgt, wird somit nicht das gesamte UV-Licht zum Abbau genutzt, sondern nur ein geringer Bruchteil. Der Rest trifft auf die Reaktorwand und verursacht hier eine Wärmeentwicklung, der mit aufwendiger Kühltechnik entgegengewirkt werden muß, um eine Überhitzung des Reaktors zu vermeiden. Die Überhitzung würde sehr schnell stattfinden, da die Lampe im Inneren mit einer Leistung von 4000 W Licht und Wärme produziert. Während der Experimente trat dieser Fall unbeabsichtigterweise einmal auf. Die Folge war eine aufwendige Reparatur des Reaktors, da durch die enorme Wärmeentwicklung alle Teflonteile (Dichtungen und Halter) geschmolzen oder zumindest deformiert waren. Beide Quarzrohre des Lampenkühlmantels mußten ebenfalls ersetzt werden, da sie vermutlich durch die Überhitzung und durch die Einwirkung des heißen Wasserdampf/Ozon-Gemischs blind wurden. Zusammengefaßt kann man festhalten, daß ein Dünnfilmreaktor zwar planungstechnisch eine interessante Idee und auch etwas anspruchsvoller als die Konstruktion eines Tauchreaktors ist, er hat aber, wie gezeigt wurde, aus anwendungstechnischer Sicht mehr Nach- als Vorteile. Er sollte deshalb prinzipiell besser durch einen Tauchreaktor ersetzt werden, worauf aber bei der vorliegenden Anlage verzichtet wurde, da hier Umbaumaßnahmen nötig wären, die in ihren Ausmaßen eher einer völligen Neukonstruktion der Anlage entsprächen.

4.1.2 Technische Einzelheiten der Versuchsanlage

Das Maximalvolumen der Versuchsanlage beträgt 25 L. Bei dieser Befüllung dauert es bei einem Fluß von 1 m s^{-1} theoretisch 400 s, bis eine vollständige Durchmischung des Anlageninhalts erfolgt. Der Volumenstrom der Gaszuleitung betrug in allen Versuchen 540 l h^{-1} . Aufgrund der sehr hohen Ozonkonzentrationen in der Anlage waren alle Anlagenkomponenten entweder aus Glas oder V4A-Edelstahl gefertigt, die gasführenden Teile bzw. Dichtungen bestanden aus Teflon. Eine direkt mit dem Ozongenerator gekoppelte Überwachung sorgte für die Einhaltung des Maximalwerts von 0.1 mg m^{-3} Ozon in der Umgebungsluft. Bei Überschreiten des Werts wurde automatisch die Ozonproduktion gestoppt. Um den Reaktor vor Überhitzung zu schützen, befand sich direkt am Ausgang des

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Kühlmantels der UV-Lampe ein Pt100-Temperatursensor, welcher direkt mit dem Hauptschalter der Anlage verbunden war. Bei Überschreiten der Grenztemperatur von 40 °C wurde die Anlage sofort abgeschaltet. Diese Sicherungsmaßnahmen dienten dazu, ein Durchbrennen der UV-Lampe zu verhindern, sowie der Überhitzung und Schmelzen der Teflondichtungen vorzubeugen (die Oberflächentemperatur der UV-Lampe beträgt zwischen 600-900 °C). Als Folge wären aufwendige Reparaturmaßnahmen erforderlich (wie im letzten Kapitel beschrieben). Die wichtigsten Größen der UV/Ozon-Anlage sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Damit das Gesamtverfahren in einem ökonomisch sinnvollen Rahmen abläuft, müssen alle Versuchs- und Betriebsparameter auf ihren Einfluß hinsichtlich der Abbaueffizienz hin untersucht werden. Es gilt hierbei, das Maximum der Oxidation bei einem Minimum an Kosten zu realisieren. Im einzelnen wurden dazu der Einfluß der Parameter Ozonkonzentration, pH-Wert, Zusatz von Wasserstoffperoxid und der Salzgehalt auf die Abbaueffizienz untersucht.

4.2.1 Einfluß der Ozonkonzentration

Als erste Variable im Rahmen der Verfahrensoptimierung wurde der Einfluß der Ozonkonzentration in der aquatischen Phase (das Sickerwasser) auf die Abbaugeschwindigkeit untersucht. Diese Abhängigkeit wird durch die Gleichungen 3.3 und 3.4 beschrieben. Zu diesem Zweck wurde die Ausgangskonzentration am Ozongenerator variiert und zusätzlich die ursprüngliche Länge der Verbindungsleitung zwischen dem Generator und der Blasensäule von 15 m auf 5 m verkürzt. Die sich in der aquatischen Phase einstellende Ozonkonzentration wurde mittels DIN-Norm 38408 T3 (Entfärbung von Indigotrisulfonat)²²¹ bestimmt. Die ursprünglich längere Verbindungsleitung wurde zur Verhinderung eines Wassereintritts in den Ozongenerator geplant. Dazu wurde die Leitung über den höchsten Punkt der Anlage geführt, so daß es hydrostatisch ausgeschlossen war, daß Wasser in den Ozongenerator eindringen konnte. Da aber das Ozon/Sauerstoffgemisch mit einem Überdruck von 0.8 bar in das Sy-

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2: Wichtige technische Kenngrößen der UV/Ozon-Anlage WE-DECO SWO-70/UV.

Quecksilbermitteldruckstrahler	Heraeus UVH 4122
Elektrische Leistung [W]	4000
UV-C-Strahlerleistung [W]	400
Bestrahlte Schichtdicke [mm]	≈ 0.6
Gesamtvolumen [V]	25
Flußrate [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]	0.76
Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor [m s^{-1}]	1
Systemdruck [bar]	0.8

stem eingeleitet wird, so muß dieser Gegendruck beim Ausfall des Systems erst einmal vom Wasser in der Anlage überwunden werden. In eigenen Testversuchen mit einem Wasservolumen von 25 L (entsprechend einer Wassersäule von 4 m) hielt der Überdruck in der Verbindungsleitung für mindestens 30 min stand, so daß kein Wasser in Richtung Ozongenerator verdrängt wurde. Dies ist vollkommen ausreichend für eine ausreichende Absenkung des Pegels in der Anlage seitens des Betreibers durch das Ablassen von Flüssigkeit.

Wie sich aus Abbildung 4.6 ableiten läßt, konnte durch die Verkürzung der Zuleitung von ursprünglich 15 m auf 5 m eine Vervierfachung der aquatischen Ozonkonzentration erreicht werden. Durch die kürzere Strecke wird weniger des instabilen Ozon-Sauerstoff-Gemischs abgebaut. Eine weitere Verkürzung der Zuleitung war aus baulichen Gründen nicht möglich, da sowohl der Ozongenerator als auch die Blasensäule in der Experimentalhalle nicht anderweitig angeordnet werden konnten. Der Einfluß der verkürzten Zuleitung wurde in Testversuchen mit einer phenolischen Lösung ($c(\text{Phenol}) = 200 \text{ mg L}^{-1}$) nachgewiesen (Abbildung 4.7). Dabei wurde für eine Halbierung des TOC-Gehalts eine zeitliche Verbesserung von 45 % erreicht. Nach erfolgter Verkürzung wurde der Einfluß der Erhöhung der Ozonkonzentration im Ozongenerator genauer untersucht. Sie lieferte bis zu einer Gasphasenkonzentration von 80 g m^{-3} in den Experimenten mit Sickerwasser eine Verbesserung des Gesamtverfahrens (Abbildung 4.8). Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die erhöhte Ozonkonzentration

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

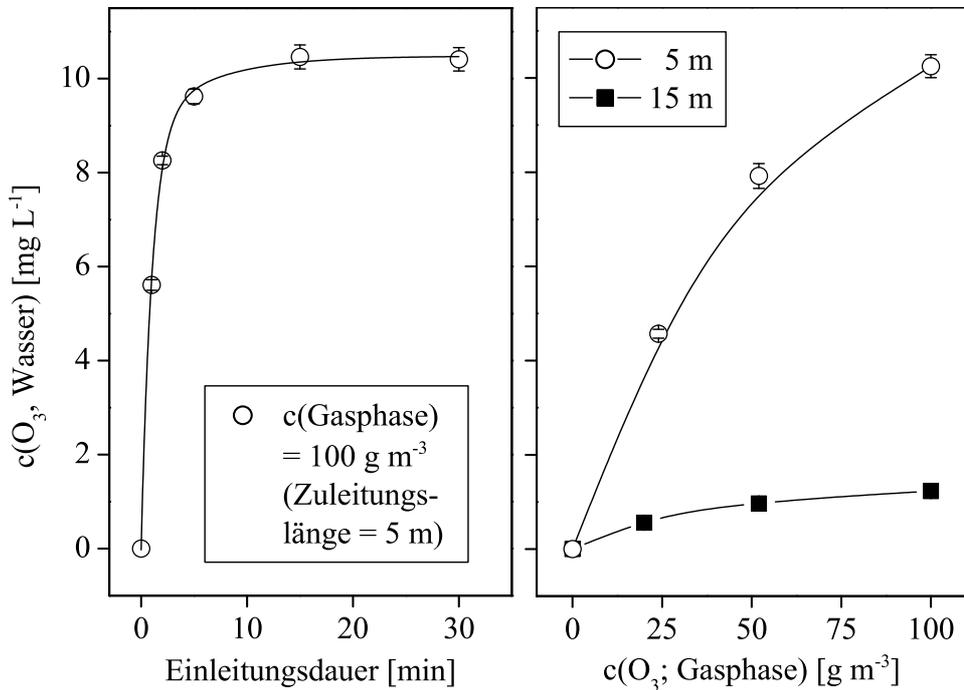


Abbildung 4.6: Ozonkonzentration in der aquatischen Phase als Funktion der Ozonkonzentration in der Gasphase und der Länge der Verbindungsleitung zwischen dem Ozongenerator und der Blasensäule. Die linke Abbildung zeigt exemplarisch die Entwicklung der Ozonkonzentration für $c(\text{O}_3, \text{Gasphase}) = 100 \text{ g m}^{-3}$, die rechte Abbildung zeigt die maximal erreichten aquatischen Ozonkonzentrationen als Funktion der Einleitkonzentration (Pro Punkt: $n = 3$, Fehler = 1 s).

im Wasser, wie aus Abbildung 4.6 abgeleitet werden kann. Eine weitere Erhöhung der Gasphasen-Ozonkonzentration auf den Maximalwert von 100 g m^{-3} brachte keine weitere Verbesserung des Verfahrens, obwohl nach Abbildung 4.6 mehr Ozon in die flüssige Phase gelangt. Vermutlich ist mit 80 g m^{-3} Ozon in der Gasphase auf der Zuleitungsseite aufgrund von Abreaktionen in der zuführenden Leitung die Sättigung im Sickerwasser erreicht. Eine Erhöhung der Ozonkonzentration wäre zwar prinzipiell möglich, bedürfte aber eines wesentlich erhöhten Eingangsdrucks, um die

4 Ergebnisse und Diskussion

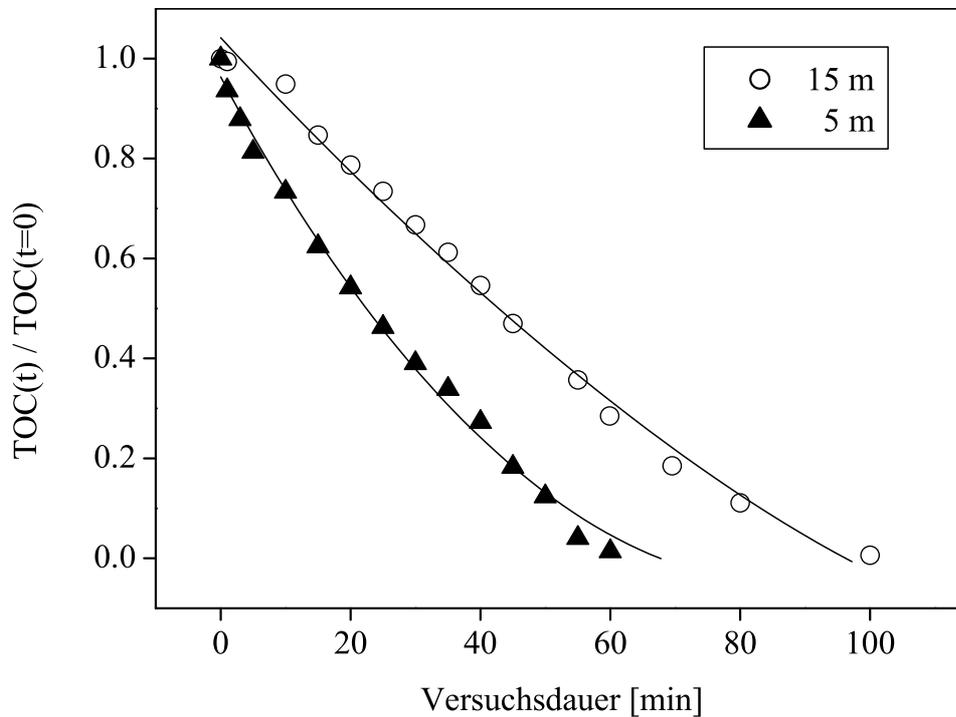


Abbildung 4.7: Demonstrationsexperiment zum Einfluß der Länge der Überführungsleitung zwischen dem Ozongenerator und der Blasensäule auf den Abbau einer phenolischen Testlösung ($c(\text{Phenol}) = 200 \text{ mg L}^{-1}$, UV-Strahlungsintensität = 80 %, $c(\text{O}_3; \text{Gasphase}) = 100 \text{ g m}^{-3}$).

Löslichkeit zu erhöhen.

Als Maximalkonzentration wurde in reinem Wasser ein Sättigungswert von 12 mg L^{-1} erreicht, was im Vergleich zu einem theoretisch möglichen Wert von 40 mg L^{-1} einem Wert von 30% entspricht. Allerdings muß betont werden, daß der Wert von 40 mg L^{-1} nur für ideale Systeme gilt, bei denen keinerlei Verunreinigungen im System auftreten dürfen, da hierdurch das Ozon sofort abreagieren würde oder auch katalytisch zersetzt werden kann. Zudem geht nach SUPPAN²²³ bei realen Einträgen weit weniger Ozon in Lösung, als es nach der Theorie von HENRY möglich ist. Dieses liegt zum einen an der Instabilität des Ozons (Zerfall) und zu anderen an den geringen Wirkungsgraden der Eintragungssysteme. Diese variieren

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

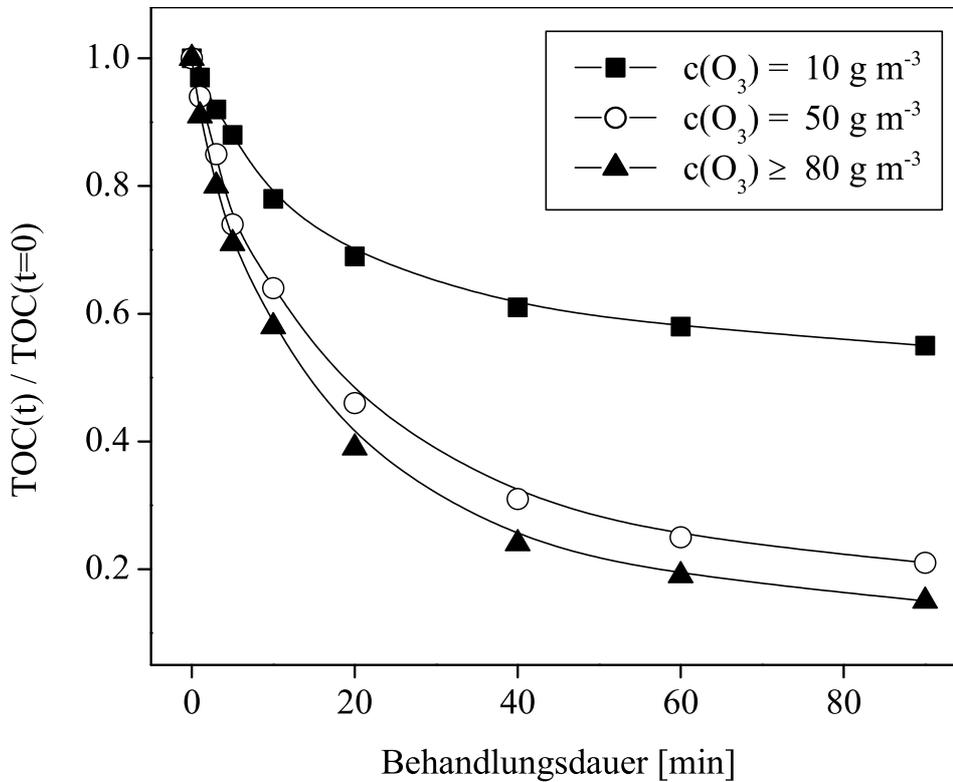


Abbildung 4.8: Steigerung der Abbaueffizienz des UV/O₃-Verfahrens als Funktion der erhöhten Gasphasen-Ozonkonzentration in Zustrom der Blasensäule.

zwischen 0.05 und 0.3, d.h. bei Normaldruck und einer Wassertemperatur von 20 °C beträgt der Eintrag zwischen 5 und 30 %, so daß bei der vorliegenden Anlage an der oberen Grenze gearbeitet wurde. Wie Abbildung 4.6 zeigt, ist die Ozonkonzentration in der wässrigen Phase eine proportionale Funktion der Gasphasenkonzentration, so daß zum einfachen Steuern der Versuche dementsprechend auch diese Größe verwendet werden konnte.

4.2.2 Einfluß des pH-Werts

In den theoretischen Grundlagen wurde bereits auf die mechanistische Begründung für die pH-Abhängigkeit des UV/O₃-Verfahrens eingegangen. Um die theoretischen Überlegungen an realen Lösungen zu überprüfen, wurden Experimente mit Deponiesickerwasser bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Aus Gleichung 3.6 folgt, daß das UV/O₃-Verfahren im basischen pH-Bereich am effektivsten abläuft. Aus ökonomischer sowie verfahrenstechnischer Sicht ist dieser Umstand sehr vorteilhaft, da Deponiesickerwasser meistens einen pH-Wert im Bereich 7.5-9 besitzt, weshalb auf die Zugabe von NaOH zur pH-Wert-Einstellung verzichtet werden kann. Aus den Abbaukurven in Abbildung 4.10 lassen sich nun durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeit für den Zeitraum bis 20 min die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnen (Tabelle 4.3). Der Abbau läßt sich hierbei durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung beschreiben. Die unterschiedlichen pH-Werte führen hierbei zu einem Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten bis zum Faktor 7.5. Wie anhand von Abbildung 4.9 deutlich wird, ist nicht nur die Abbaugeschwindigkeit, sondern auch die Abbaueffizienz im basischen pH-Bereich innerhalb einer vorgegebenen Zeit am besten. Aus den Ergebnissen für die pH-Abhängigkeit wurde somit gefolgert, daß tatsächlich für das konkret vorliegende Problem des Deponiesickerwassers keine pH-Werteinstellung nötig war.

Tabelle 4.3: Aus Abbildung 4.10 berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für den Abbau von Sickerwasser mit UV/O₃ bei unterschiedlichen pH-Werten.

pH-Wert (± 0.1 Einheiten)	k [mg L ⁻¹ min ⁻¹]
2.0	1.2
6.5	9.0
8.5	8.6
13.0	6.0

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

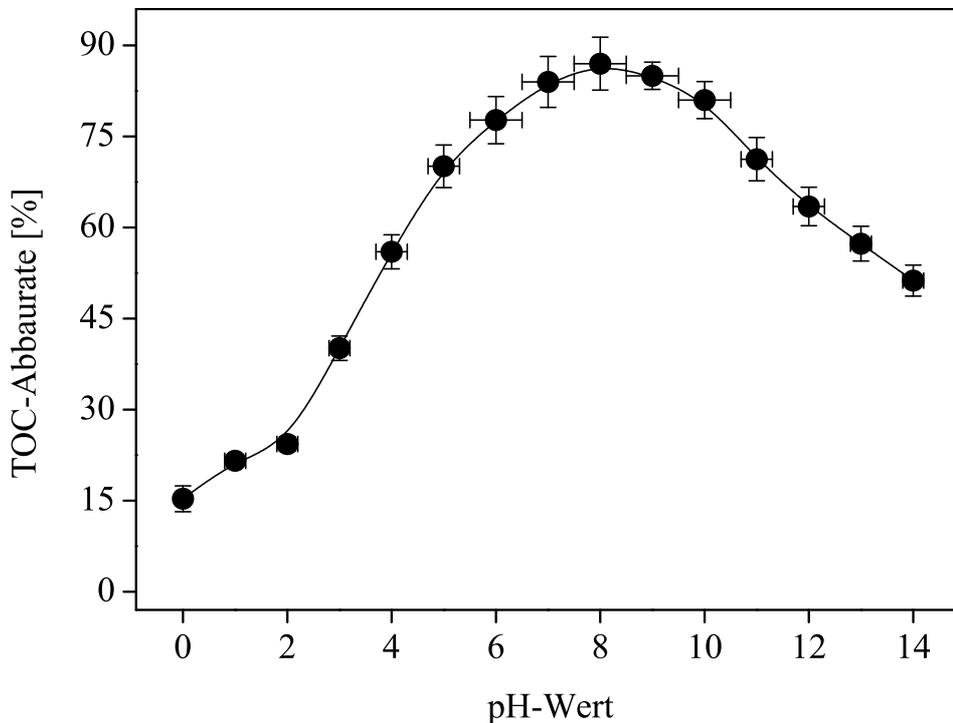


Abbildung 4.9: TOC-Abbaureate von Sickerwasser im System UV/O₃ als Funktion des pH-Werts. Fehler TOC-Abbau = 1 s (n = 3), Fehler pH-Messung = 0.03 pH-Einheiten.

4.2.3 Verbesserung durch Zugabe von H₂O₂

Die bereits in den Grundlagen diskutierten Bildungsmechanismen für Hydroxylradikale im O₃/H₂O₂-System werden an dieser Stelle wieder aufgenommen. Da sich nun im System schon H₂O₂ befindet, wird die Bildungsreaktion 3.4 sowie die Folgereaktion 3.6 im UV/O₃-System durch die Reaktion zwischen Ozon und H₂O₂ zusätzlich unterstützt, so daß nun zwei Systeme parallel vorliegen. Somit werden im gleichen Zeitintervall mehr Hydroxylradikale gebildet, damit steigt die Oxidationsfähigkeit des Systems und damit die Abbaugeschwindigkeit.

Aus verfahrenstechnischer Sicht mußte deshalb nun ausgelotet werden, ab welchem Punkt sich eine Zugabe von H₂O₂ nicht mehr lohnt, da diese keine

4 Ergebnisse und Diskussion

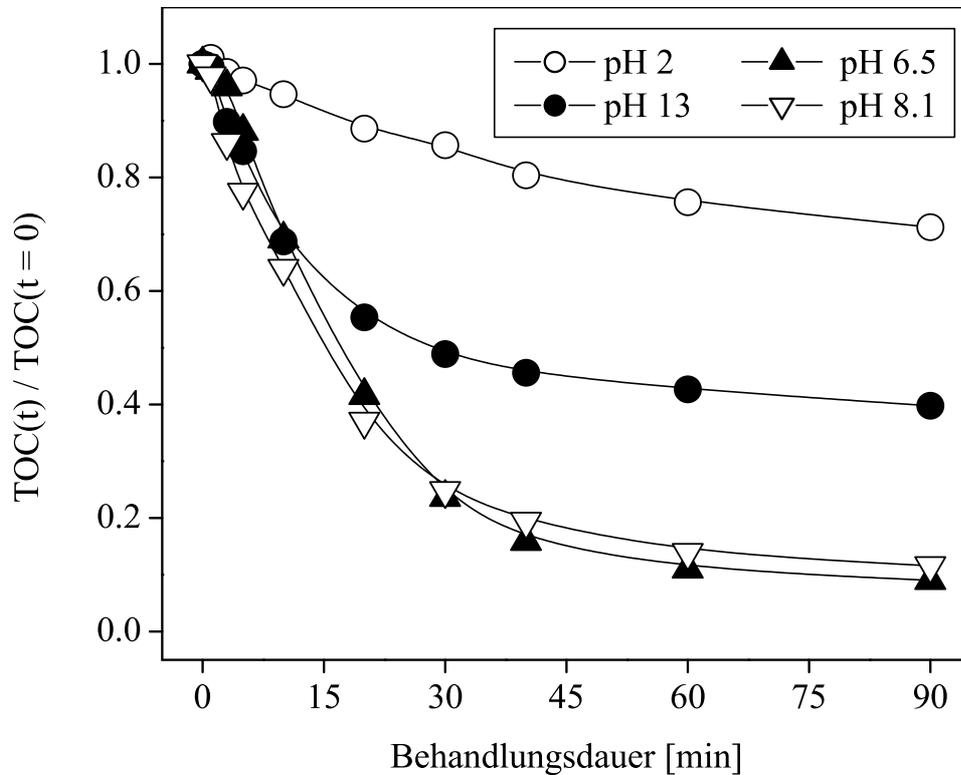


Abbildung 4.10: Einzelbeispiele für den TOC-Abbau als Funktion des pH-Werts.

weitere Wirkung auf das System ausübt. In Experimenten mit Sickerwasser wurde deshalb überprüft, inwiefern eine Steigerung der Abbaueffizienz des UV/O₃-Verfahrens durch die Zugabe von H₂O₂ möglich war (Abbildung 4.11). Bei diesen Experimenten wurde gefunden, daß die Abbaueffizienz des kombinierten Verfahrens bis zu einer Gesamtkonzentration von 0.6 g L⁻¹ H₂O₂ gesteigert werden kann. Als Begründung für diesen Einfluß können zwei zusätzliche Reaktionen angeführt werden. Als erste, allerdings aufgrund der optischen Dichte des Sickerwassers die weitaus ineffektivere, gilt die Spaltung von H₂O₂ durch UV-Licht (Gleichung 3.1). Die zweite Möglichkeit zum Einfluß sind die im O₃/H₂O₂-Verfahren (Seite 29) ablaufenden Reaktionen. Diese laufen nun parallel zu den Reaktionen

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

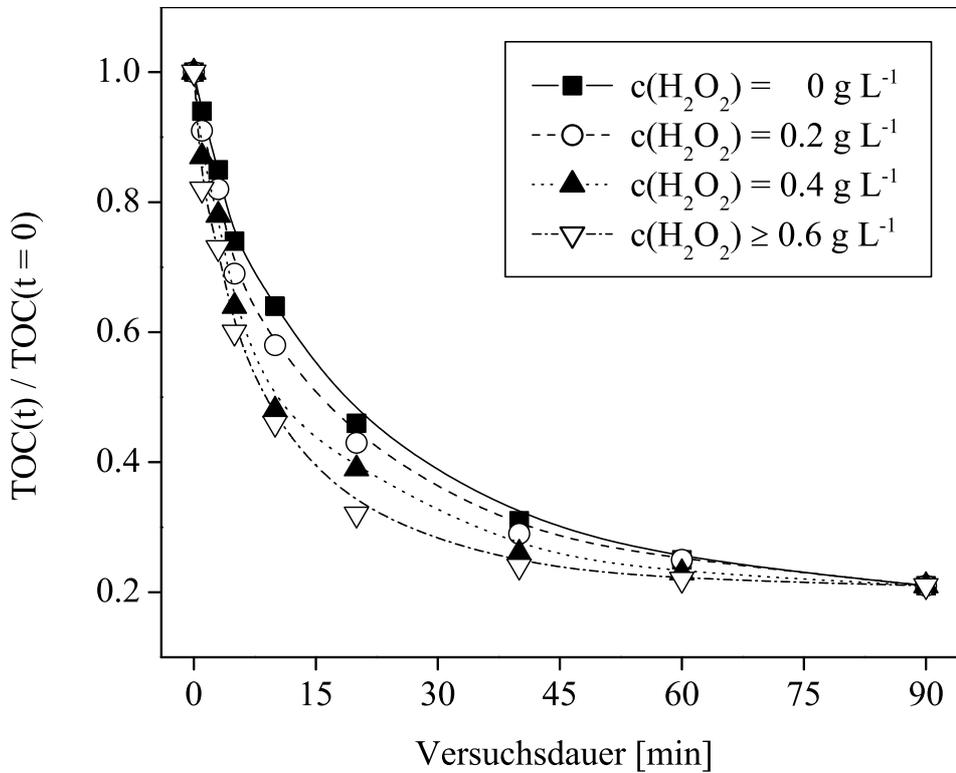


Abbildung 4.11: Verbesserung der Abbaueffizienz des UV/ O_3 -Prozesses durch die Zugabe von H_2O_2 zum Sickerwasser. UV-Intensität = 80 % der Maximalintensität, $\text{c}(\text{O}_3, \text{Gas}) = 100 \text{ g m}^{-3}$.

der Radikalbildung aus dem UV/Ozon-Verfahren ab. Dadurch erreicht die „steady-state“-Konzentration der Hydroxylradikale einen wesentlich höheren Wert, was somit zu einem beschleunigten Abbau der Wasserinhaltsstoffe führt. Die Gesamtabbaurate des TOC-Abbaus wird durch zusätzliches H_2O_2 nicht beeinflusst, d.h. nach einer genügend langen Behandlungsdauer erreichen sowohl das UV/ O_3 -, als auch das UV/ O_3 / H_2O_2 -Verfahren die gleiche TOC-Endkonzentration.

4.2.4 Einfluß des Salzgehalts

Ein nicht zu vernachlässigendes Problem der „*Advanced Oxidation Processes*“ ist die Anwesenheit von Salzen in der Lösung. Neben Carbonaten bzw. Bicarbonaten²²⁴ stört die Anwesenheit von Chlorid empfindlich die Oxidationsfähigkeit der Lösung, da die Hydroxylradikale mit den Chloridionen reagieren und in Konsequenz in ihrer Konzentration abnehmen (Gleichungen 4.2 und 4.3). Außerdem steigt durch die Bildung der Chlorradikale die Möglichkeit der AOX-Bildung. Demzufolge ist eine kleine oder im Idealfall nicht vorhandene Chloridionenkonzentration für die Verfahren von Vorteil. Aus anwendungsrelevanter Sicht ist die Vollentsalzung nicht sinnvoll, da der Aufwand so enorm groß wäre, daß eine Reinigung des Abwassers durch Filtrationstechniken (z.B. Umkehrosmose) sicherlich vorzuziehen wäre. Eine Teilentsalzung ist hingegen leicht zu realisieren und ist, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, vollkommen ausreichend, um eine *de-novo*-Entstehung von AOX im anschließenden UV-oxidativen Prozeß zu unterdrücken.

Natürlich vorkommende Wässer und auch Deponiesickerwässer enthalten immer Chlorid, wobei in Sickerwässern Konzentrationen bis zu 10.000 mg L^{-1} erreicht werden können. Welchen Einfluß Chlorid auf die Abbaueffizienz ausübt, kann man sehr gut in Abbildung 4.12 erkennen. Für diese Versuche wurde frisches Sickerwasser („natürlicher“ Chloridgehalt = 5600 mg L^{-1}) mit zusätzlichen Mengen Chlorid versetzt und danach mit UV/O₃ behandelt. Die weiteren Halogenide Bromid und Iodid wurden bei diesen Aufsalzversuchen außer acht gelassen, da sie nur in vergleichsweise geringen Mengen im Sickerwasser enthalten sind und außerdem Organobromide und Iodide nur in begrenztem Maße in der AOX-Analytik miterfaßt werden. Hohe Salzfrachten sind in der UV-oxidativen Abwasserbehandlung nachteilig, da sie einerseits zur Korrosion von Metallbauteilen beitragen und andererseits durch unerwünschte Nebenreaktionen während des Prozesses den AOX-Gehalt im Abwasser erhöhen können. Das Phänomen der AOX-Neubildung wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen erwähnt und diskutiert, z.B..^{28,225-227} Eine allgemeingültige Lösung zur Behebung der AOX-Neubildung ist bis heute aber unbekannt, so daß für jedes Wasser und jede Matrix eine eigene Strategie angewendet werden muß. Halogenierte Nebenprodukte bei der Desinfektion von Trinkwasser mit Ozon und Chlor oder Chloramine, wie sie von RICHARDSON *et al.*

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

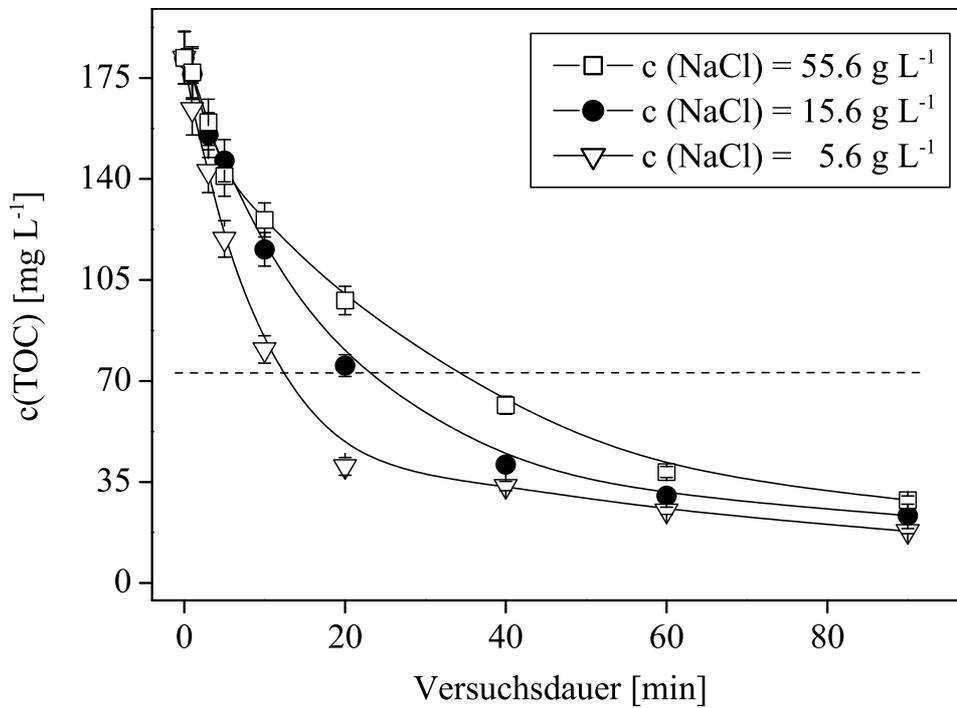


Abbildung 4.12: TOC-Abbau von Sickerwasser als Funktion des Chloridgehalts. UV-Intensität = 80 % der Maximalintensität, $c(\text{O}_3) = 100 \text{ g m}^{-3}$.

gefunden wurden,^{228,229} bestätigen die potentielle AOX-Bildung während der oxidativen Behandlung mit AOPs in Anwesenheit von Halogeniden. In eigenen Testversuchen mit Phenol und NaCl in Wasser wurde die *de-novo*-Entstehung von AOX ebenfalls nachgewiesen (Abbildung 4.13). Phenol wurde deshalb als Modellsubstanz ausgewählt, da Huminstoffe zu einem erheblichen Anteil aus aromatischen Ringsystemen bestehen (siehe Abbildung 4.70) und deshalb ähnliche Ergebnisse erwartet werden können. Zudem kann durch die Herstellung solcher „künstlicher“ Sickerwässer das Problem der natürlichen AOX-Gehalte umgangen werden, so daß nur solche AOX-Gehalte gemessen werden, die aus der Neubildung hervorgehen. Ein Ansatz, warum überhaupt mit einer *de-novo*-Entstehung von AOX

4 Ergebnisse und Diskussion

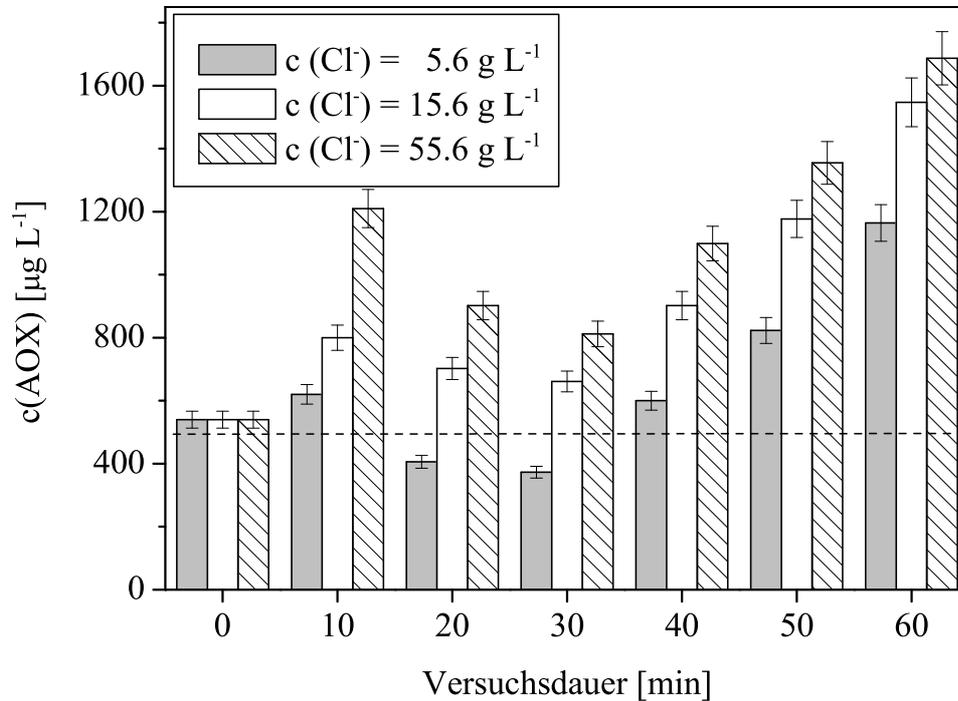
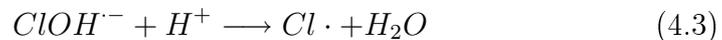
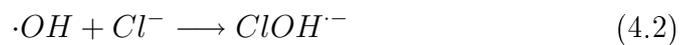


Abbildung 4.13: AOX-Neubildung während der UV/O₃-Behandlung von Sickerwasser mit künstlich erhöhten Chloridgehalten. Versuchsbedingungen: TOC = 200 mg L⁻¹, Chloridkonzentration = variabel, UV-Intensität = 80 %, c(O₃) = 80 g m⁻³. Fehler der AOX-Bestimmung pro Punkt = 1 s (n = 3).

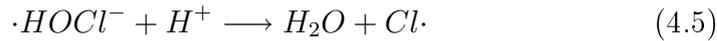
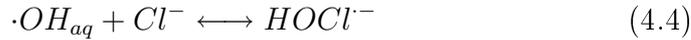
gerechnet werden kann, liegt in folgenden Gleichungen begründet:



Das dabei entstehende Chlorradikal kann nun seinerseits durch radikalische Substitution an organischen Ringsystemen oder Kettengerüsten neue C-Cl-Bindungen aufbauen. Durch diese Bindungsbildung ist aus der ehemals anorganischen Chloridverbindung eine organische Chloridverbindung entstanden, was sich in einer Erhöhung des AOX-Gehalts ausdrückt.

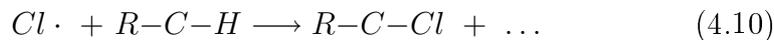
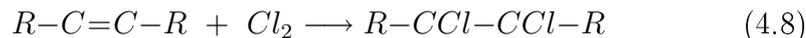
4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Ein weiterer Erklärungsansatz kann bei KNIPPING *et al.* gefunden werden.²³⁰ Sie fanden bei Untersuchungen an NaCl-Aerosolen Chlormoleküle, die nach folgenden Reaktionen gebildet werden:



Der Versuchsreaktor am Institut für Wasserchemie besteht, wie erwähnt, aus einem Dünnsfilm, der von einem Gasraum umgeben ist. Somit kann er als KNIPPING *et al.* analoges System betrachtet werden, da auch hier eine wässrige NaCl-Phase, wenn auch nicht feinverteilt wie in einem Aerosol, vorliegt. Das dabei entstehende Chlorgas wird von der aquatischen Phase aufgenommen und führt zur Bildung von Chlororganoverbindungen.

Dabei kann es auf zwei verschiedenen Wegen reagieren, entweder direkt mit vorhandenen C=C-Doppelbindungen (Gleichung 4.8), oder es kann durch die homolytische Spaltung des Chlormoleküls zur Bildung von Chlroradikalen kommen (Gleichung 4.9), die auch direkt C-H-Bindungen angreifen können (Gleichung 4.10). In beiden Fällen kommt es somit zur Bildung einer neuen C-Cl-Bindung, die zu einer Erhöhung des AOX-Gehalts führt. In Experimenten mit einer wässrigen NaCl-Lösung wurden Konzentrationen bis zu 1 mg L^{-1} Chlor gefunden (Daten nicht gezeigt).



4.2.5 Untersuchungen zur Kombination von Dialyse und UV/O₃-Behandlung

Um das Problem der im letzten Kapitel beschriebenen *de-novo*-Entstehung von AOX bei der UV/Ozon-Behandlung zu umgehen, wurden Experimente mit einer Dialyse als Vorstufe vor der eigentlichen oxidativen

4 Ergebnisse und Diskussion

Behandlung durchgeführt. Durch diese Vorstufe sollte aus dem Sickerwasser soviel Chlorid entfernt werden, daß im anschließenden UV/O₃-Prozeß die *de novo*-Entstehung von AOX keine nennenswerte Rolle mehr spielte und somit ein eindeutiger Abbau erfolgen konnte.

Filtration mit Membranen

Sickerwasser ist eine äußerst komplexe Mischung verschiedener Moleküle, deren Hauptbestandteil oft huminsäureähnliche Verbindungen sind, die in unterschiedlichen Größen vorliegen.²³¹ Um nun eine Trennung von Chlorid und Huminsäuren zu ermöglichen, wurden zwei prinzipiell in Frage kommenden Filtrationsverfahren untersucht: die Ultrafiltration und die Nanofiltration. Beide Methoden gehören zu den *cross-flow*-Filtrationsverfahren, bei denen die zu filtrierende Suspension parallel zur Membranoberfläche bewegt wird (Abbildung 4.14). Sie unterscheiden sich prinzipiell durch die Porenweite der verwendeten Membranen, die einen entscheidenden Einfluß auf die „cut-off“-Molmasse besitzt. Darunter versteht man die Molmasse, welche die Membran noch passieren kann, wobei Moleküle mit einer größeren Molmasse zurückgehalten werden. Für die verwendete Ultrafiltrationsmembran (Celgard NADIR UF-PES-004H) wird ein „cut-off“ von 4 kDa angegeben, für die Nanofiltrationsmembran (Celgard NADIR NF-PES-10) wird der Wert nicht in Dalton, sondern im Rückhaltevermögen für NaCl bei einem Druck von 40 bar angegeben, er beträgt 15 %. Nach einer eigenen AF⁴-Messung (eine Methode zur Trennung von Makromolekülen nach Größe) überdeckt die Molmasse von Sickerwasser einen Bereich bis ca. 20 kDa, mit einem Mittelwert bei ≈ 7 kDa, wobei die untere Grenze nicht angegeben werden kann. Der Grund hierfür liegt in der Nachweisgrenze der Methode. Da die AF⁴-Messungen methodisch auf ein unteres Limit von ca. 1-2 kDa beschränkt sind, ist es nicht möglich, eine präzise Aussage über die Molmassenverteilung in der Nähe oder unterhalb dieser Grenze zu erhalten. Liegt ein beträchtlicher Teil unterhalb dieser Grenze, so bedeutet dieses für die Filtrationen, daß sehr viele Bestandteile des Sickerwassers bei der Ultrafiltration mit dem Chlorid abgetrennt werden, was zwar prinzipiell immer noch mit dem Ziel einer Chloridabreicherung zu vereinbaren ist, methodisch aber nicht sinnvoll erscheint. Diese Vorgehensweise entspräche im Prinzip dem halben Schritt einer Totalfiltration (wie sie mit Um-

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

kehrose erreicht werden kann), an deren Ende ein reines Wasser steht sowie sehr viel Filtrationsschlamm. Diese Totalfiltration wurde bereits angewendet, z.B. in,²³² da sie hier aber nicht erwünscht war, mußte demzufolge die maximale Menge der Huminstoffe zurückgehalten werden. Für die Abtrennung mit Hilfe der Nanofiltrationsmembran wurden sehr gute Ergebnisse aufgrund der Spezifikation seitens des Herstellers erwartet.

Die Dialyse wurde im *cross-flow-Mode* durchgeführt. Die eigens dafür konstruierte Dialyseapparatur nach Abbildung 4.15 bestand aus zwei ausgehöhlten Hälften, die miteinander verschraubt wurden. In deren Mitte befand sich die Membran. Auf beiden Seiten der Dialysezelle waren Anschlüsse für den Zu- und Ablauf des Retentats (Sickerwasser) und des Dialysats (destilliertes Wasser) vorhanden. Mittels integrierter Pumpen wurden die beiden Kreisläufe bewegt. Sie liefen im Gegenstrom zueinander, da so der Übertrag vom Retentat in das Dialysat besser ist als im Falle des Gleichstroms. Die Strömungsgeschwindigkeiten in beiden Kreisläufen wurden auf 10 L h^{-1} eingestellt. Das Fortschreiten der Entsalzung bzw. das Erscheinen der Halogenide im Permeat wurde mittels Ionenchromatographie, der TOC-Gehalt mittels instrumenteller TOC-Analyse verfolgt, wofür nach bestimmten Zeitabschnitten je 1 mL Probe entnommen wurde. Gleichzeitig wurde auch das Volumen kontrolliert, da sich aufgrund der Konzentrationsdifferenzen ein *osmotischer Fluß* vom Permeat in das Retentat einstellt. Damit wird Wasser zunächst in das Retentat überführt und nach Erreichen des Konzentrationsgleichgewichts in das Permeat.

Um die tatsächliche Entsalzung bzw. das Auftreten im Permeat zu verfolgen, wurden die bestimmten Chlorid- bzw. TOC-Konzentrationen mit dem Volumen auf die absoluten Massen umgerechnet:

$$TOC \left[\frac{mg}{L} \right] \cdot V [L] = TOC [mg] \quad (4.11)$$

Mit dieser Rechnung gleicht man die oben erwähnte Wasserflucht aus. Nach Erreichen einer ausreichenden Entsalzung von 90 % wurden die Experimente beendet.

Der Vorteil einer *cross-flow*-Filtration zu einer statischen Filtration liegt in der geringeren Deckschichtbildung (*fouling*) durch die Ablagerung von Feststoffen auf der Membranoberfläche. Dadurch kommt es auch zur Bildung von Biofilmen.²³³ Durch die Deckschichtbildung nimmt der anfängliche Filtratvolumenstrom schnell ab, erreicht aber einen stabilen Endwert.

4 Ergebnisse und Diskussion

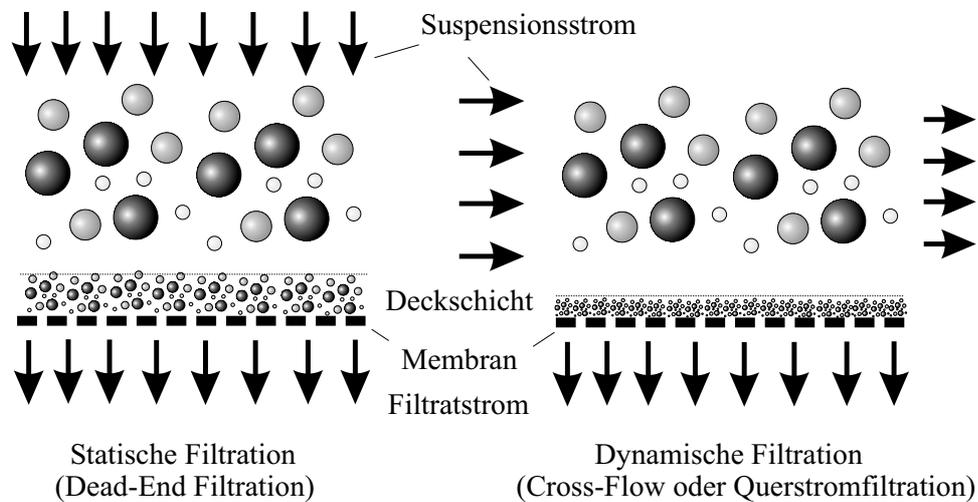


Abbildung 4.14: Prozeßführungen der Membranfiltration.

Durch die Angleichung der Konzentrationsdifferenzen auf beiden Seiten der Membran durch die Ionenbewegungen wird der verlangsamte Volumenstrom noch langsamer, so daß kaum noch eine Dialysewirkung erzielt werden kann. Nach jeweils 24 h wurde deshalb die Dialysezelle geöffnet und der auf der dem Retentat zugewandten Membranseite abgelagerte Biofilm durch Rückspülung von der Gegenseite mit HCl ($c = 1 \text{ mM}$) und Wasser entfernt, um die Dialyseleistung nicht unnötig zu beeinträchtigen. Außerdem wurde das Permeat gegen frisches Wasser ersetzt. Danach wurde die Entsalzung fortgesetzt. Nach dem Erreichen der Zielkonzentration wurden die Retentate in die UV/Ozon-Anlage überführt und hier analog den übrigen Experimenten behandelt.

Die Ultrafiltration ist ein Niederdruckprozeß, die Nanofiltration dagegen ist wie die Umkehrosmose ein druckgetriebener Prozeß. Da der Rückdruck der Membran mit kleinerer Porenweite zunimmt, muß von Seiten des Retentats der Druck erhöht werden, um eine Filtrationsrichtung aufzuzwingen und die Filtrationszeiten nicht unnötig lang werden zu lassen. In den durchgeführten Experimenten wurde aufgrund der einfachen Bauweise des Dialysemoduls kein Druck angelegt, so daß die Dialyseexperimente durchschnittlich 130 Stunden dauerten. Da es sich hier um

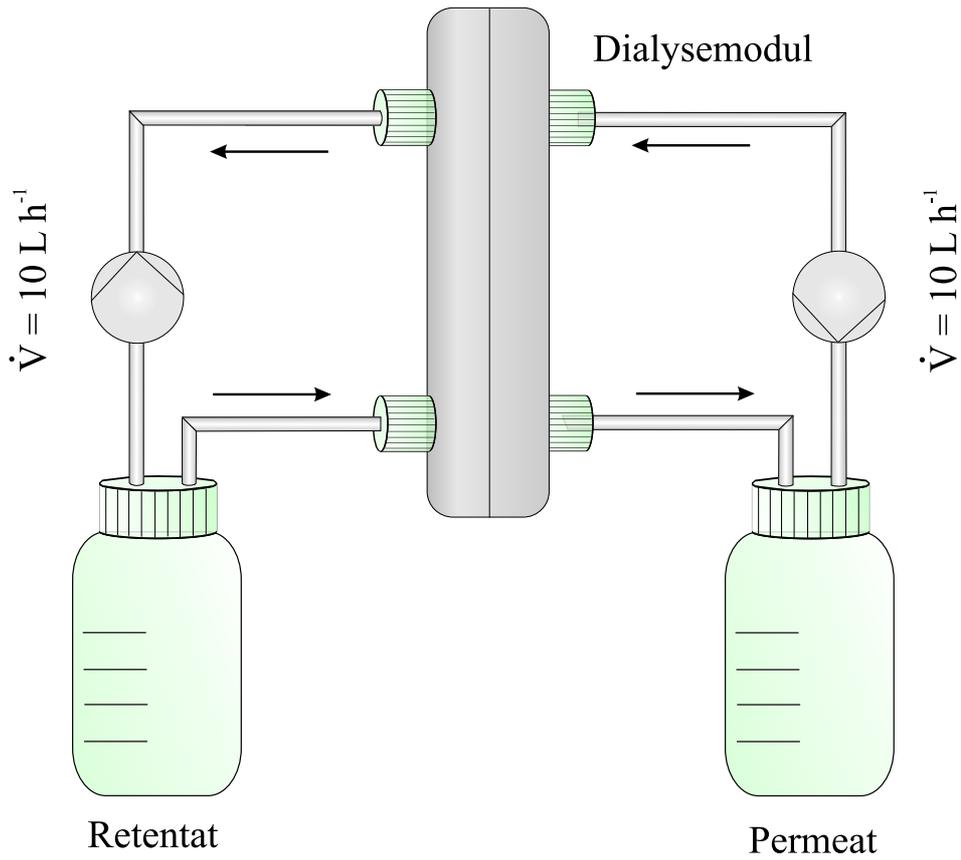


Abbildung 4.15: Aufbau der Dialyseapparatur zur Entsalzung von Sickerwasser mit angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten und -richtungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

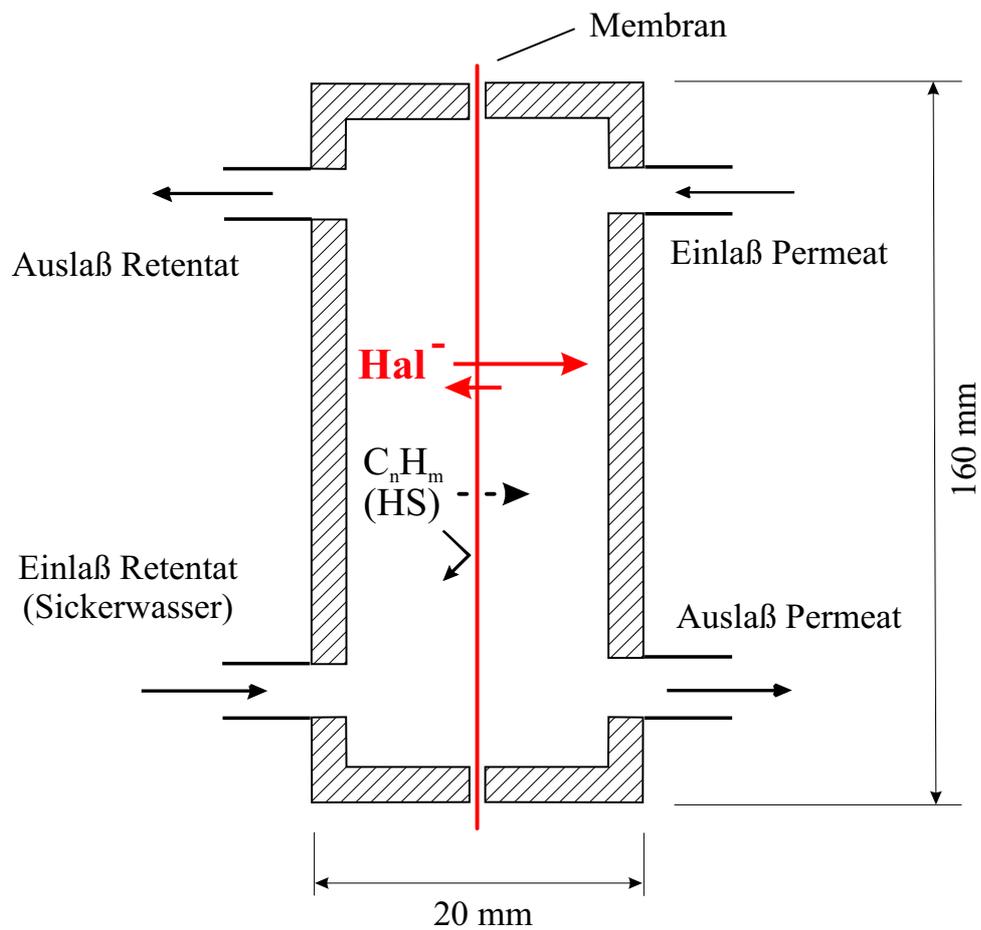


Abbildung 4.16: Querschnitt durch das Dialysemodul mit den wichtigsten Molekül- und Ionenbewegungen zwischen Retentat und Permeat.

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Grundlagenexperimente handelte, spielte diese verlängerte Versuchsdauer keine Rolle.

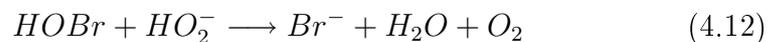
Im Fall der Ultrafiltration fand die Entsalzung erwartungsgemäß schneller als im Fall der Nanofiltration statt (80 h vs. 160 h). Das ist leicht zu erklären, wenn man die Porengröße der Membranen miteinander vergleicht. Je größer die Poren der Membran sind, desto mehr Material kann zur gleichen Zeit abgeführt werden. Allerdings gilt dies sowohl für den organischen als auch für den anorganischen Anteil. Das bedeutet, daß auch verhältnismäßig viele Huminsäuremoleküle mit abgeführt werden, die kleiner als die Porenweite der Membran sind. Durch UV/VIS-Spektren des Retentats konnte zusätzlich zu den TOC-Analysen gezeigt werden, daß sich durch die Dialyse der organische Anteil nur geringfügig veränderte. Damit ist das Kriterium, wonach sich die Organik im Sickerwasser nur geringfügig verändern sollte, erfüllt. Insgesamt wurden bei der Ultrafiltration 37 % des TOC- und 32 % des AOX-Gehalts durch die Dialyse abgetrennt. Die Nanofiltrationsmembran hielt hingegen mehr als 98 % des TOC- und mehr als 97 % des AOX zurück. Nun stellt der schlechtere Rückhalt der Ultrafiltration prinzipiell kein Problem dar, wenn man nur den AOX-Gehalt als Richtwert des aufgereinigten Wassers heranzieht. Nach erfolgter UV-oxidativer Behandlung wird das Abwasser wieder mit dem Retentat vereinigt, wobei die vereinigten Lösungen sowohl für TOC- als auch für den AOX-Gehalt unkritische Werte besitzen. Hier aber genau liegt der Vorteil der langsameren, aber wesentlich gründlicheren Nanofiltration. Für einen gegebenen TOC-Grenzwert von 70 mg L^{-1} darf bei einem Durchdringen von 37 % des TOC-Gehalts und einem Rest-TOC-Gehalt nach der UV-oxidativen Behandlung von 20 % das ursprüngliche Sickerwasser nur einen Maximalwert für TOC von 92 mg L^{-1} besitzen. Bei der Nanofiltrationsmembran liegt dieser Wert (auch für 80 % Abbau mit UV-oxidativer Technik) hingegen bei 550 mg L^{-1} .

Als generell einschränkend für die Kombination aus Dialyse und AOPs zur Vermeidung der *de-novo*-Entstehung von AOX muß die unbestimmte Lebensdauer der Membranen durch mechanische Belastung und chemisch-physikalische Effekte gewertet werden. Je kürzer die Lebensdauer ist, desto teurer ist somit das Gesamtverfahren.

Vorteilhaft hingegen wirkt sich eine Dialysevorstufe auf die Lebensdauer der UV-Lampe aus, da durch die geringere Salzbelastung auch weniger Hydroxylradikale nach Reaktion 4.2 abgefangen werden. Als Folge

4 Ergebnisse und Diskussion

davon ist die Oxidationskraft des Verfahrens höher, so daß sich die Behandlung insgesamt verkürzt. Mit sinkender Chloridkonzentration nimmt die Oxidationsfähigkeit, wie bereits gezeigt wurde, aufgrund der höheren Hydroxylradikalkonzentration zu. Für das konkret vorliegende Sickerwasser wurde eine Verkürzung der Abbaudauer um 21 % erreicht (Abbildung 4.17), wenn der vorgegebene Grenzwert von 70 mg L^{-1} TOC (nach Anhang 51 der Rahmenabwasserverordnung¹²) als Kriterium herangezogen wird. Wesentlich vorteilhafter als die Verringerung der Prozeßdauer ist im konkreten Fall der Einfluß der Kombination auf die AOX-Neubildung. Nach den Gleichungen 4.4-4.7 ist mit einer Neubildung von molekularem Chlor zu rechnen. Entzieht man dem System das Chlorid, so wird diese Bildung nachhaltig unterdrückt (Abbildung 4.18). Man erkennt hier sehr schön, daß die *de-novo*-Bildung von AOX erst dann verstärkt einsetzt, wenn der pH-Wert unter einen Wert von 4 fällt, um das Gleichgewicht von Gleichung 4.4 somit entscheidend nach rechts zu verschieben. Damit verbunden ist eine ebenso wichtige Konsequenz, was den pH-Wert angeht. Er darf sich während der oxidativen Behandlung nicht in den sauren Bereich hinein verschieben, da hier das AOX-Bildungspotential wesentlich höher ist. In einem weiteren Experiment mit Phenol und NaCl bei unterschiedlichen pH-Werten konnte dieser Effekt nachgewiesen werden (Abbildung 4.19). Man erkennt hier die unterschiedlich starken Zunahmen für die AOX-Bildung, je saurer die Lösung ist. Außerdem steigt bei einem pH-Wert = 2 über die gesamte Versuchsdauer hinweg die AOX-Konzentration nicht auf oder über den Grenzwert von $500 \mu\text{g L}^{-1}$ an. Ein weiterer Ansatz für die Erklärung der AOX-Bildung ist möglicherweise die Reaktion zwischen Hydroxylradikalen und Bromid.^{234,235} Das Bromid wird dabei durch die Hydroxylradikale und Ozon oxidiert. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist HOBr, das mit intermediär gebildeten H_2O_2 reagieren kann. Dabei spielt die Ionenstärke der Lösung eine wichtige Rolle. Steigt diese an, so sinken die pK_S -Werte von HOBr und H_2O_2 und damit wird die Reaktion zwischen beiden beschleunigt. Die Beschleunigung der Reaktion



zerstört H_2O_2 und rezykliert Bromid.²³⁶ Damit nimmt die Effizienz des Gesamtprozesses ab, da Ozon nicht so effizient in Hydroxylradikale transferiert wird (die Initialreaktion ist $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2^- + \text{O}_2$ (siehe Gleichung 3.7). Die AOX-Bildung kann nun durch eine höhere Reaktivität

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

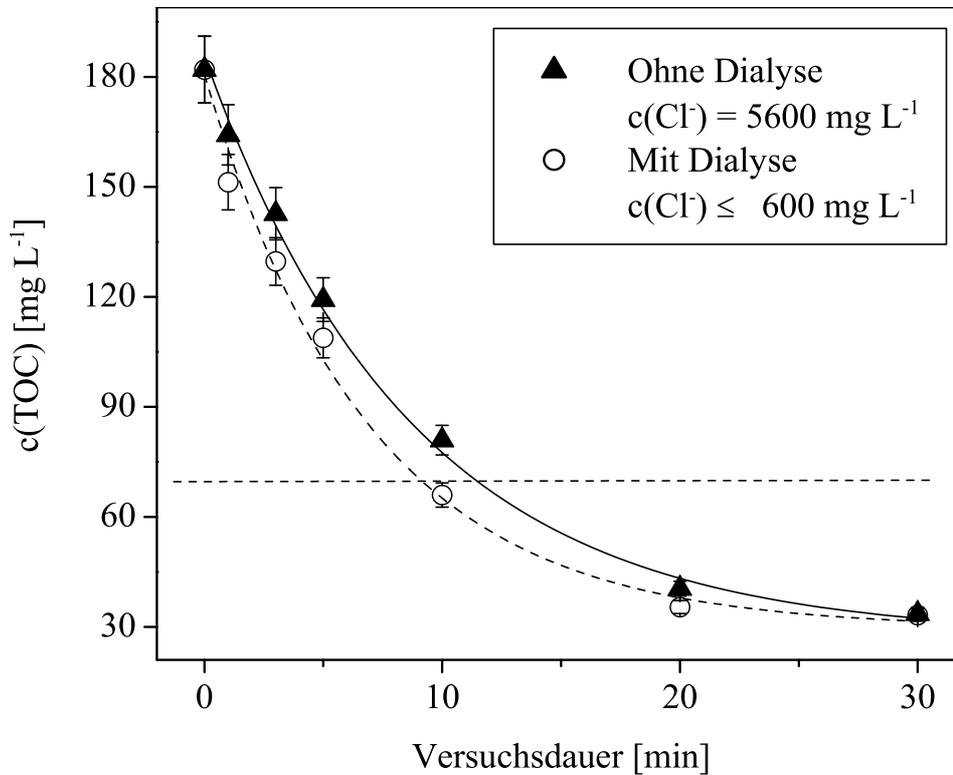


Abbildung 4.17: Abbau der TOC-Konzentration mit UV/O₃ mit und ohne vorherige Dialyse mittels Nanofiltrationsmembran Celgard NADIR NF-PES 010 (Analysen pro Meßpunkt n = 3, Fehler = 1 s).

von OBr⁻ mit TOC im Vergleich zu HOBr erklärt werden. Eine erhöhte OBr⁻-Konzentration ist aber die Folge einer höheren Ionenstärke. Somit sollte die Erhöhung der Ionenstärke zu einer erhöhten AOX-Bildung führen. Um diese Hypothese zu testen, wurden Experimente mit Dialyse und anschließender Addition von Bromid durchgeführt. Wenn die obige Hypothese richtig ist, müßte es einen signifikanten Unterschied vor und nach der Dialyse mit Readdition von Bromid geben. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.20 zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden AOX-Verläufen, so daß daraus gefolgert werden muß, daß die hypothetische Reaktion mit Bromid keinen dominierenden Einfluß auf

4 Ergebnisse und Diskussion

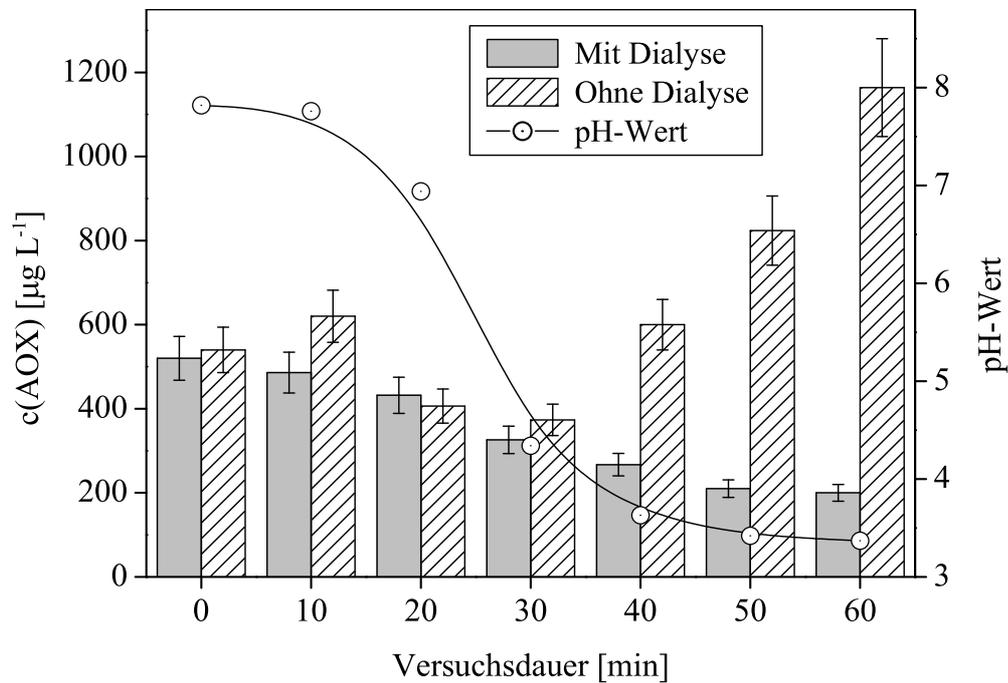


Abbildung 4.18: Abbau der AOX-Konzentration von Sickerwasser mit UV/O₃ vor und nach erfolgter Dialyse mittels Nanofiltrationsmembran Celgard NADIR NF-PES 010 im Vergleich zum pH-Wert der Lösung (Fehler AOX-Konzentration = 1 s (n = 3), Fehler pH-Wert = 0.03 pH-Einheiten).

die AOX-Bildung ausübt und damit nur die Chloridkonzentration für die AOX-Bildung verantwortlich ist.

4.2.6 Änderung der Kühlwassertemperatur

Eine Verringerung der Kühlwassertemperatur der ozonerzeugenden Einheit hätte den Vorteil, daß mehr Ozon in der flüssigen Phase gelöst wird (Abbildung 4.21²³⁷) und somit die Effizienz weiter gesteigert werden könnte. Diese Möglichkeit ist in technischen Großanlagen bzw. in kommerziellen Ozongeneratoren bereits realisiert (z.B. von OZONIA²³⁷), sie kam aber aus technischen Gründen nicht zum Einsatz.

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

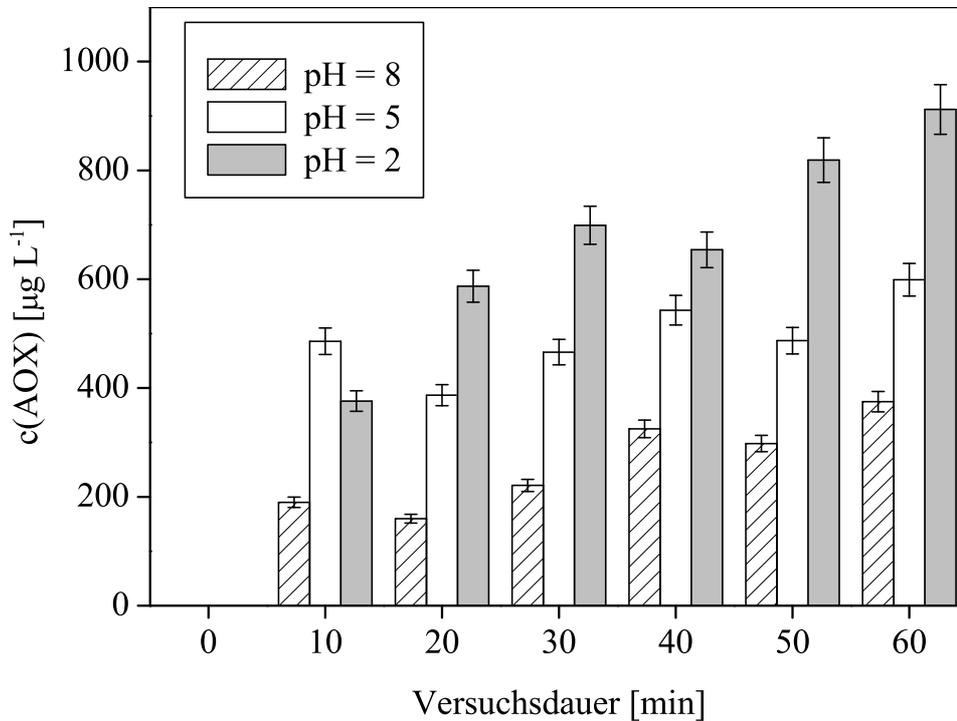


Abbildung 4.19: AOX-Bildung während der UV/O₃-Behandlung in einem NaCl-haltigen phenolischen Modellsystem für unterschiedliche pH-Werte (Versuchsbedingungen: $c(\text{O}_3, \text{Gas}) = 80 \text{ g m}^{-3}$, UV-Intensität = 80 %, $c(\text{Phenol}) = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $c(\text{NaCl}) = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, Fehler AOX-Bestimmung = 1 s (n = 3)).

4.2.7 „Optical Multiplexing“ – Überwachung des Gesamtprozesses sowie Bestimmung der relativen Intensität der UV-Lampe

Im Abschnitt über die Grundlagen der UV/O₃-Behandlung wurde bereits gezeigt, daß die Bildung von Hydroxylradikalen direkt von den Parametern Ozonkonzentration und UV-Intensität abhängt. Letztere kann nun durch unterschiedliche Gründe stark variieren, sei es durch lange Betriebsdauer oder Ablagerungen auf den äußeren Hüllrohr des Kühlmantels. Die

4 Ergebnisse und Diskussion

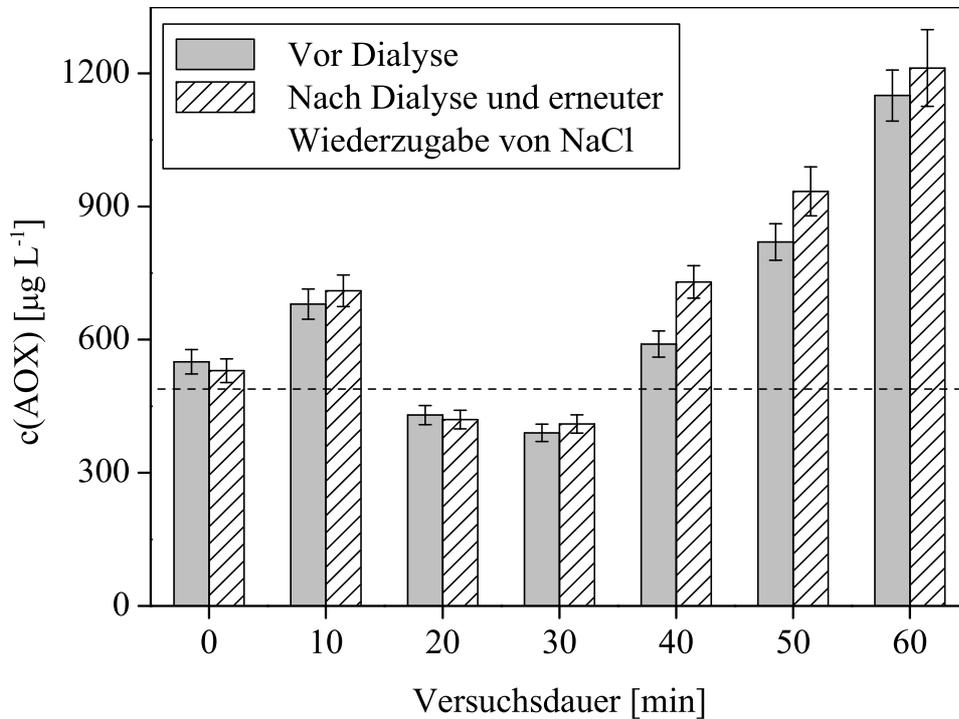


Abbildung 4.20: AOX-Bildung während der UV/O₃-Behandlung vor und nach der Dialyse mit anschließender Readdition von Chlorid zum Dialysat und erneuter UV/O₃-Behandlung (Pro Meßpunkt: n = 3, Fehler = 1 s).

Ozonkonzentration kann ebenfalls stark schwanken, wenn z.B. ein Fehler am Generator auftritt oder durch eine Leckage an den Zuleitungen das O₂/O₃-Gemisch entweicht. Der erste Fall wird für gewöhnlich durch elektronische Überprüfung innerhalb des Generator seitens des Herstellers gewährleistet, außerdem kann ein Fehler am Generator, wie in der Versuchsanlage realisiert, durch ein internes UV-Spektrometer erkannt werden, der zweite Fall kann durch eine integrierte Raumluftüberwachung nachgewiesen werden.

Problematisch ist die Situation für die UV-Lampe. Sie sitzt im Inneren einer vollständig geschlossenen und für Licht undurchlässigen Geo-

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

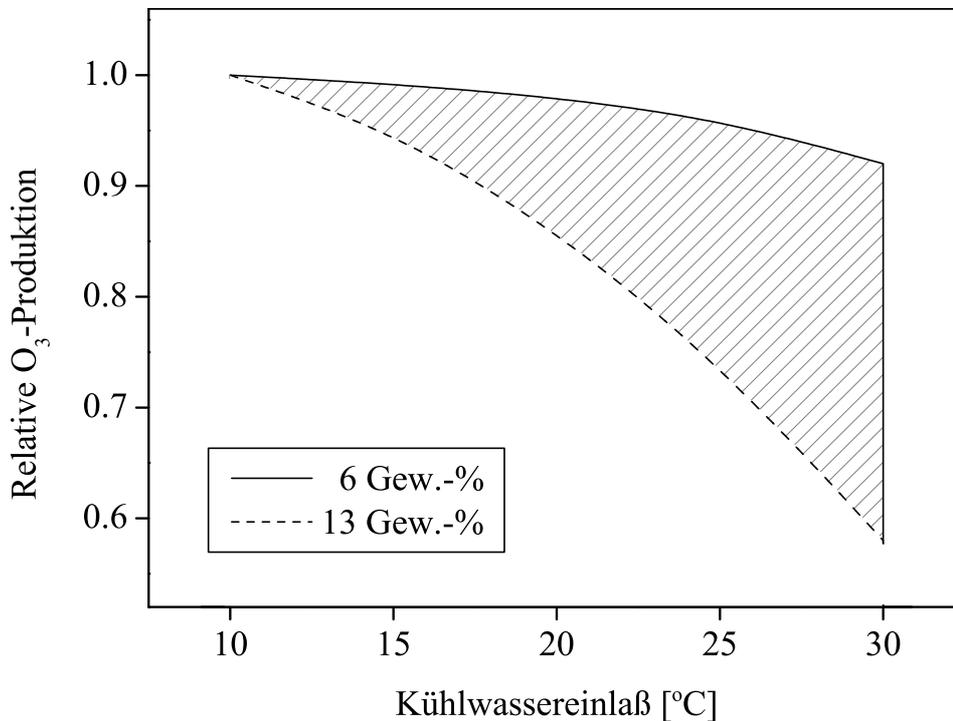


Abbildung 4.21: Einfluß der Kühlwassertemperatur auf die Ozonausbeute für unterschiedliche Ozonzielkonzentrationen (Gas = Sauerstoff, Druck = 1 bar(g), elektrische Dichte = konstant, Kühlwassertemperaturanstieg = 5 °C).

metrie (Foto des Reaktors siehe Abbildung 4.22). Eine visuelle Kontrolle ihres Zustands (z.B. Ablagerungen) ist somit nicht möglich. Um dennoch ein Maß für die (relative) UV-Intensität ableiten zu können, ist eine neue Strategie, basierend auf dem Abbau einer Testsubstanz unter Zuhilfenahme des „Optical Multiplexings“ erarbeitet worden. Die üblichen Methoden zur Bestimmung von Intensitäten beruhen auf aktinometrischen Messungen, bei denen die Quantenausbeute der Reaktion einer bekannten Verbindung untersucht wird.²³⁸⁻²⁴⁰ Für diesen Zweck existieren verschiedene Aktinometer für unterschiedliche Wellenlängenbereiche:²⁴¹ Sauerstoff (Wellenlängenbereich: 130–190 nm), CO₂ (< 170 nm), Anthracen in Benzol (240–390 nm), Natriumferrioxalat (250–500 nm), Uridin (200–

4 Ergebnisse und Diskussion

290 nm). Eine neue aktinometrische Methode für Photostabilitätstests im Bereich $\lambda = 290\text{--}400\text{ nm}$ wurde kürzlich von ALLEN *et al.* vorgestellt, die auf der Basis von 2-Nitrobenzaldehyd funktioniert.²⁴² LINDEN und DARBY²⁴³ führten Intensitätsmessungen u.a. mit Hilfe eines Bioassays (MS2-Phage) durch. Direktere Messungen gelangen mit einem TiO_2 -Sol, bei dem durch die Einwirkung von UV-Strahlung die ursprüngliche Transparenz durch eine Farbänderung abgelöst wird.²⁴⁴ Alle diese angeführten Methoden sind zwar prinzipiell auch für die UV/ O_3 -Anlage geeignet, sie haben aber einen relativ hohen Zeitaufwand und Chemikalienverbrauch. Da die Überwachung neben Routinemessungen auch für Störfälle sowie zwischenzeitliche Zustandstests geeignet sein sollte, wurde auf den Einsatz der aktinometrischen Verfahren verzichtet.

4.2.7.1 Das Grundprinzip des „Optical Multiplexing“

Um mehrere Transmissionsmeßzellen mit einer Lichtquelle bzw. Detektor zu verbinden, nutzt man einen optischen Multiplexer. Darunter versteht man eine Meßvorrichtung, die mechanisch oder optisch wie eine Weiche den Kontakt zwischen den erforderlichen Anschlüssen herstellt. Verschiedene Ein- und Ausgänge können somit beliebig miteinander kombiniert werden.

Im konkreten Fall ist ein optischer Multiplexer zum Einsatz gekommen, der am Institut im Rahmen einer Dissertation von BEIER entwickelt wurde.^{245,246} Dieser Multiplexer ermöglichte die faseroptische Verbindung einer Lichtquelle (He-Ne-Laser) mit bis zu acht Meßzellen, wobei in den Versuchen zur Anlagenüberwachung nur zwei Kanäle belegt wurden, die mit den Meßzellen an der Anlage verbunden waren. Die beiden Meßzellen wurden über eine drehbar angebrachte Verbindungsfaser abwechselnd angesteuert, das jeweilige transmittierte Licht von einer Photodiode detektiert und die Photospannung aufgezeichnet. Mittels eines angeschlossenen Computers mit A/D-Wandlerkarte wurde der Multiplexer gesteuert und die Daten aufgezeichnet (die entsprechenden Programme hierfür wurden mit National Instruments LabVIEW 5.1 geschrieben). Für die Überwachungsversuche wurde eine Meßzelle direkt am Einlauf des Reaktors installiert und eine weitere Zelle direkt an dessen Ausgang (Abbildung 4.24). Somit erhält man Aussagen über die optischen Eigenschaften der Lösung in der Anlage, sowie über deren Abbau im Reaktor. Wird nur die Trans-



Abbildung 4.22: Photographie des UV-Reaktors der UV/Ozon-Anlage mit integrierten Transmissionsmeßzellen im Zu- und Ablauf des Reaktors.

4 Ergebnisse und Diskussion

mission einer Zelle (mit oder ohne Schalten des Multiplexers) betrachtet, so kann der Abbau in der Anlage spektroskopisch verfolgt werden. Durch das LAMBERT-BEER'sche Gesetz wird der Zusammenhang zwischen der Extinktion (bzw. Transmission) und der zugehörigen Konzentration beschrieben. Es ist aber nicht möglich, einen einheitlich gültigen Zusammenhang zwischen der Extinktion E und dem entsprechenden TOC-Gehalt für alle Arten von Sickerwasser zu erreichen. In Experimenten mit unterschiedlich stark verdünntem Sickerwasser wurde gezeigt, daß der Zusammenhang zwischen der Extinktion E und dem TOC-Gehalt nicht eindeutig ist (Abbildung 4.23).

Oberhalb eines bestimmten TOC-Gehalts knicken die Kurven stark ab, was darauf zurückzuführen ist, daß bei dem oxidativen Abbau zunächst eine Zerstörung der chromophoren Gruppen durch die Reaktion mit Ozon stattfindet und erst in den nächsten Schritten das Kohlenstoffgerüst zerstört wird. KU *et al.* liefern eine ähnliche Beobachtung während des Abbaus von Monocrotophos.²⁴⁷ Sie fanden, daß zunächst die C=C-Doppelbindungen aufgebrochen werden und erst anschließend die Reaktion mit Hydroxylradikalen stattfindet.

Die Zelle nach dem Reaktor ist für diese Überwachungszwecke wesentlich besser geeignet, da nach dem Reaktor eine bessere Aufreinigung als davor gegeben ist und so vor dem Ableiten aus der Anlage eine Endkontrolle stattfinden kann. Zudem wird Ozon im Reaktor photolytisch oder durch Reaktion fast vollständig abgebaut (Tabelle 4.4), so daß der Einfluß auf das Meßsignal klein wird (nach Abbildung 3.6 liegt das Absorptionsmaximum von Ozon bei $\lambda = 260$ nm, also in unmittelbarer Nähe der Meßwellenlänge). An dieser Stelle muß noch einmal betont werden, daß sich die optische Überwachung nur für die Aufnahme von „Ganglinien“ eignet, eine exakte TOC-Analyse ist den apparativen Verbrennungsmethoden vorbehalten. Neuerdings können durch Küvettentests der Firma Dr. Lange ebenfalls DIN-konforme TOC-Analysen durchgeführt werden,²⁴⁸ wobei die Gesamtprozedur 2.5 h dauert, was zwar nicht für *Online*-Überwachungen geeignet ist, Proben eines ganzen Tages können aber noch bequem am gleichen Tag analysiert werden. So dauern z.B. 30 Proben eben nur die erwähnten 2.5 h, bei einer apparativen Analyse dauert die gleiche Probenzahl 11 h, da die Probenanalyse nur sequentiell und nicht simultan erfolgen kann.

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Tabelle 4.4: Ozonabbau im Photoreaktor für unterschiedliche Eingangskonzentrationen und UV-Intensitäten.

$c(\text{O}_3)[\text{mg L}^{-1}]$ (Einlaß)	UV-Intensität [%]	$c(\text{O}_3)[\text{mg L}^{-1}]$ (Auslaß)
1.0	0	0.97
1.0	50	0.01
1.0	100	<i>n.n.</i>
2.1	0	2
2.0	50	0.4
2.0	100	<i>n.n.</i>
3.1	0	2.8
2.9	50	1.3
3.3	100	0.1

Da das Meßsignal der Photodiode ein Spannungssignal ist, wurde diese Spannung zunächst gegen die entsprechende Exktinktion kalibriert. Hierzu wurden Lösung unterschiedlicher Konzentration aus Malachitgrün hergestellt und durch die Zellen gepumpt. Malachitgrün wurde deshalb ausgewählt, da diese Verbindung bei $\lambda = 632 \text{ nm}$ eine im Vergleich zu Sickerwasser hohe Extinktion besitzt. Für Demonstrationszwecke des Multiplexings an der Anlage war diese Lösung ausreichend. Für Messungen mit Sickerwasser wäre ein Stickstofflaser besser geeignet, da er mit seiner Wellenlänge von $\lambda = 337 \text{ nm}$ in einem Bereich des Absorptionsspektrums liegt, bei dem noch ausreichend hohe Signale zu erwarten sind. Außerdem absorbieren weder Ozon noch Wasserstoffperoxid bei dieser Wellenlänge, was vorteilhaft für die *On-line*-Messung ist. Da die an der Photodiode entstehende Spannung proportional zum transmittierten Licht ist, erhält man für steigende Konzentrationen in der Lösung eine fallende Spannung an der Photodiode (Abbildung 4.25). Somit stehen die Abbaukurven auf dem Kopf, was aber für das Ziel der Reaktorüberwachung ohne Belang ist, da, wie weiter unten gezeigt wird, nur die Differenz der Kurven interessant sind.

Die Messung der UV-Absorption wird nach DIN 38404 auch als SAK (*spektraler Absorptionskoeffizient*) bezeichnet. Er wird dabei wie folgt

4 Ergebnisse und Diskussion

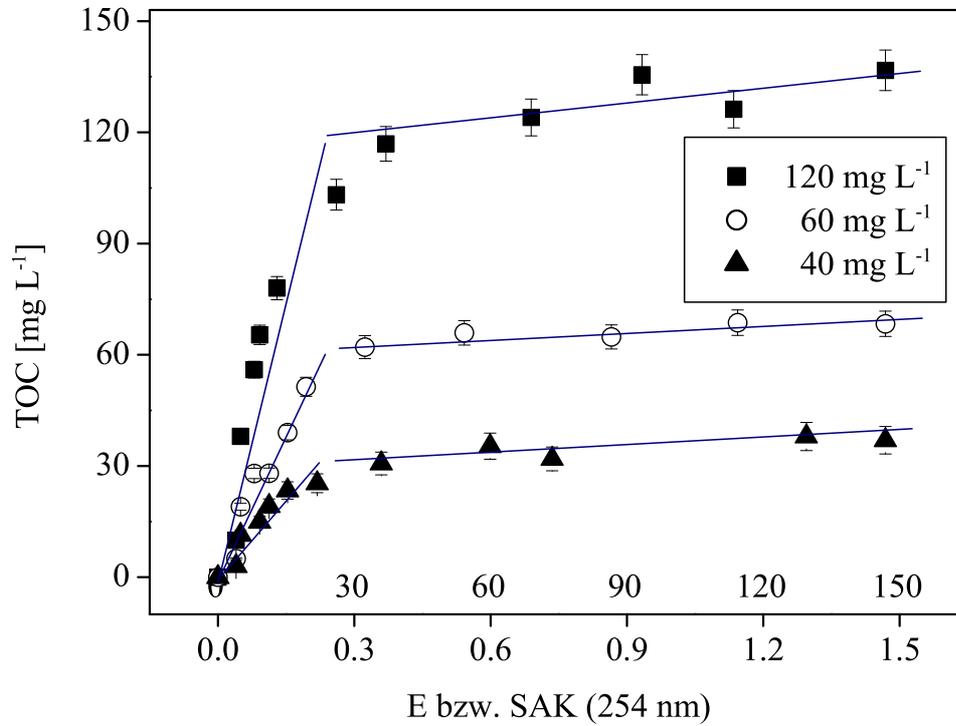


Abbildung 4.23: Aus Abbauxperimenten ermittelter Zusammenhang zwischen der Extinktion bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($d = 10 \text{ mm}$) und dem zugehörigen TOC-Gehalt [mg L^{-1}] bzw. SAK [m^{-1}] für unterschiedliche TOC-Anfangsgehalte (Fehler TOC-Bestimmung = 1 s ($n = 3$)).

definiert:²⁴⁹

$$SAK(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{d} \cdot f \quad [\text{m}^{-1}] \quad (4.13)$$

mit: $E(\lambda)$ = Extinktion [-],
 d = Weglänge [cm],
 f = Quotient aus [m] und der Einheit der Weglänge.

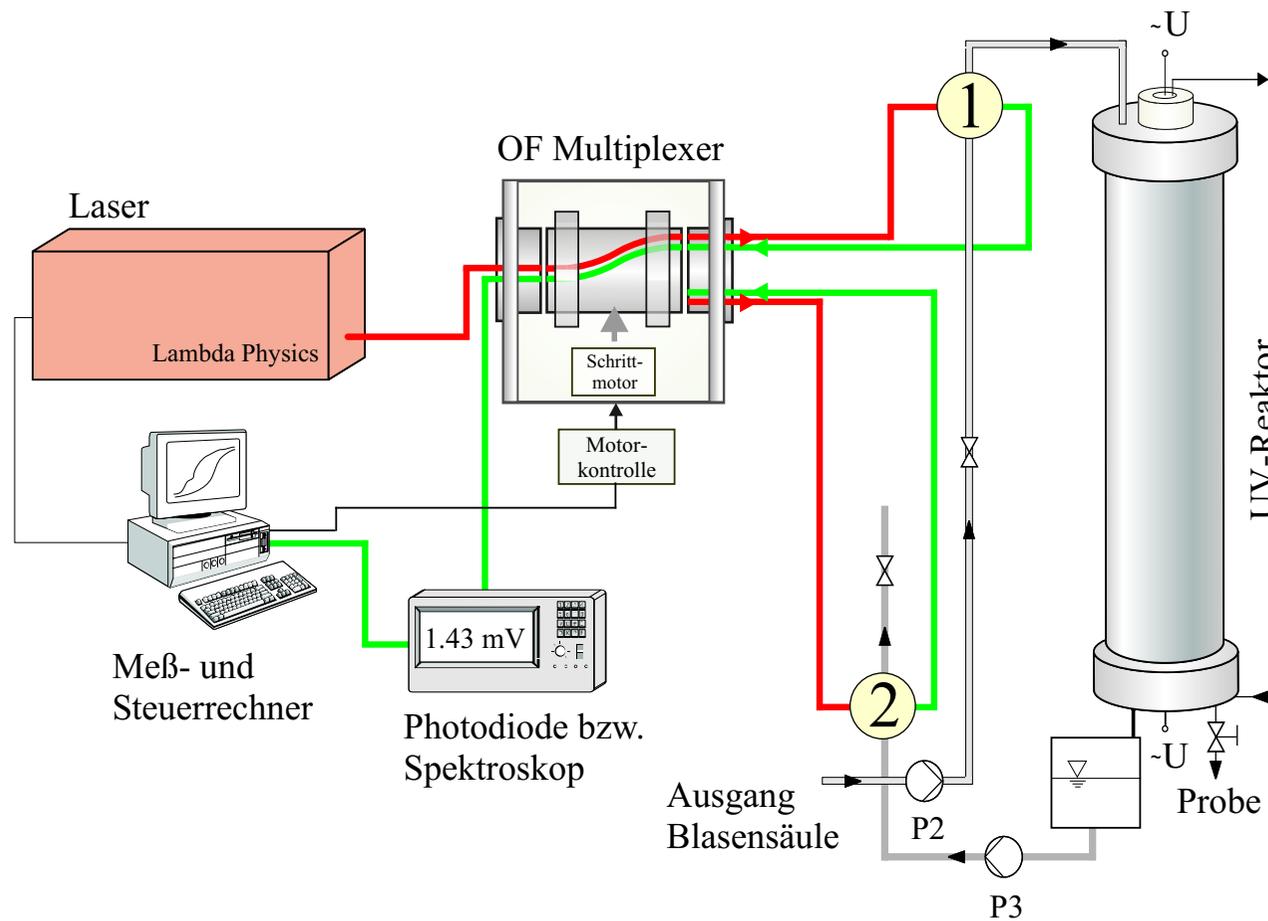


Abbildung 4.24: Prinzip des „Optical Multiplexing“ mit zwei Transmissionsmeßzellen am UV-Reaktor der Versuchsanlage.

4 Ergebnisse und Diskussion

Wie erwähnt, existiert aber kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem SAK und dem korrespondierenden TOC-Gehalt der Lösung, wie vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlich verdünnten Sickerwasserproben zeigten (Abbildung 4.23). Die Kurven haben zwar das prinzipiell gleiche Aussehen (einen Bereich mit linearem Zusammenhang und ein Plateau), aber einem SAK-Wert können mehrere TOC-Gehalte zugeordnet werden. Einzig und allein die Aufnahme von Ganglinien sind möglich, also ob sich der TOC-Gehalt erhöht oder verringert. Ein eindeutiger und generell gültiger Zusammenhang existiert dagegen nicht.

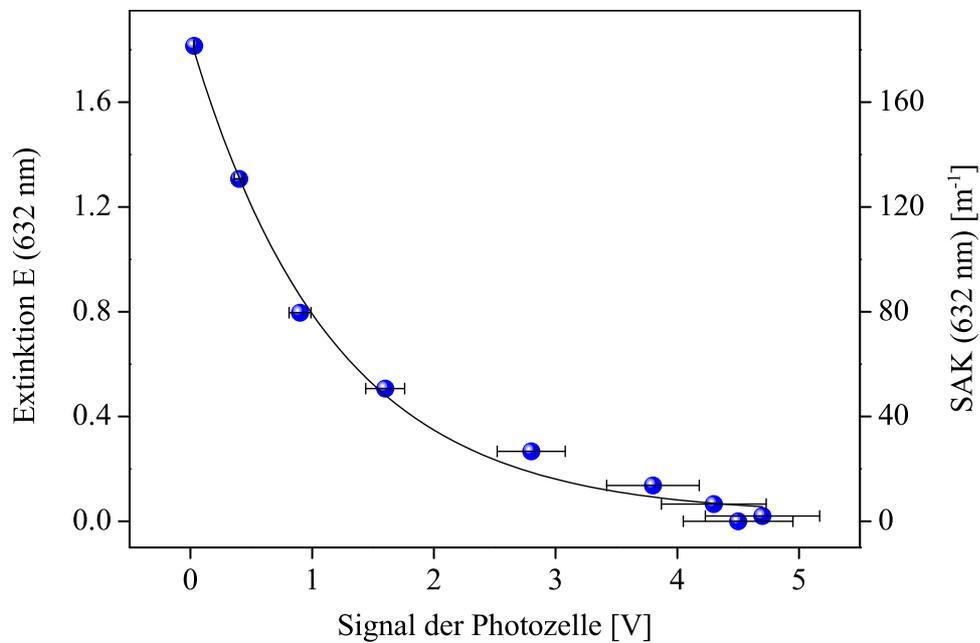


Abbildung 4.25: $E(632\text{ nm})$ bzw. $\text{SAK}(632\text{ nm})$ vs. entsprechende Spannung für die Photodiode des Multiplexingsystems. Gleichung der Fitkurve: $E = 1.83(\pm 0.05) \cdot e^{1.22 \pm 0.07 \cdot x}$, $r = 0.9928$, Fehler pro Spannung Photozelle = 1 s ($n = 3$).

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

Durchführung eines Experiments

Nach dem LAMBERT-BEER'schem Gesetz kann die Veränderung einer Konzentration innerhalb einer Lösung direkt durch die Änderung der Extinktion bzw. Transmission bei einer Wellenlänge registriert werden. Werden nun Abbauxperimente mit Hilfe dieses Multiplexingsystems überwacht, so erhält man für abnehmende TOC-Gehalte aufgrund der oben erwähnten Zusammenhänge steigende anstelle fallender Kurven. Damit man erkennen kann, wann der Abbau vollständig ist, wird vor dem Beginn der Gaszuleitung und dem Einschalten der UV-Lampe für eine kurze Zeit (z.B. 15 s) die Spannung der Photodiode aufgezeichnet, ohne daß sich etwas in den Zellen befindet. Dieser Fall entspräche dem vollständigen Abbau. Danach werden die Pumpen eingeschaltet und die sich einstellende Spannung ebenfalls für einen kurzen Zeitraum aufgezeichnet. Dieser Fall entspricht keinem Abbau. Somit erhält man zwei Extrempunkte, zwischen denen sich die Spannung während des Abbauxperiments bewegen muß. Das Experiment wird dann als beendet betrachtet, wenn die obere Grenzspannung erreicht wird. Da im Reaktor durch Oxidation das Malachitgrün abgebaut wird, ist die Extinktion danach geringer als davor, somit ist die Spannung höher. Der Zeitabstand von Zelle zu Zelle beträgt drei Sekunden, die Schaltdauer des Multiplexers ca. 1.5 s. Somit kann genau die Volumeneinheit von Zelle 1 drei Sekunden später in Zelle 2 noch einmal gemessen werden. Daraus erhält man den Abbau dieser Probe. Nach dem Reaktor wird die Probe wieder zurück in die Blasensäule gepumpt, wo sie sich mit noch nicht behandelter Probe vermischt. Als Folge sinkt die Konzentration hier ab. Dieses Absinken geschieht sehr langsam, da die Volumina sehr unterschiedlich sind (100 mL vermischen sich mit drei Litern). Sie reicht aber aus, um in Zelle 1 (vor dem Reaktor) als Veränderung registriert zu werden. Im nächsten Durchgang erfolgt wiederum die gleiche Bestrahlung mit dem gleichen Photonenstrom, wobei sich die Konzentration der Lösung aber nur sehr wenig verändert hat.

Als Folge dessen steigt die Spannung der Zelle 2 (hinter dem Reaktor) in jedem Zyklus immer schneller an. Die Extinktion in Zelle 1 steigt anfangs aufgrund der erwähnten Rückvermischung wesentlich langsamer an und beschleunigt sich erst später. Mit fortschreitender Dauer der Behandlung wird immer mehr Substanz abgebaut und beide Kurven nähern sich

4 Ergebnisse und Diskussion

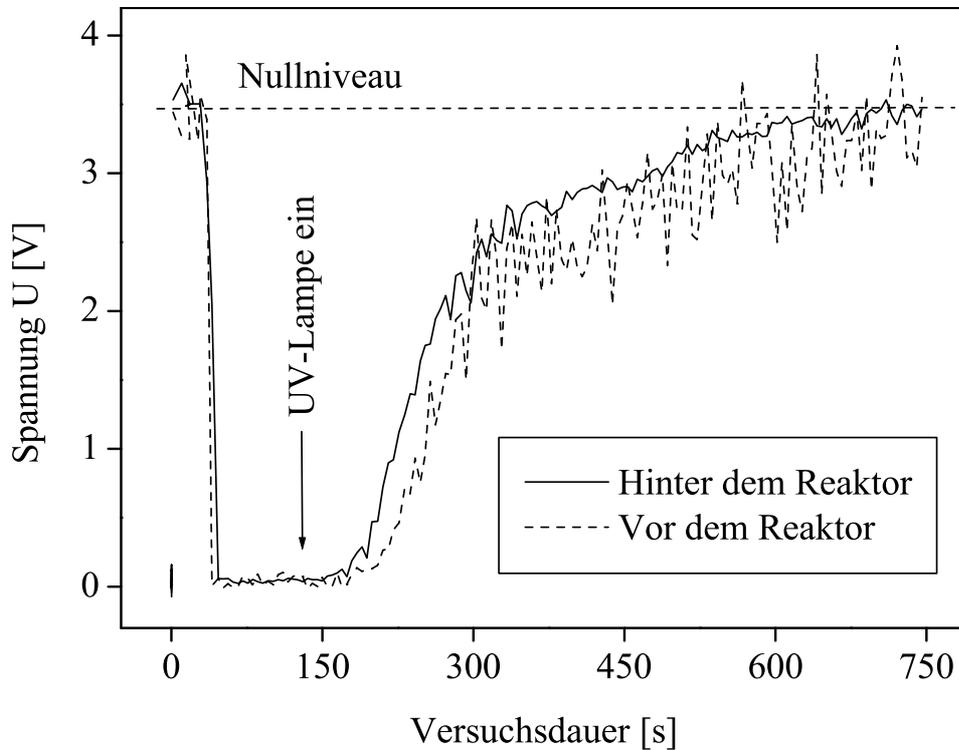


Abbildung 4.26: Mit Hilfe von „Optical Multiplexing“ überwachtetes Abbauexperiment mit UV/O₃ einer Malachitgrünlösung ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$). Versuchsbedingungen: UV-Leistung = 80 %, $c(\text{O}_3, \text{ Gas}) = 100 \text{ g m}^{-3}$.

einander an, um sich schließlich wieder zu treffen, wenn der Abbau nahezu vollständig abgelaufen ist. Damit erklärt sich der Verlauf der Kurven, der bei gleicher Startkonzentration der Lösung nur von der UV-Intensität abhängt (Abbildung 4.26). Je größer diese ist, desto schneller wird die Testsubstanz abgebaut. Infolge dessen sind die Kurven steiler und liegen dichter beieinander. Das Gegenteil gilt bei kleineren UV-Intensitäten, sie sind auf der Zeitachse nach hinten verschoben und verlaufen flacher. Der interessante Effekt hierbei ergibt sich aus der Subtraktion beider Kurven. Dadurch entstehen Diagramme mit Meßwerten, in die sich nach unten geöffnete Parabeln einpassen lassen (Abbildung 4.27). Die Scheitelpunkte dieser Parabeln sind dabei proportional zur jeweiligen UV-Intensität der

Lampe (Abbildung 4.28). Die unterschiedlich starken Zacken der beiden Meßkanäle rühren von zwei Effekten her. Zum einen ist die Rückvermischung nach einem Durchlauf nicht vollständig, so daß kleine Konzentrationsunterschiede in der Lösung vorliegen, zum anderen sind die Kanäle des Multiplexers unterschiedlich stark schwankungsanfällig (Abbildung 4.29).

4.2.8 Spektroskopische Überwachung des Gesamtprozesses

Die im letzten Kapitel bereits angeführte spektroskopische Überwachung des Gesamtprozesses kann prinzipiell mit verschiedenen optischen Methoden durchgeführt werden. Dabei wird in Abhängigkeit von der Matrix des Wassers die optischen Eigenschaften als Funktion der Konzentration verfolgt. Wie bereits erläutert, sind in komplizierten Mischungen wie Sickerwässern damit naturgemäß keine eindeutigen Konzentrationsbestimmungen durchführbar, so daß man als spektroskopische Größe sogenannte *Ganglinien* erhält. Diese beschreiben das phänomenologische Verhalten der Lösung bzw. des Abwassers, d.h., ob die Konzentration ansteigt, bzw. abfällt.

Für diese Zwecke sind prinzipiell vier verschiedene Methoden geeignet: die UV-Spektroskopie, die Fluoreszenzspektroskopie, die FT-IR-Spektroskopie sowie die Photoakustik.

Die am besten geeignete und universellste Methode ist die UV-Spektroskopie. Bei dieser Methode wird der Umstand ausgenutzt, daß Huminsäuren einen hohen Anteil an aromatischen Systemen beinhalten (Abbildung 4.70). Diese Methode hat den Vorteil, daß die überwiegende Mehrzahl aller natürlichen Moleküle UV-aktiv und damit nachweisbar sind. Als sehr gut brauchbar hat sich für die Messung die Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ herausgestellt. Genau aber hier liegt das einzige Problem dieser Methode. Soll während einer UV/O₃-Behandlung eine *On-line*-Überwachung erfolgen, so kommt es zu einer spektroskopischen Überlagerung, da Ozon bei 254 nm ebenfalls sehr stark absorbiert (siehe Abbildung 3.6). Um dieses Problem zu umgehen, kann das Ozon durch chemische Reaktion zerstört werden (z.B. durch die Zugabe von 1,3-Butadien-4-ol), wobei die Injektion

4 Ergebnisse und Diskussion

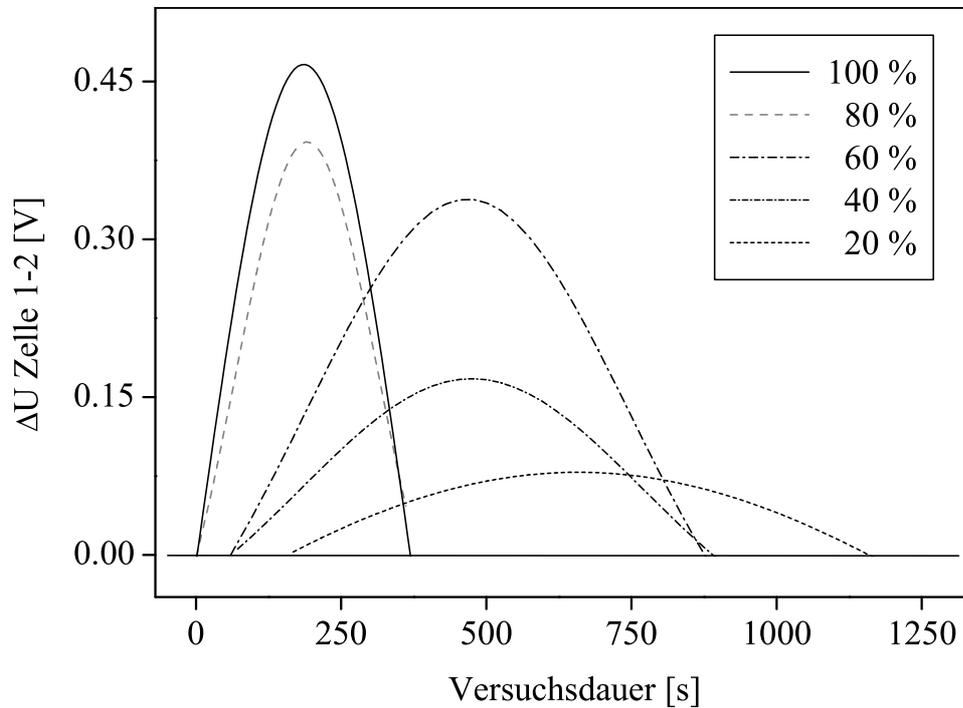


Abbildung 4.27: Geglättete Extinktionsdifferenzen der Meßzellen 1 und 2 („Leuchtkurven“) während der UV-oxidativen Behandlung einer Testlösung aus Malachitgrün ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$).

der Chemikalie nicht in den Prozeß erfolgen kann, da damit die Ozonkonzentration stark abgesenkt wird und damit der Gesamtprozeß negativ beeinflusst wird. Die Probenahme mit anschließender Ozonzerstörung kann nicht ohne beträchtlichen technischen Aufwand automatisiert werden, so daß es nötig wäre, zusätzliches Personal hierfür einzusetzen. Kennt man hingegen die exakte Ozonkonzentration, so kann dieser Anteil allerdings aus dem Spektrum herausgerechnet werden. Die Anwesenheit von H_2O_2 hingegen stört den spektroskopischen UV-Nachweis nicht nennenswert, da hier der *molare Extinktionskoeffizient* ε sehr klein ist. Sind sehr hohe Nitratkonzentrationen im Wasser enthalten, so kommt es ebenfalls zu einer spektralen Überlagerung.

4.2 Optimierung des Gesamtprozesses

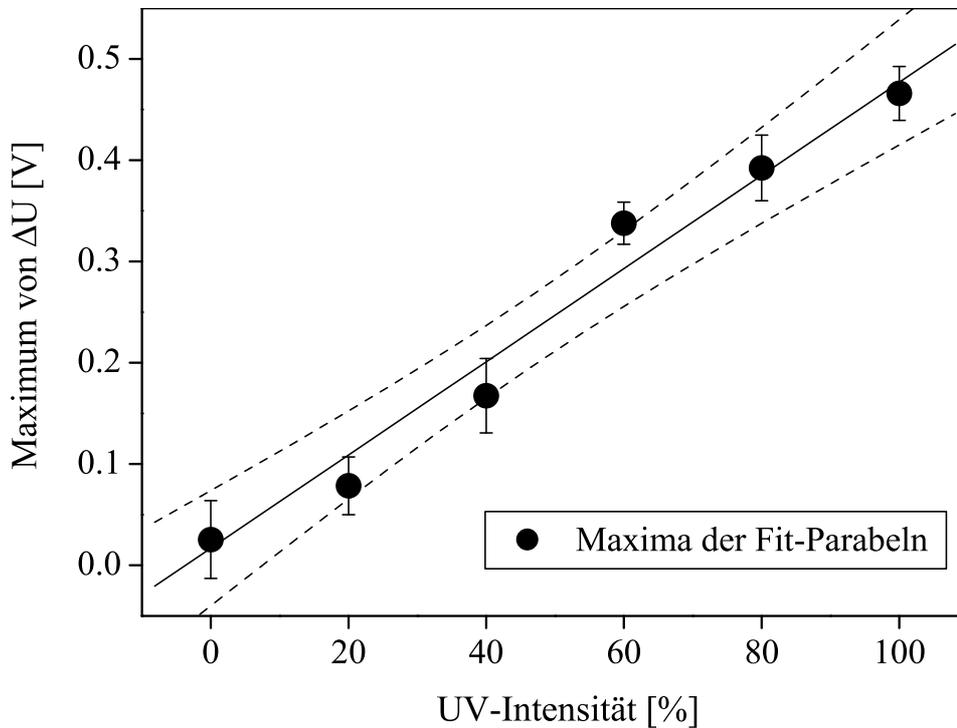


Abbildung 4.28: Zusammenhang zwischen den Maxima der Leuchtcurven und der zugehörigen UV-Intensität, $r = 0.99$, Fehler pro Punkt = 1 s ($n = 3$), oberer und unterer Konfidenzbereich = 95 %.

Soll die spektroskopische Bestimmung in einem ozonhaltigen System trotz der eben genannten Nachteile erfolgen, so bietet sich hierfür die Fluoreszenzspektroskopie an. Auch hier werden in erster Linie die aromatischen Strukturen der Huminsäuren detektiert. Aromaten fluoreszieren i.allg. sehr gut, so daß ein empfindlicher Nachweis prinzipiell gegeben ist.²⁵⁰ Der Pluspunkt der Fluoreszenz ist zudem die fluoreszenzspektroskopische Inaktivität sowohl von Ozon als auch von Wasserstoffperoxid. Allerdings fluoreszieren weit weniger Moleküle als absorbieren. Nachteilig für diese Art der Spektroskopie ist außerdem die starke Matrixabhängigkeit, speziell Ionen wie Ni^{2+} , Fe^{3+} und Cl^- beeinflussen die Fluoreszenzintensität durch Quencheffekte, womit Signale für kleine

4 Ergebnisse und Diskussion

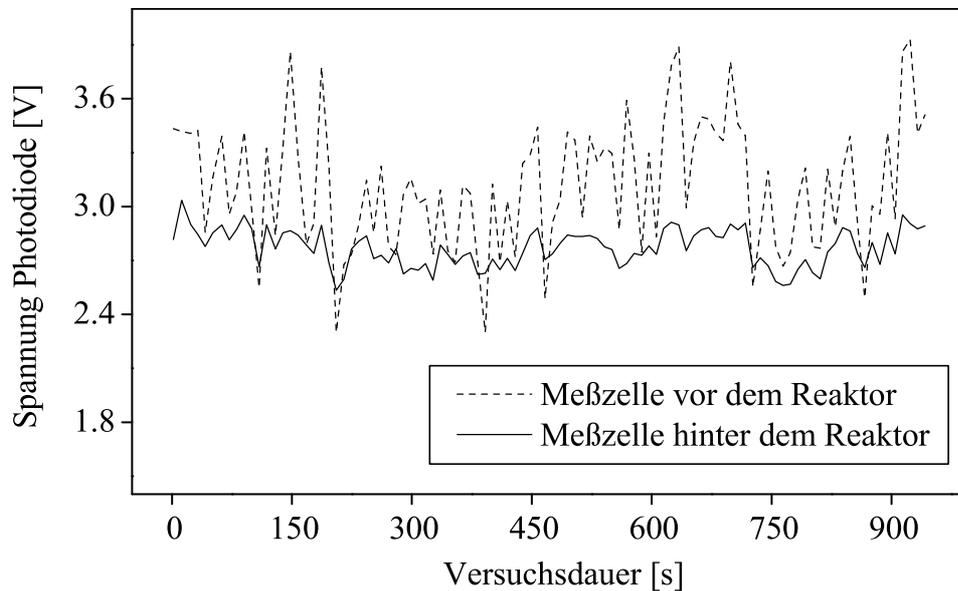


Abbildung 4.29: Reproduzierbarkeitsgenauigkeit der beiden für die Experimente verwendeten Kanäle des Optical Multiplexers.

TOC-Gehalte überproportional stark in ihrer Intensität verringert werden.

Die dritte Möglichkeit für eine *On-line*-Spektroskopie am Prozeß ist die FT-IR-Spektroskopie. Bei ihr werden typischerweise die erste oder zweite Oberschwingung der C-H-Bindungen von Molekülen (im Bereich $6250\text{-}5450\text{ cm}^{-1}$) detektiert.^{251,252} Da mit ganz wenigen Ausnahmen jedes organische Molekül mindestens eine C-H-Bindung enthält, ist somit eine weitgehende Detektion in allen und von allen denkbaren Systemen möglich. Weiter vorteilhaft ist auch, das eventuell anwesendes Ozon oder Wasserstoffperoxid nicht bei der gleichen Wellenzahl wie die C-H-Bindung im Spektrum erscheint. Nachteilig ist allerdings zu bewerten, daß jedes Molekül eine leicht abweichende Wellenzahl für die C-H-Schwingung besitzt, so daß es nicht „die“ Wellenzahl für die Schwingung gibt, sondern einen Bereich bis zu 100 cm^{-1} . Außerdem sind die Schwingungen unterschiedlich stark, was von der Geometrie des Moleküls abhängt, so daß

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

es durchaus vorkommen kann, daß ein Molekül mit einer geringeren Konzentration ein höheres Signal als ein Molekül mit einer vergleichsweise höheren Konzentration verursachen kann. Postuliert man nun aber die gleichmäßige relative Abnahme aller Moleküle in der Lösung während einer AOP-Behandlung, so kann man diese Überlegung außer acht lassen und man erhält Signale von einem kaum veränderten repräsentativen Querschnitt der Moleküle.

Als vierte und zudem technisch hoch entwickelte Methode zur Detektion der organischen Belastung in Abwässern kann die Photoakustik angewendet werden. Sie ist relativ teuer, da für die Anregung meist ein Laser und für die Detektion ein Speicheroszilloskop nötig sind. Prinzipiell kann die Photoakustik mit der UV/VIS-Spektroskopie verglichen werden. Der Unterschied zwischen beiden Methoden ist die Detektionsweise. Während bei der UV/VIS-Absorptions- bzw. Transmissionsspektroskopie das Restlicht hinter einer Probe detektiert und damit bei gleichem Absorptionskoeffizienten eine der Konzentration umgekehrt proportionale Größe entsteht, so wird bei der Photoakustik eine durch strahlungslose Relaxation der betreffenden Moleküle entstehende Druckwelle detektiert.²⁵³⁻²⁵⁶ Die Methode nutzt die Linearität zwischen der photoakustischen Amplitude und dem Absorptionskoeffizienten aus, d.h. mit steigender Konzentration erhält man eine größere Amplitude. Vorteilhaft für die Photoakustik ist der wesentlich größere Meßbereich im Vergleich zur UV/VIS-Spektroskopie, so daß auch Messung in optisch undurchlässigen Lösungen, wie z.B. Textilabwässer durchgeführt werden können. Der Nachteil der Methode liegt aber auch hier in der Störung durch Ozon und Wasserstoffperoxid.

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

Die Detektion von Hydroxylradikalen ist prinzipiell, wie in den Grundlagen gezeigt wurde, mit einer Reihe von Substanzen möglich (Tabellen 3.13-3.15), wobei aber nur die 2-Desoxy-D-ribose-Methode als sehr genaue und zugleich sehr nachweisstarke Referenzmessung, sowie Coumarin-3-Carbonsäure, TEMPO-9-AC sowie Terephthalsäure als mögliche Kandidaten für die *On-line*-spektroskopische Erfassung ausgesucht wurden.

4.3.1 Die 2-Desoxy-D-ribose-Methode

Die 2-Desoxy-D-ribose-Methode (2-DR-Methode) hat ihren Ursprung in der medizinischen Forschung. Sie wurde seit Mitte der 70er Jahre überwiegend in der Erforschung von Entzündungen und zellulären Vorgängen, bei denen die Anwesenheit von Hydroxylradikalen vermutet wurde, eingesetzt. Sie zeichnet sich durch eine überragende Selektivität gegenüber allen sauerstoffenthaltenden Radikalen aus. So ist es mit ihr sogar möglich, Hydroxylradikale direkt neben Peroxohydrogenradikalen $\cdot\text{O}_2\text{H}$, nachzuweisen.

4.3.1.1 Das Prinzip der 2-Desoxy-D-ribose-Methode

Die der Methode zugrunde liegende Reaktion ist eine Reaktion zwischen Hydroxylradikalen und 2-Desoxy-D-ribose. Dabei werden eine Vielzahl von Reaktionsprodukten gebildet, von denen bis heute nur sicher die Existenz von Malondialdehyd nachgewiesen werden konnte.²⁵⁷ Der durch die Reaktion zwischen Hydroxylradikalen und 2-Desoxy-D-ribose gebildete Malondialdehyd (einen postulierten Mechanismus zeigt Abbildung 4.31¹⁶⁷) reagiert mit Thiobarbitursäure in einer trichloressigsäuren Lösung bei einer Temperatur von 100 °C unter Bildung eines pinkfarbenen Produkts (Abbildung 4.30).

Versuchsdurchführung des Hydroxylradikalnachweises mit der 2-Desoxy-D-ribose-Methode

Der Test auf Hydroxylradikale wird wie folgt geführt:

Eine Lösung von 2-Desoxy-D-ribose ($c = 4 \text{ mmol L}^{-1}$) wird vorgelegt. Diese Lösung dient dem Radikalabfang und damit der Bildung von Malondialdehyd und weiteren Produkten. Nach Beendigung des Experiments werden 1.5 mL dieser Lösung entnommen und zu einer Mischung aus 500 μL Trichloressigsäure ($c = 2.8\%$) und 500 μL Thiobarbitursäure ($c = 1\%$) gegeben. Diese 2.5 mL Lösung wird für 6 min auf 100 °C erhitzt. Danach läßt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und vermischt sie gegen eine Lösung, die nach der gleichen Prozedur, aber ohne vorher-

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

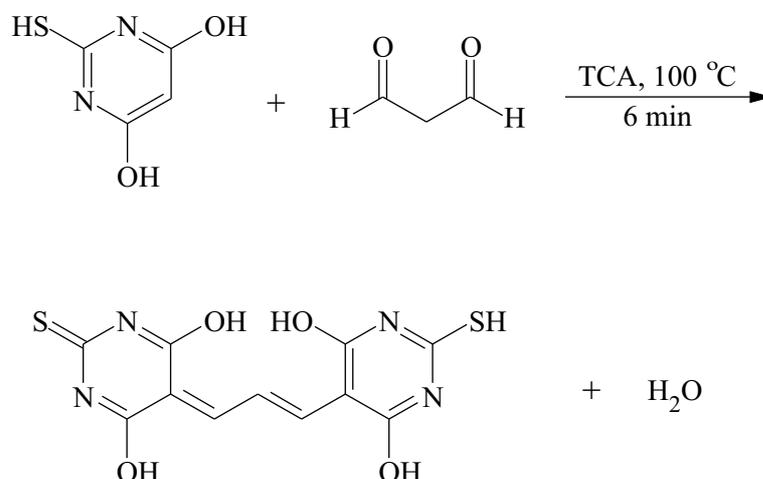


Abbildung 4.30: Reaktion zwischen Thiobarbitursäure und Malondialdehyd unter Bildung eines pink gefärbten Reaktionsprodukts. Dieses kann entweder VIS-spektroskopisch ($\lambda_{max} = 531 \text{ nm}$) oder fluoreszenzspektroskopisch ($\lambda_{ex} = 531 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 553 \text{ nm}$) detektiert werden.

rige Radikalbildung, hergestellt wurde.

Man kann den Nachweis des freien Malondialdehyds auch durch direkte HPLC-Messungen führen,^{258,259} womit auch gleichzeitig die Möglichkeit zur Quantifizierung gegeben ist. Allerdings ist diese Methode wie viele andere zu zeitaufwendig für *near-time*-Messungen.

Durch vergleichende Tests mit Malondialdehyd und 2-Desoxy-D-ribose kann gezeigt werden, daß die Form des Spektrums sowie die exakte Lage der Absorptionsbande bei $\lambda = 531 \text{ nm}$ genau diesem Produkt zugeordnet werden kann. Alle weiteren Reaktionsprodukte lassen sich hierbei nicht zuordnen, speziell über die Bildung und die Struktur des in der Literatur als nicht näher charakterisiertes Nebenprodukt bezeichnete Absorption bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ ist nichts bekannt. Sicher ist nur, daß sie nur dann auftritt, wenn Hydroxylradikale anwesend sind (Bestätigung durch eigene Experimente, Daten nicht abgebildet). Damit ist es auch ein Charakteristikum für deren Bildung und kann, speziell bei kleinen Konzentrationen

4 Ergebnisse und Diskussion

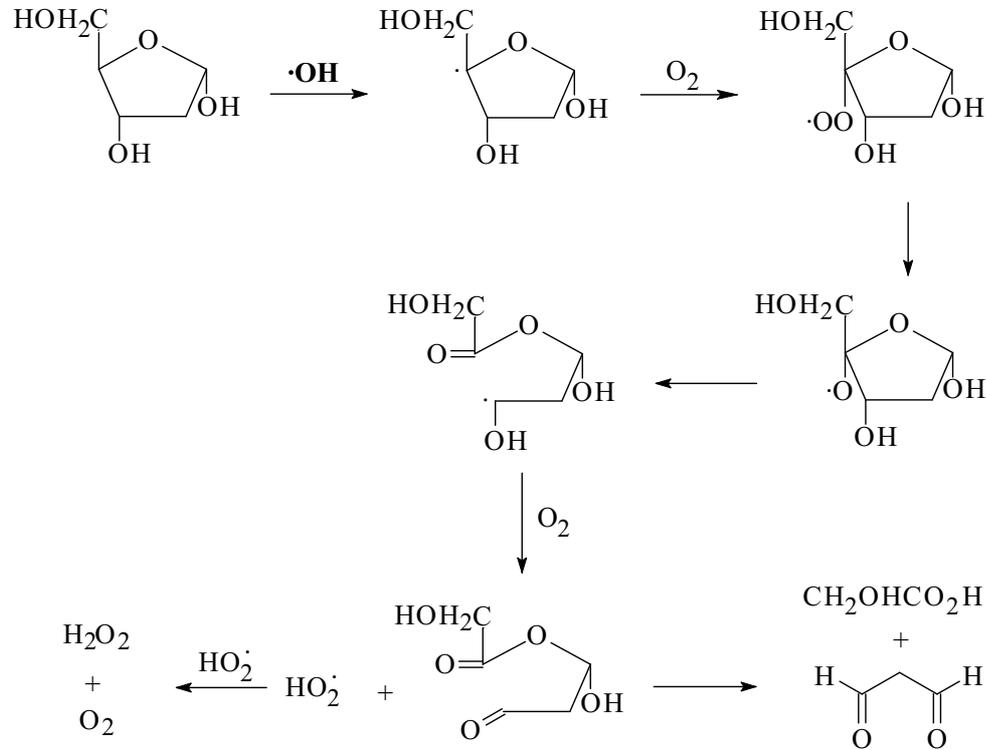


Abbildung 4.31: Postulierter Reaktionsmechanismus zwischen Thiobarbitursäure und Hydroxylradikalen unter Bildung von Malondialdehyd.

als zusätzlicher Nachweis gewertet werden. Außerdem hängt seine Bildung entscheidend von der Art der Bildung der Hydroxylradikale ab. In einer vergleichenden Untersuchung zwischen einem Sonolyse- und einem UV/ H_2O_2 -Experiment wird deutlich, daß die Bildung der Produkte der 2-DR-Methode eindeutig vom Bildungssystem abhängt. Während die Absorption bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ für das UV/ H_2O_2 -System kaum zu erkennen ist, steigt diese Absorption für das Sonolyseexperiment stark an.

Generell wird die Empfindlichkeit, aber auch die quantitative Genauigkeit der Methode direkt von der Dauer des Erhitzens beeinflusst. Zeiten von mehr als 8 Minuten sind nach WINTERBOURN²⁶⁰ nicht sinnvoll, da nach dieser Zeit die Bildung einer weiteren Substanz, die ihr Absorptionsmaximum bei 450 nm besitzt, die Absorption bei $\lambda = 531 \text{ nm}$ z.T.

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

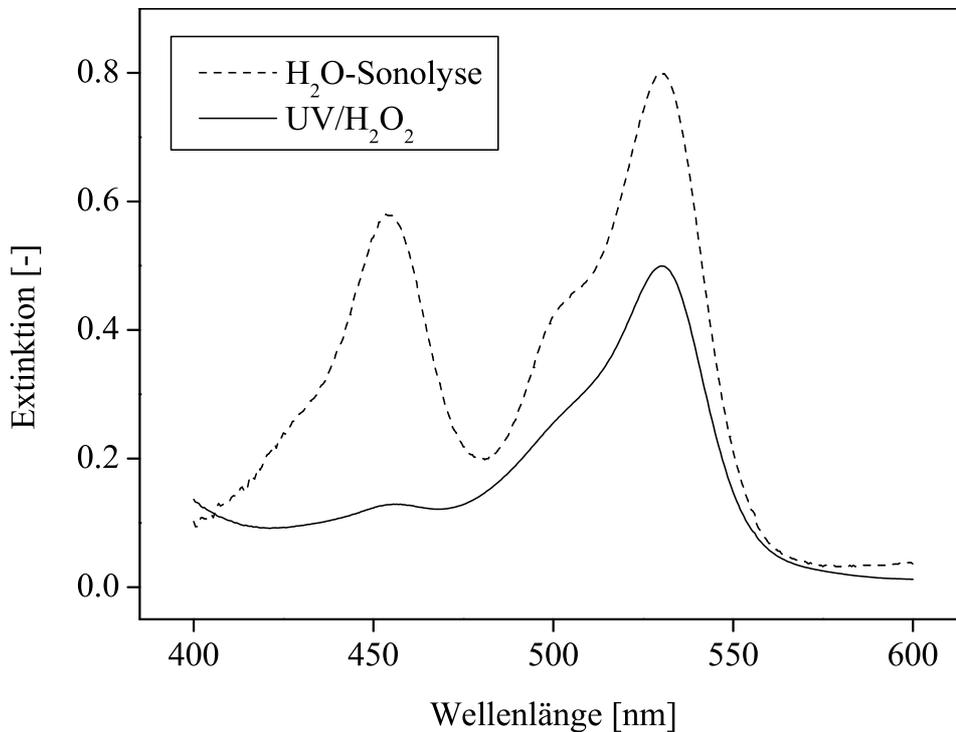


Abbildung 4.32: VIS-Spektren der Hydroxylradikalnachweise in einem UV/H₂O₂- und H₂O/Sonolyse-System mittels 2-DR-Methode.

überlagert und damit die Ergebnisse hinsichtlich der absoluten Extinktion verfälscht werden. Die Spektren, die man nach dieser Methode erhält, besitzen zwei charakteristische Absorptionsbanden bei $\lambda_1 = 450$ nm und $\lambda_2 = 531$ nm (ein Beispiel zeigt Abbildung 4.32). Dabei ist auffallend, daß die Spektren sich im Bereich von 450 nm durch die jeweilige Genese der Hydroxylradikale stark unterscheiden. Welche Strukturen die Reaktionsprodukte aus der Reaktion zwischen 2-Desoxy-D-ribose und Hydroxylradikalen außer dem bekannten Malondialdehyd nun genau besitzen, ist bis heute nicht vollständig geklärt. Es wird immer wieder darauf hingewiesen, daß der Nachweis über die Absorption bei 531 nm erfolgt, die weiteren Banden werden aber völlig außer acht gelassen. Dabei kann man aber zeigen, daß es gerade für sehr kleine Hydroxylradikalkonzentrationen ver-

4 Ergebnisse und Diskussion

mutlich besser ist, wenn man die Absorption bei $\lambda = 450$ nm heranzieht. In Abbildung 4.33 ist dieser Sachverhalt sehr schön zu erkennen. Je kleiner die Radikalkonzentration ist, desto kleiner wird auch das Gesamtsignal. Allerdings nimmt das Spektrum in seiner Gesamtheit nicht proportional ab, d.h. das Verhältnis der Extinktionen $E(450\text{ nm})$ zu $E(531\text{ nm})$ wird mit kleinerer Hydroxylradikalkonzentration immer größer. Der postulierte Reaktionsmechanismus der Bildung von Malondialdehyd wird in einer Veröffentlichung von CHEESEMAN *et al.* angegeben¹⁶⁷ (Abbildung 4.31). Dabei ist äußerst wichtig, daß zur Produktbildung Sauerstoff in der Reaktionslösung vorhanden sein muß. Dieser Sachverhalt wird in der Diskussion der Entstehung von Hydroxylradikalen in Huminsäuresystemen (Kapitel 4.6) noch eine wichtige Rolle spielen.

Neuere Veröffentlichungen über die Empfindlichkeit der 2-DR-Methode gegenüber Eisen zeigen, daß es durchaus eine gewisse Abhängigkeit vom Eisengehalt in der Lösung gibt, der ein Signal verursacht, welches fälschlicherweise bei einigen Messungen zu einer Interpretation bezüglich der Anwesenheit von Hydroxylradikalen führt, wo überhaupt keine beteiligt sind.²⁶¹ Um diese Artefakte von der Bildung „echter“ Hydroxylradikale zu unterscheiden, müssen Plausibilitätstests mit den untersuchten Lösungen durchgeführt werden. Dazu wird die Konzentration des Eisens variiert und der Einfluß auf das Signal der 2-DR-Methode untersucht. Außerdem kann durch die Form des Spektrums die „echten“ Hydroxylradikale erkannt werden.

4.3.1.2 Kalibrierung unter Zuhilfenahme von Sonolyse

Es ist seit längerem bekannt, daß durch die Einwirkung von γ -Strahlung auf Wasser Hydroxylradikale gebildet werden.²⁶²⁻²⁶⁴ Dabei wird im Molekül eine O-H-Bindung homolytisch gespalten, wobei ein Wasserstoffatom und ein Hydroxylradikal gebildet werden. Durch die Kenntnis der Strahlungsintensität und der Bestrahlungsdauer kann die Konzentration dieser entstehenden Hydroxylradikale direkt berechnet werden. Die Sonolyse (Ultraschallbehandlung) liefert ebenfalls Hydroxylradikale durch die homolytische Spaltung einer H-O-Bindung in den Wassermolekülen. Beide Methoden können einander angeglichen werden, da die Radikalkonzentration in einem bestimmten Zeitintervall und Volumen für eine gegebene

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

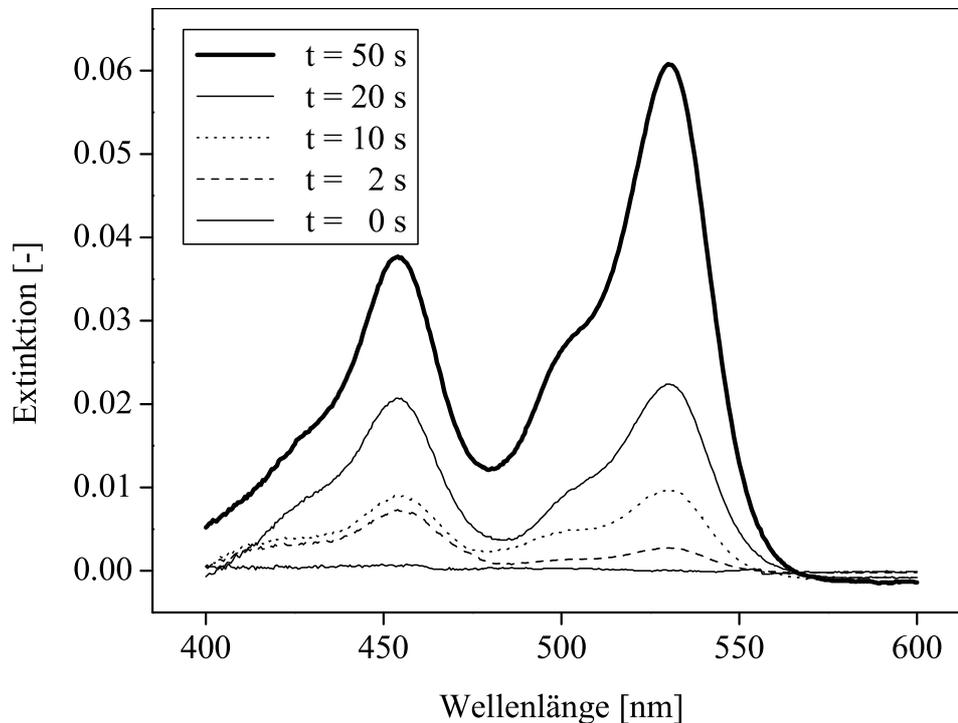


Abbildung 4.33: Spektren der 2-DR-Methode als Funktion der Sonolyse-dauer (Entwicklungsdauer = 6 min, Schichtdicke d der VIS-Messungen = 10 mm).

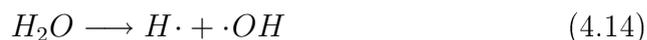
γ -Strahlung ebenfalls durch die Ultraschalleinwirkung einer bestimmten Intensität innerhalb der gleichen Zeit erreicht werden kann.²⁶⁵

Eine neben der gesundheitlichen Risiken praktische Schwierigkeit für die Handhabung der γ -Strahlung liegt aber zusätzlich in der Zeitspanne, die betrachtet wird, verborgen. Es dauert ca. 1 min, bis die γ -Quelle (bestehend aus ^{60}Co -Material) aus der Schutzvorrichtung herausgefahren wird und ebenso lange, bis sie wieder zurückgefahren wird. Kurzzeitexperimente, wie sie für die zeitlich aufgelöste Detektion von Hydroxylradikalen nötig sind (Experimentdauer \ll 1 min), können damit also nicht durchgeführt werden. Zur Kalibrierung der 2-DR-Methode (genauer: der UV/VIS-Spektren) wurde deshalb die 2-DR-Lösung in einem speziellen Ultraschallbad für unterschiedlich lange Zeiten behandelt. Ultraschallwel-

4 Ergebnisse und Diskussion

len stellen, verglichen mit γ -Strahlung für den Experimentator kein nennenswertes Gefahrenpotential dar, zudem kann der Ultraschallgenerator durch einfaches Betätigen eines Schalters beliebig lang (oder kurz) betrieben werden kann. Die γ -Strahlung sowie die Sonolyse haben den Vorteil, daß man für sie nur hochreines Wasser benötigt, wie man es z.B. aus einer Millipore-Anlage entnehmen kann. Verunreinigungen in der Lösung und damit die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen sind damit vernachlässigbar. Somit sind die Bestrahlungsexperimente mit γ -Strahlen bzw. Sonolyseexperimente sehr gut als Referenzmessungen zu gebrauchen.

Im Ultraschallfeld werden Hydroxylradikale direkt durch die homolytische Spaltung von Wasser erzeugt. Der dabei zugrundeliegende Mechanismus kann mit der „hot-spot“-Theorie erklärt werden.²⁶⁶ In einem Ultraschallfeld wechseln Kompressions- und Expansionsphasen im Takt der Frequenz. Überschreitet der Unterdruck in einem Volumenelement die Oberflächenspannung der umgebenden Flüssigkeit, so reißt das Medium unter Bildung von Kavitationsblasen auf. Beim Erreichen der Resonanz mit der Schallwelle kann die Kavitationsblase sehr viel Energie aus dem Schallfeld aufnehmen und damit sehr schnell anwachsen. Durch die nächste Kompressionswelle implodiert die Blase im Nanosekundenbereich. Durch die schnelle Kompression des Gases in der Blase kommt es zu einer adiabatischen Erwärmung („hot-spot“). Durch das Freiwerden großer Energiemengen kommt es zu Temperaturen bis zu 5000 K und Drücken bis zu 1000 bar.²⁶⁷ Die Kavitation führt letztlich zur Homolyse von Wassermolekülen (Gleichung 4.14 und Abbildung 4.34²⁶⁸).



Die gebildeten Radikale gelangen durch Diffusion in die angrenzende und bis zu mehreren hundert Molekülschichten dicke Interphase (Abbildung 4.34). Hier herrschen örtlich so große Radikalkonzentrationen wie bei den „spurs“ bei ionisierter Strahlung (bis zu 0.3 mol L^{-1}).²⁶⁹ In der Interphase schließlich finden die Reaktionen mit den Zielmolekülen statt. Wie aus Abbildung 4.35 hervorgeht, steigt die Produktbildung mit längerer Sonolysedauer an. Der hierbei gefundene Zusammenhang zwischen der Sonolysedauer und der Extinktion der 2-DR-Methode liefert einen wertvollen Zusammenhang, mit dem zu einen die Methode weiter charakterisiert werden kann (z.B. hinsichtlich der Nachweisgrenze), und zum

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

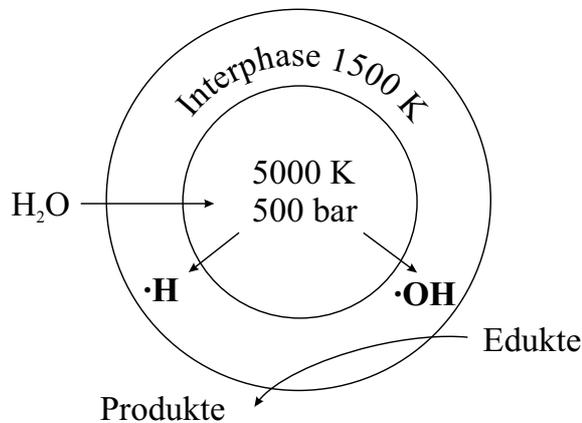


Abbildung 4.34: Spaltung eines Wassermoleküls innerhalb einer Kavitationsblase unter Bildung eines Wasserstoffatoms und eines Hydroxylradikals.

anderen konkrete Aussagen über die Konzentration der Hydroxylradikale ableiten lassen. Nach den Ergebnissen der Dissertation von PORTENLÄNGER²⁶⁵ entspricht die Ultraschallbehandlung mit einer Frequenz von 1.6 MHz und einem Volumen von 10 mL relativ genau einer γ -Bestrahlung mit einer Dosis von 10 Gy innerhalb der gleichen Zeit. Diese Ergebnisse wurden durch den Vergleich eines eigenen Experiments mit den Ergebnissen von BIAGLOW *et al.*¹⁶⁹ bestätigt (Abbildung 4.35).

4.3.2 Detektion mit TEMPO-9-AC

Das erste für den Nachweis der Hydroxylradikale untersuchte Fänger-molekül war TEMPO-9-AC. Es wird kommerziell von MOLECULAR PROBES (Leiden, Niederlande) vertrieben und ist eine Weiterentwicklung des seit längerem bekannten Spin-traps TEMPO²⁷⁰ für Hydroxyl- und Methylradikale. Da bis heute außerhalb des Instituts keine Literaturangaben über TEMPO-9-AC verfügbar sind (auch nicht nach Rückfrage beim Hersteller MOLECULAR PROBES), werden hier das Anregungs- und Emissionsspektrum sowie die Ergebnisse der Radikalmessungen von UV/H₂O₂-Experimenten für unterschiedliche H₂O₂-Konzentrationen wiedergegeben (Abbildungen 4.36 und 4.37). Die beste Anregungswellenlänge liegt bei

4 Ergebnisse und Diskussion

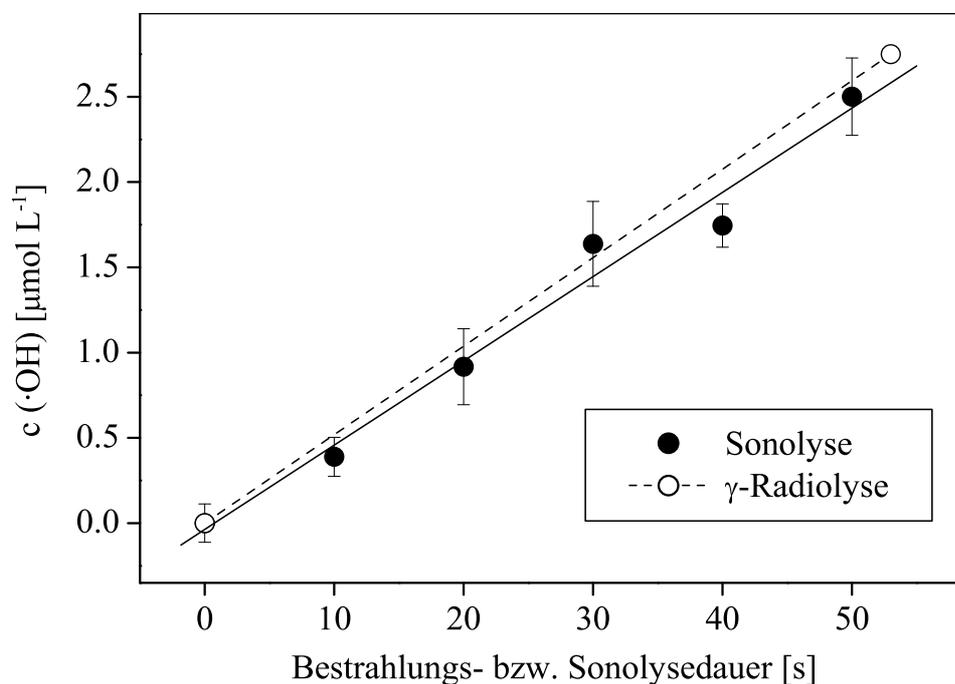


Abbildung 4.35: Bildung von Hydroxylradikalen aus Wasser durch Einwirkung eines Ultraschallfelds als Funktion der Zeit in Vergleich zur Bildung aus Wasser durch die Einwirkung von γ -Strahlung äquivalenter Energie. Regressionsgerade: $c(\cdot\text{OH})[\mu\text{mol L}^{-1}] = 0,0484 \cdot E(531 \text{ nm})$, $r = 0,9928$, Fehler pro Punkt = 1 s ($n = 3$).

$\lambda = 359 \text{ nm}$ und die beste Emissionswellenlänge bei $\lambda = 433 \text{ nm}$. In „Eintopfexperimenten“ mit UV-Strahlung und H_2O_2 -Lösungen wurde eine Radikalbildung gefunden, die sich nach Gleichungen 3.1 und 3.2 vorhersagen lässt (Abbildung 4.37). Damit wurde die prinzipielle Eignung von TEMPO-9-AC nachgewiesen.

4.3.3 Detektion mit Coumarin-3-Carbonsäure

Coumarin (und seine nichthydroxylierten Derivate) als zweites untersuchtes mögliches Fängerreagenz ist unter physiologischen Bedingungen ($\text{pH} \approx 7$) nicht fluoreszent. Die Hydroxylierung durch die radika-

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

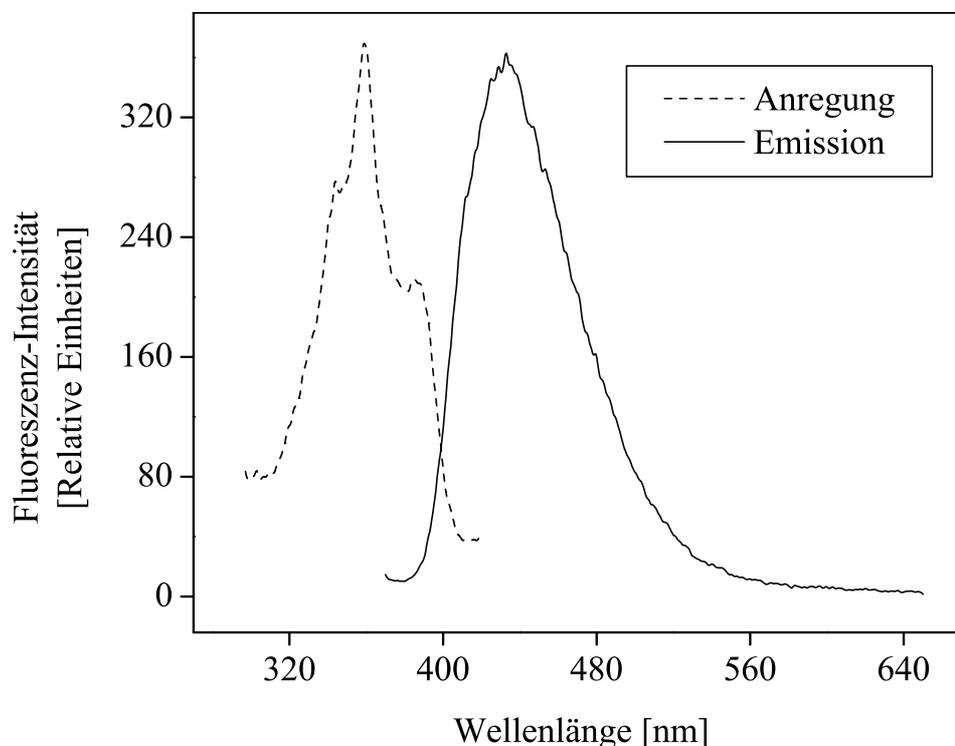


Abbildung 4.36: Anregungs- bzw. Emissionsspektrum von TEMPO-9-AC nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen.

liche Substitution eines aromatischen H-Atoms durch ein Hydroxylradikal führt dagegen zu einem fluoreszierenden Produkt mit Anregungsbanden bei $\approx 320\text{-}370\text{ nm}$ und $\approx 380\text{-}400\text{ nm}$ sowie einem Emissionsmaximum bei 450 nm (Abbildung 4.39). Sowohl Coumarin als auch Coumarin-3-Carbonsäure (3-CCA) sind somit wertvoll als chemische Dosimeter^{271,272} und für die Detektion von Hydroxylradikalen. Coumarin-3-carboxylsuccinimidylester (3-CCSE), konjugiert mit primären Aminen von Histon H1 (ein Protein in Chromosomen), wurde als Hydroxylradikaldetektor in Nucleohistonen nach Bestrahlung^{154,273} eingesetzt. Die strahlungsinduzierte Hydroxylierung von 3-CCA, sowie von 3-CCSE erfolgt durch die elektrophile Attacke von Hydroxylradikalen an den Coumarinring.¹⁵⁴ Dabei hängt die Fluoreszenz des hydroxylierten Pro-

4 Ergebnisse und Diskussion

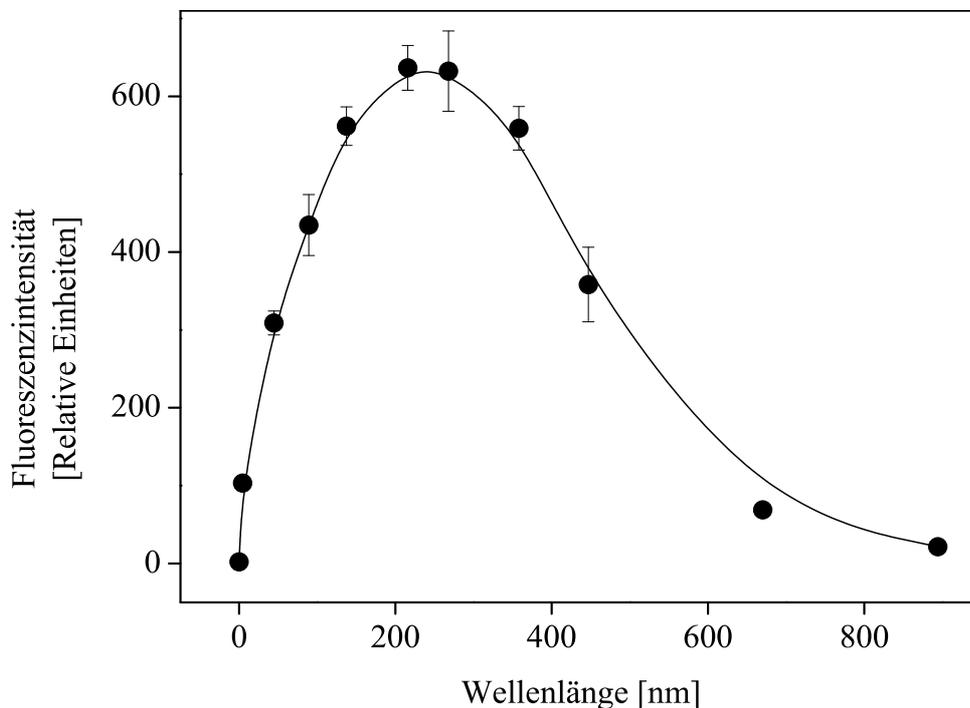


Abbildung 4.37: Messungen der Radikalbildung im System UV/H₂O₂ mit TEMPO-9-AC für unterschiedliche H₂O₂-Konzentrationen (Bestrahlungsdauer = 3 s, Fehler Fluoreszenzintensität = 1 s (n = 3)).

dukts von der Seite ab, an der die Substitution am aromatischen Ring stattfindet. Die Position der Hydroxylierung hängt dabei von den Bildungswegen der Hydroxylradikale ab und ist außerdem unterschiedlich für Coumarin und seine Derivate.²⁷⁴ Das wichtigste Hydroxylierungsprodukt für Coumarin und 3-CCA ist 7-Hydroxycoumarin (Abbildung 4.38^{154,271,273}). Es besitzt eine hohe Quantenausbeute (≈ 0.5 bei normalen physiologischen Bedingungen¹⁵⁴). Bis heute fehlen aber Referenzmessungen, die im Detail die Hydroxylierungsprodukte angeben. Der Vorteil, warum man 3-CCA anstelle von Coumarin zur Detektion von Hydroxylradikalen einsetzt, liegt im Ersatz des Wasserstoffs an Position C 3 durch die Carbonsäuregruppe und der damit verbundenen Verdopplung der Fluoreszenz.^{275,276} In einigen Grundexperimenten mit einem

4.3 Die Detektion von Hydroxylradikalen

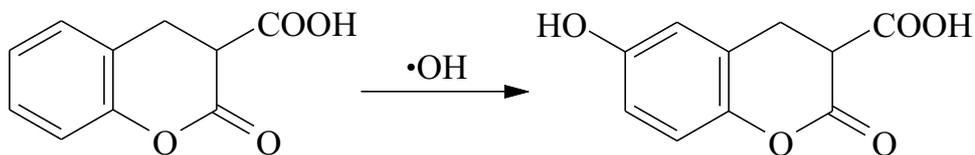


Abbildung 4.38: Reaktion eines Hydroxylradikals mit Coumarin-3-Carbonsäure unter Bildung von 7-Hydroxy-Coumarin-3-Carbonsäure.

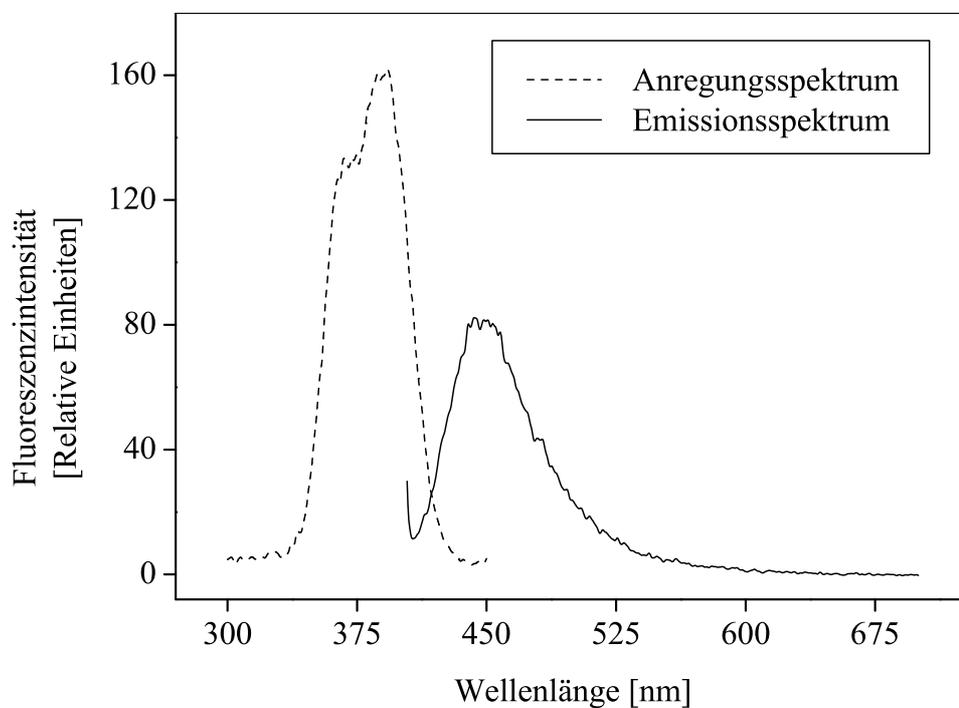


Abbildung 4.39: Anregungs- und Emissionsspektrum von 7-Hydroxy-coumarin-3-carbonsäure nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen ($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$, $\lambda_{em,max} = 450 \text{ nm}$).

4 Ergebnisse und Diskussion

UV/H₂O₂-System wurde die Hydroxylradikalkonzentration als Funktion der H₂O₂-Konzentration bestimmt (Abbildung 4.40). Auch hier stellte sich, wie im Fall vom TEMPO-9-AC ein Maximum der Hydroxylradikale ein, was prinzipiell die Richtigkeit der Radikalmessungen anzeigt.

4.3.4 Detektion mit Terephthalsäure

Die dritte Methode, der Nachweis mit Terephthalsäure (bzw. Terephthalat) bietet im Gegensatz zu Methoden wie z.B. der Hydroxylierung von Salicylsäure den Vorteil, daß aufgrund der Symmetrie des Moleküls nur ein definiertes Produkt gebildet wird (Abbildung 4.41). Damit ist diese Methode einzigartig, da bei allen anderen zwei oder mehr Produkte gebildet werden. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei ca. 50 nmol L⁻¹ OH-Radikale,¹⁶⁴ so daß sehr empfindliche Messungen möglich sind (das Anregungs- bzw. das Emissionsspektrum sind in Abbildung 4.42 abgebildet). Wie im Vorgriff auf Ergebnisse für den Nachweis von Hydroxylradikalen in Huminsäuresystemen in Kapitel 4.4.10 hier festgehalten werden soll, erweist es sich für diese Methode auch als sehr vorteilhaft, daß das Emissionsspektrum von Huminsäuren bei der Anregungswellenlänge wie Terephthalat ($\lambda = 313$ nm) so weit verschoben ist, daß kein signifikantes Störsignal bei der Emissionswellenlänge $\lambda = 425$ nm zu beobachten ist (Abbildung 4.61). Somit stört gelöste Huminsäure den Nachweis der Radikale nicht nennenswert, wenn deren freie Konzentrationen bestimmt werden sollen. Eine Bestimmung der Gesamtkonzentration im System scheidet aufgrund der nicht bestimmbaren Reaktion mit den anderen Molekülen in der Lösung aus.

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

„... , daß ich erkenne, was die Welt im Innersten zusammenhält.“ (Johann Wolfgang von Goethe: Faust, der Tragödie erster Teil)

Die Detektion der Hydroxylradikale direkt in der Lösung ohne großen zeitlichen Aufwand, wie er z.B. bei der Hydroxylierung von Salicylsäure und anschließender chromatographischer Untersuchung entsteht, ist das zweite zentrale Thema der vorliegenden Dissertation. Dazu wurden die im

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

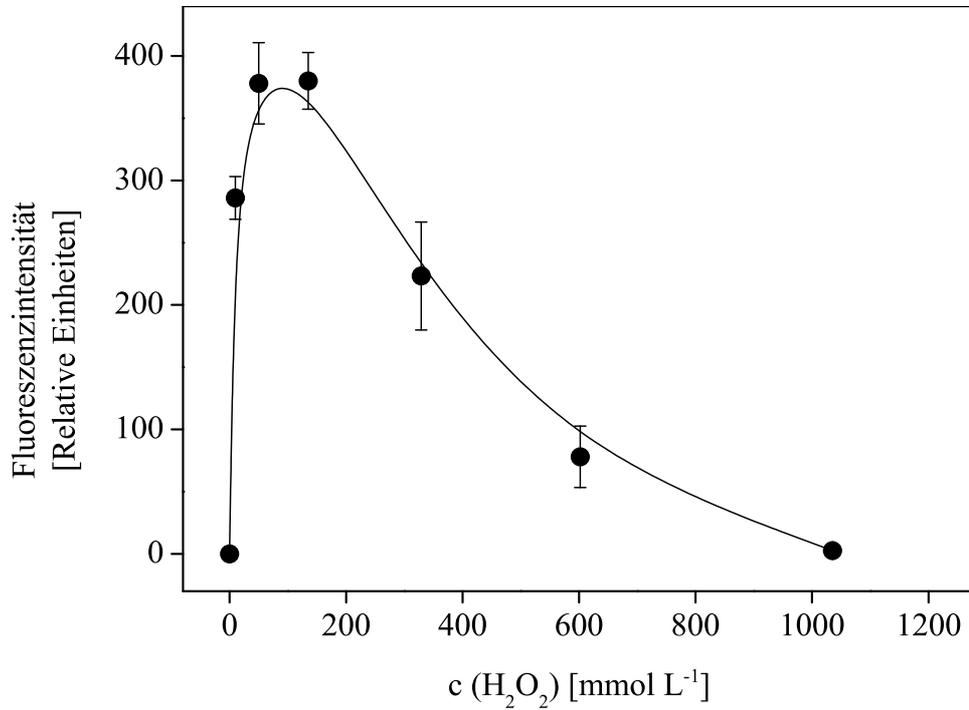


Abbildung 4.40: Signalabhängigkeit der 3-CCA-Methode im System UV/H₂O₂ für verschiedene H₂O₂-Konzentrationen. UV-Strahlerleistung = 5 mW, Bestrahlungsdauer = 3 s, Fehler pro Meßpunkt = 1 s (n = 3).

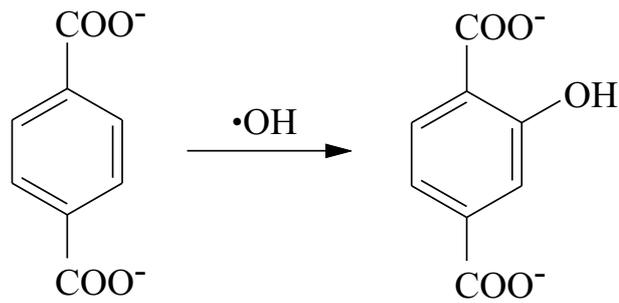


Abbildung 4.41: Reaktion von Terephthalsäure mit Hydroxylradikalen unter Bildung von 2-Hydroxyterephthalat.

4 Ergebnisse und Diskussion

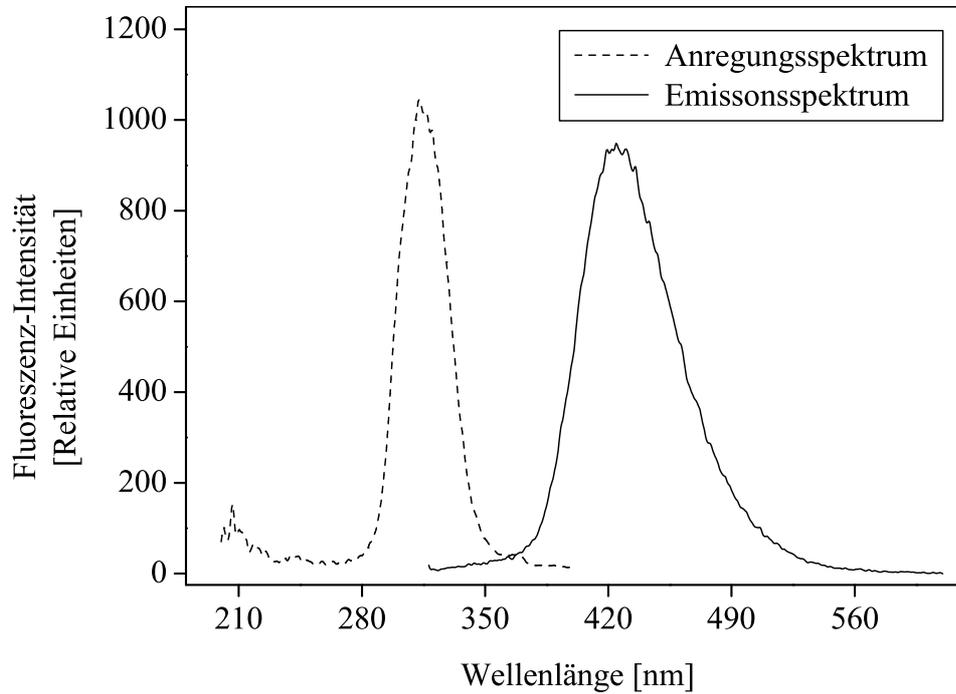


Abbildung 4.42: Anregungs- und Emissionsspektrum von Terephthalat nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen ($\lambda_{ex} = 313$ nm, $\lambda_{em,max} = 425$ nm).

letzten Abschnitt beschriebenen Methoden herangezogen und ein Prototyp eines Sensorsystems entwickelt.

Eine Möglichkeit zur Vorhersage der Hydroxylradikalkonzentration bietet das R_{ct} -Konzept nach ELOVITZ und VON GUNTEN.²⁷⁷ Dieses beschreibt den Zusammenhang zwischen der Hydroxylradikalkonzentration im Verhältnis zur Ozonkonzentration:

$$R_{ct} = \frac{\int [\cdot OH] dt}{\int [O_3] dt} \quad (4.15)$$

Da R_{ct} für die Mehrzahl der untersuchten Wässer konstant ist, kann demnach aus der Ozonkonzentration die Hydroxylradikalkonzentration be-

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

rechnet werden. Die Ozonkonzentration kann prinzipiell sehr einfach bestimmt werden, aber eine Radikalbestimmung in komplexeren Systemen wie UV/O₃/H₂O₂ ist mit dem R_{ct}-Konzept nicht mehr einfach möglich, speziell dann, wenn mindestens eines der beiden Oxidationsmittel zudosiert wird. Somit ist die Bestimmung der Radikalkonzentration auf diesem Weg nicht einfach, weder manuell noch automatisiert, möglich.

Die Motivation zur Entwicklung eines Hydroxylradikalsensors ist die Kenntnis der Konzentration der oxidierenden Spezies, ohne daß vorher die Konzentration der Precursor bekannt sein muß. Durch diese Kenntnis der Radikalkonzentration in einem Behandlungssystem können Rückschlüsse auf dessen Oxidationsfähigkeiten gezogen werden. Im konkreten Fall der AOPs bedeutet dieses, daß ein effizientes und damit kostengünstiges Betreiben der Anlage so realisiert werden kann, daß durch die Variation der Verfahrensparameter UV-Leistung (UV-Strahlungsintensität), Ozonkonzentration auf der Gas zuleitenden Seite sowie eventuell zusätzlich eingesetztes Wasserstoffperoxid die Hydroxylradikalkonzentration in einem maximalen Bereich gehalten wird. Als Folge dieser Maximierung laufen die Abbauprozesse in dem zu behandelnden Wasser so schnell wie möglich ab. Ein Review von HOIGNÉ beschreibt die Interkalibration von Hydroxylradikalquellen.²⁷⁸ Dabei wird die Oxidation von Substanzen untersucht, die spezifisch mit Hydroxylradikalen reagieren. Ein solcher Ansatz wurde auch für den hier entwickelten Sensor verwendet.

Nach NIESSNER²⁷⁹ wird ein Sensor wie folgt definiert: *Sensoren sind kleine Meßwertaufnehmer zur Umsetzung von Stoffkonzentrationen in elektrische oder optische Signale.*

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensor handelt es sich um einen chemischen Sensor, der *nicht reversibel* arbeitet, da für eine Signalentstehung das Hydroxylradikal kovalent an einer Fluoreszenzfarbstoffvorstufe gebunden wird. Das entstehende Signal wird optisch erfaßt.

Welche Möglichkeiten sind nun für die (auch ökonomisch vertretbar) *On-line-* und *real-time-* (bzw. *near-time-*) Messung der Hydroxylradikalkonzentration geeignet? Es sind prinzipiell alle, mit Ausnahme der 2-DR-Methode und der Hydroxylierung von Salicylsäure alle der in den Tabellen 3.13 und 3.14 aufgeführten Methoden. Als Einschränkung dieser Auswahl gelten: die Empfindlichkeit und Präzision der Methode, der Meßaufwand

4 Ergebnisse und Diskussion

und die Kosten der Beschaffung der Chemikalien. Als die am erfolgversprechenden Methoden wurden die Hydroxylierung von Terephthalsäure, 3-CCA und TEMPO-9-AC ausgewählt. Über TEMPO-9-AC gibt es allerdings keine Stoffdaten, so daß diese Verbindung dennoch trotz der sehr hohen Kosten für Grundlagenexperimente verwendet wurde.

- Zum ersten Punkt: Diese Forderung ist trivial. Je empfindlicher und präziser die Methode ist, desto genauer kann der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Bildung von Hydroxylradikalen untersucht werden. Somit ist aber TEMPO-9-AC nur für Systeme geeignet, bei denen keine weitere Quellen für kohlenstoffhalige Radikale denkbar sind, da diese ebenfalls zu fluoreszierenden Produkten führen würden (z.B. Sickerwasser).
- Zum zweiten Punkt: Da die Hydroxylradikalsensorik dem Zweck der Verfahrensoptimierung und damit auch der ökonomischen Optimierung dient, ist es wenig sinnvoll, wenn die gesparten Kosten durch ein Vielfaches der Kosten für die Nachweisreagenzien übertroffen werden. Unter den für die Untersuchungen herangezogenen Chemikalien ist TEMPO-9-AC die mit Abstand teuerste. Für akademische Zwecke können zwar Untersuchungen durchgeführt werden, für reale Messungen im Dauerbetrieb käme es aber aus ökonomischen Gründen nicht in Frage. Tabelle 4.5 vergleicht die Kosten für die näher untersuchten Chemikalien.

Tabelle 4.5: Beschaffungskosten sowie Kosten pro Experiment für die untersuchten Hydroxylradikalfänger.

Chemikalie	Kosten [€ kg ⁻¹]	Pro Messung [€]
Terephthalsäure	10	0.001
Coumarin-3-carbonsäure	300	0.02
TEMPO-9-AC	20 Mio.	2

4.4.1 Überlegungen zur Konstruktion

Für den Radikalnachweis mit den in Tabelle 4.5 aufgeführten Chemikalien wurde im nächsten Schritt ein geeignetes Design entwickelt. Dabei galt es, folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Es muß eine freie Vermischung von Radikalen und Fänger-molekülen möglich sein (es darf keine Reaktions- bzw Diffusionsbarriere wie z.B. Membranen vorhanden sein).
- Der Sensor muß aus einem inerten Material gefertigt werden, um unerwünschte Reaktionen mit dem Analyten zu vermeiden (die Folge wäre die Bildung von Artefakten).
- Es sollte die Möglichkeit zum Anschluß einer faseroptisch geführten Fluoreszenzanregung bzw. Detektion gegeben sein.
- Das Design sollte möglichst miniaturisierbar sein, um in beliebigen Geometrien einsetzbar zu sein.

Aus diesen Rahmenbedingungen wurde ein Prototyp entwickelt, wobei die einzelnen Überlegungen bzw. Schritte wie folgt in das Gesamtkonzept eingeflossen sind:

Zum ersten Punkt: Die Idee, ein Sensorsystem für die *in-situ*-Detektion von Hydroxylradikalen zu entwickeln, wurde in der Literatur bereits 1993 von NAUGHTON *et al.* erwähnt²⁸⁰ sowie in der Diplomarbeit von PRESTEL weiter untersucht.¹⁵⁸ Die Versuchsansätze, die hier verwendet wurden (eine Prinzipskizze des Sensors nach NAUGHTON zeigt Abbildung 4.43), sind aber für die in dieser Arbeit diskutierten Anforderungen ungeeignet. Der hauptsächliche Nachteil dieser Versuchsaufbauten liegt in der verwendeten Membran, die das radikalbildende System von Detektionssystem trennt. Das Problem wird klar, wenn man sich vor Augen führt, daß Hydroxylradikale in Lösung aufgrund ihre hohen Reaktionsfreudigkeit (bedingt durch ihr hohes Oxidationspotential) eine mittlere Lebensdauer von nur ca. 2-6 ns und eine damit verbundene mittlere freie Weglänge von ca. 20-30 Å besitzen. Ein Durchdringen einer Diffusionsbarriere, wie sie eine Membran ($d \approx 60 \mu\text{m}$) darstellt, ist damit vollkommen ausgeschlossen. Dieses Durchdringen ist aber Voraussetzung für die Reaktion mit

4 Ergebnisse und Diskussion

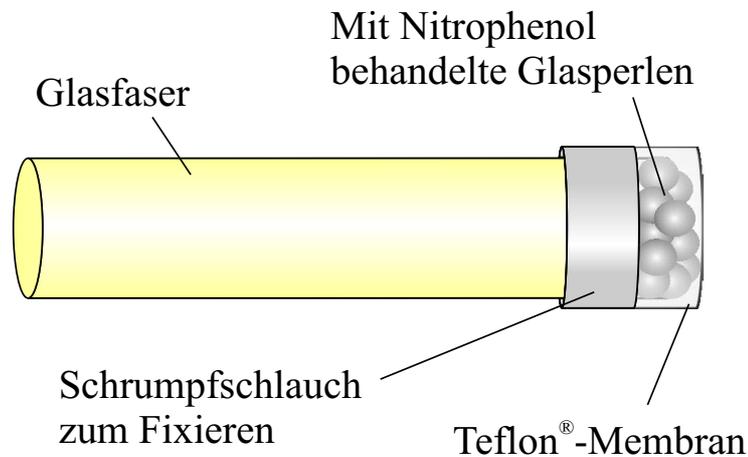


Abbildung 4.43: Prinzipskizze des Hydroxylradikalsensors nach NAUGHTON *et al.*

dem Fluoreszenzfarbstoffprecursor. Außerdem dürfte das Radikal, entgegen seiner Reaktionsfreudigkeit, keine Reaktionen während der Passage eingehen! In eigenen Versuchen zur Detektion von Hydroxylradikalen hinter einer Membran (Erzeugersystem UV/H₂O₂) konnte gezeigt werden, daß der zeitliche Verlauf der Signalbildung (bedingt durch Reaktion von TEMPO-9-AC mit Methylradikalen) exakt mit dem der H₂O₂-Diffusion durch diese Membran übereinstimmt (Abbildung 4.44). Das bedeutet somit, daß das Szenario, welches auch immer hinter der Membran gemessen wird, nicht direkt von der Hydroxylradikalerzeugung abhängt. Aus diesem Grund wurde für den Sensor eine offene Konstruktion, d.h. ohne Membran, entwickelt.

Zum zweiten Punkt: Das Material, aus dem das Sensormodul gefertigt sein soll, muß inert sein gegen eine Reaktion mit Hydroxylradikalen. Ist dies nicht der Fall, so reagieren diese statistisch mit dem Sensormaterial und das Meßergebnis wird nicht reproduzierbar verfälscht. Als inerte Materialien kommen Glas, hochlegierter Edelstahl X 6 CrNiMoTi 17 12 2 (V4A-Stahl) und Teflon in Frage. Die Bearbeitung von Glas ist für die Testzwecke allerdings zu aufwendig, um sie in die Realität umsetzen zu können. V4A-Stahl ist besser geeignet, da er eine hervorragende mechani-

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

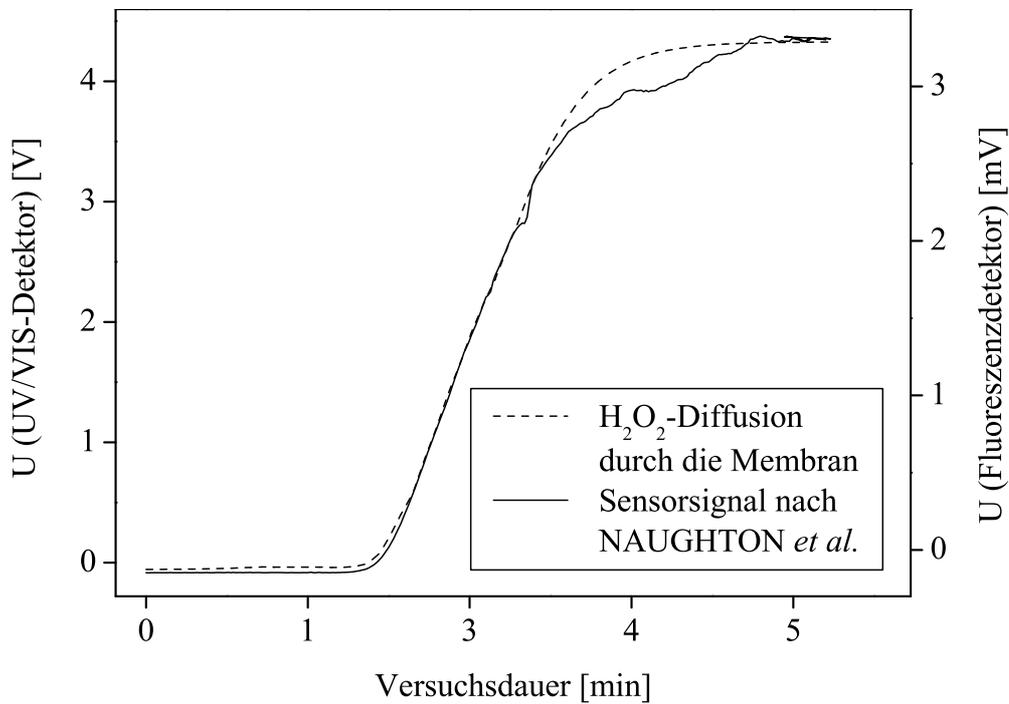


Abbildung 4.44: Vergleich der Signalentstehung bei einem Sensor nach NAUGHTON *et al.* mit einer Membran als Trennung zwischen dem Entstehungssystem (UV/H₂O₂) und dem Detektionssystem im Vergleich zur gemessenen H₂O₂-Diffusion.

sche Festigkeit besitzt. Zudem ist er chemisch sehr stabil. Teflon besitzt ebenfalls für die geforderten Zwecke eine sehr gute chemische Stabilität. Als Material wurde schließlich Teflon ausgewählt, da seine chemische Beständigkeit gegenüber Hydroxylradikalen die beste aller zur Verfügung stehenden Materialien ist.

Zum dritten Punkt: Da die Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration (sowohl quantitativ als auch qualitativ) möglichst nachweisstark erfolgen sollte, wurde die fluoreszenzspektroskopische Anregung und Detektion zur Signalerfassung eingesetzt. Dabei sind prinzipiell zwei Möglichkeiten gegeben: der Anschluß der Zelle an eine Durchflußküvette in ei-

4 Ergebnisse und Diskussion

nem kommerziellen Fluorimeter oder die faseroptisch geführte Anregung und Detektion. Letztere besitzt dem Vorteil, daß der experimentelle Aufbau klein und portabel ist, sowie eine räumliche Überbrückung zwischen der Meßstelle selber und der Anregungs- und Detektionseinheit ermöglicht wird (für Details zur Theorie der faseroptischen Fluoreszenzanregung bzw. Detektion siehe z.B. die Dissertation von PANNE²⁸¹). Da Fasern jedoch sehr leicht brechen können und auch einen speziellen Detektor benötigen, wurde für grundlegende Untersuchungen aus Gründen der Praktikabilität mit einem kommerziellen HPLC-Durchflußdetektor (Shimadzu RF-551) gearbeitet, der mittels einer A/D-Wandelkarte an einen Meßrechner zur Aufzeichnung der Fluoreszenz/Zeit-Kurven angeschlossen wurde.

Zum vierten Punkt: Die Miniaturisierung des Sensorsystems (speziell der Mischzelle) ist nur dann zwingend erforderlich, wenn man in räumlich sehr eingeschränkten Geometrien arbeiten muß. Für grundlegende Untersuchungen während der Entwicklungsphase war ein Modell mit 5 cm Gesamtlänge ausreichend.

4.4.2 Auswahl des geeigneten Nachweissystems

Um die Empfindlichkeit der verschiedenen Nachweis-Chemikalien zu testen, wurden Experimente mit einer H₂O₂-Lösung ($c = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$) durchgeführt. Dazu wurden 10 mL der H₂O₂-Lösung mit $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ des jeweiligen Nachweis-Chemikalie vermischt und für 10 s mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Fluoreszenzspektren wurden anschließend in einem kommerziellen Fluorimeter (PERKIN-ELMER LS 50) gemessen. Alle drei untersuchten Nachweis-Chemikalien besitzen keine nennenswerte Eigenfluoreszenz. Durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen bilden sich fluoreszierende Produkte. Die höchste Empfindlichkeit konnte dabei mit Terephthalsäure erreicht werden, gefolgt von TEMPO-9-AC und schließlich Coumarin-3-carbonsäure (Abbildung 4.45). Dabei reagiert Coumarin-3-Carbonsäure (3-CCA), wie in Untersuchungen von BIAGLOW *et al.*¹³⁸ nachgewiesen wurde, nur mit 10 % aller photolytisch erzeugten Hydroxylradikale. Die Ausbeute steigt für radiolytisch erzeugte Hydroxylradikale auf 50 % an. Eine 100 %-ige Ausbeute ist mit dieser Methode nicht zu erreichen, was sich naturgemäß negativ auf die Empfindlichkeit der Methode auswirkt.

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

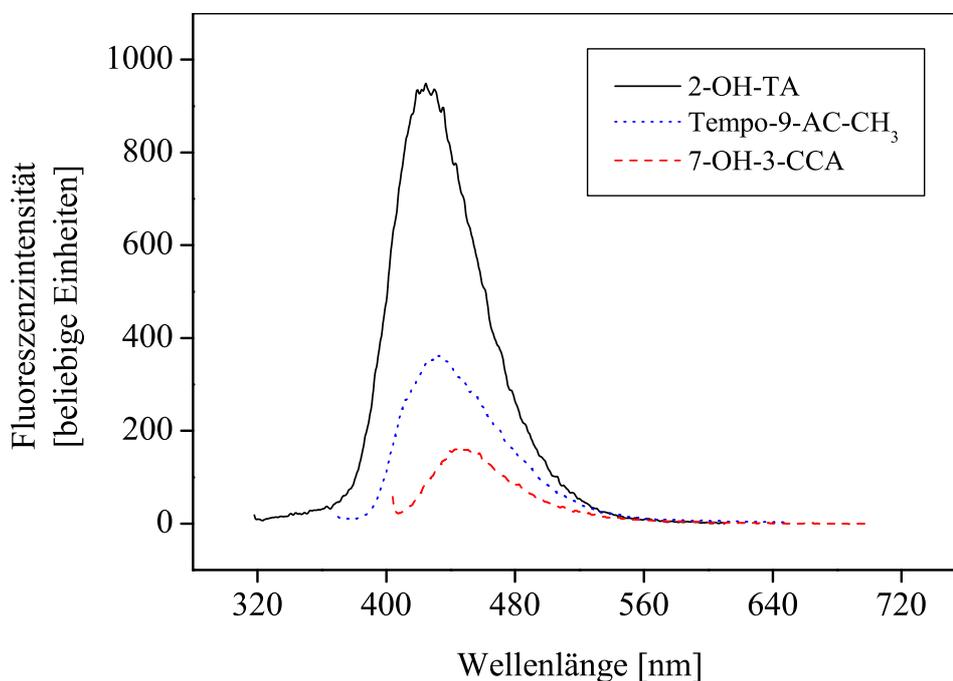


Abbildung 4.45: Vergleich der Fluoreszenzintensität für unterschiedliche Fängermoleküle nach der Reaktion mit Hydroxylradikalen. Versuchsbedingungen: UV-Lampe = 5 mW, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, Bestrahlungsdauer = 3 s. Anregungswellenlängen: Terephthalat = 312 nm, TEMPO-9-AC = 359 nm, Coumarin-3-Carbonsäure = 395 nm.

TEMPO-9-AC als zweites untersuchtes Fängermolekül wurde bereits ausführlich in der Diplomarbeit von PRESTEL untersucht. Die Untersuchungen zeigten, daß die Fluoreszenzintensität nach Reaktion mit Methylradikalen bis auf das 12-fache ansteigen kann. In der gleichen Arbeit wird auch eine strukturell verwandte Verbindung, das Proxylfluorescamin, untersucht, bei dem sich ein bemerkenswerter Effekt zeigt: Solange das UV/H₂O₂-Experiment läuft, findet die Bildung von Hydroxylradikalen statt. Die Fluoreszenz steigt wie erwartet an, aber sie hört nicht auf zu steigen nachdem die Lampe ausgeschaltet wurde, somit also keine Hydroxylradikalbildung stattfindet. Der Effekt ist bis heute nicht geklärt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen Proxylfluorescamin und TEMPO-9-AC wurde nun vermutet, daß ein ähnlicher Effekt auch bei der Verwendung von TEMPO-9-AC beobachtet werden kann. Zur Überprüfung wurde bei gleichen Versuchsaufbau und Durchführung, mit dem alle Experimente durchgeführt wurden, das Experiment nach dem Ausschalten der UV-Lampe weiterverfolgt. Es zeigte sich tatsächlich auch hier eine leichte, aber stetige Zunahme der Fluoreszenzintensität von TEMPO-9-AC, die nicht auf die primäre Bildung von Hydroxylradikalen zurückgeführt werden kann (Abbildung 4.46). Auch hier, wie im Fall des Proxylfluorescamin, konnte keine eindeutige Erklärung für das Verhalten gefunden werden. Tatsächlich kann nur durch eine detaillierte Untersuchung der Produkte Rückschlüsse auf den Mechanismus der Produktbildung gezogen werden, was allerdings den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt hätte. Trotzdem muß bedacht werden, daß es gerade im Bereich kleiner Hydroxylradikalkonzentrationen damit zu Artefaktbildungen kommen kann. Die Hydroxylierung von Terephthalsäure ist die einfachste aller drei Methoden, um die Konzentration der Hydroxylradikale zu bestimmen, ohne, wie im Fall von 3-CCA, Einbußen in der Empfindlichkeit und wie im Fall von TEMPO-9-AC Artefaktbildung im Kauf nehmen zu müssen. Da Terephthalsäure in einer neutralen Pufferlösung vorliegt, kann auch nur das Verhalten der Systeme untersucht werden, die in einem ähnlichen pH-Fenster ablaufen. Für die Untersuchungen bezüglich der „*Advanced Oxidation Processes*“ stellt dieses pH-Limit kein Problem dar, da diese Prozesse, wie bereits gezeigt wurde, in einem pH-Bereich von 7.5 - 9 am besten ablaufen.

4.4.3 Das Funktionsprinzip des Sensormoduls

Das Funktionsprinzip des Hydroxylradikalsensors wurde in Anlehnung an die Fließinjektionsanalyse (FIA) entwickelt (Abbildung 4.47²⁸² und Foto 4.48). Bei dieser Analysenmethode wird in einen permanenten Flüssigkeitsstrom, der den Analyten enthält, ein zweiter Strom injiziert, der den Reaktanten enthält. Während der weiteren Fließstrecke findet die Durchmischung und Reaktion zwischen dem Analyten und dem Reaktanten statt. Am Ende der Fließstrecke befindet sich ein Detektor, der zur Signalaufzeichnung dient. In Abwandlung der FIA wurde für den Sensor ein ähnliches Prinzip getestet, bei dem in einem Lösungsmittelstrom, der

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

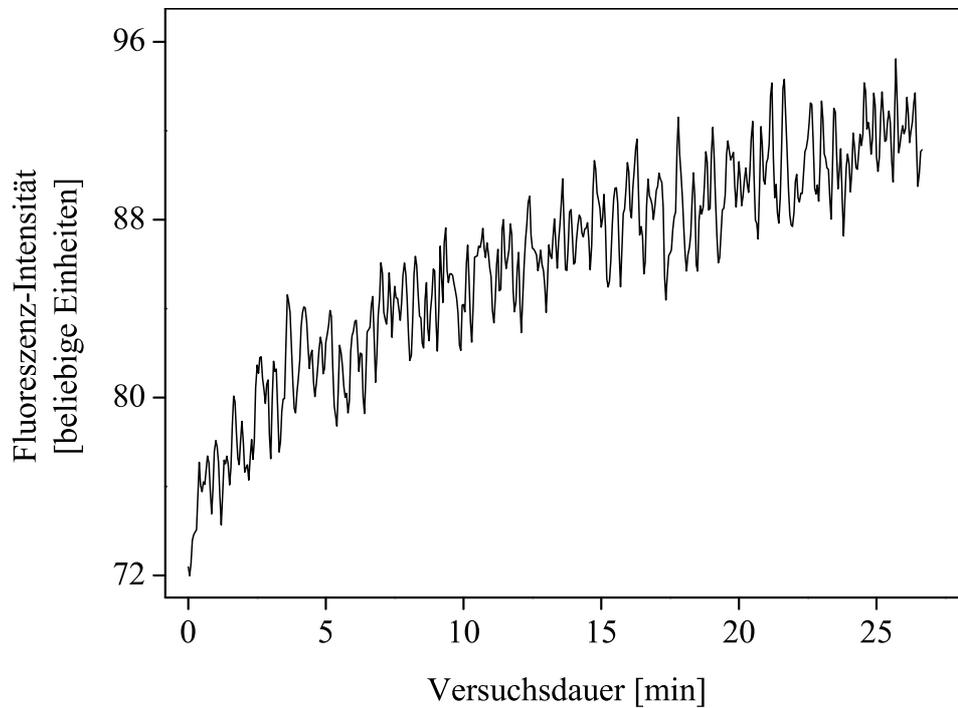


Abbildung 4.46: Stetiges Anwachsen der Fluoreszenzintensität im Experiment mit TEMPO-9-AC *nach* Ausschalten der UV-Lampe.

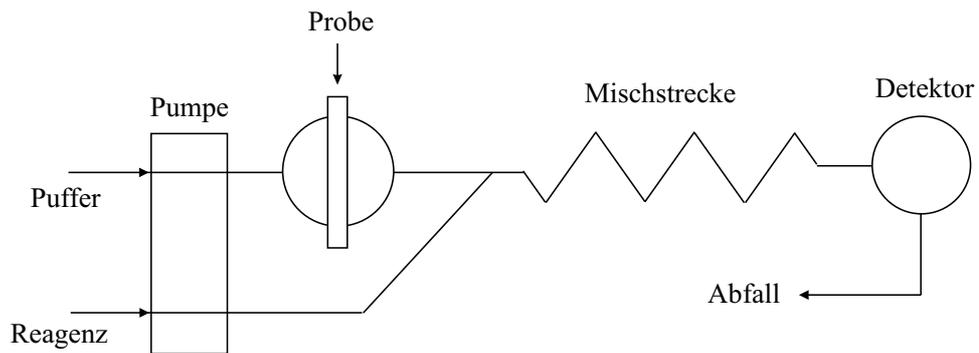


Abbildung 4.47: Grundprinzip der Fließinjektionsanalyse.

4 Ergebnisse und Diskussion

das Reagenz enthielt, die Hydroxylradikale nicht injiziert, sondern direkt innerhalb einer Mischkammer gebildet wurden. Damit erzielt man eine ungestörte Vermischung von Fänger und Radikalen und somit die maximale Ausbeute der Reaktion. Das stabile Reaktionsprodukt wurde dann durch die von außen aufgezwungene Pumprichtung zum Detektor abgeleitet (Abbildungen 4.49 und 4.50). Durch die vorgegebene Pumprichtung entsteht am offenen Ende der Mischkammer ein einwärts gerichteter Sog, so daß die Reagenzien nicht aus der Mischzelle austreten können. Durch Vorexperimente mit Farbstofflösungen anstelle anstelle des Fluoreszenzprecursors konnte nachgewiesen werden, daß kein Produkt durch Diffusion aus der Zelle heraus verloren geht (Die Daten sind hier nicht abgebildet.).

Diese Mischzelle wurde in einen Versuchsaufbau integriert, der in Abbildung 4.51 dargestellt ist. Als Komponenten wurden kommerzielle Schlauchpumpen bzw. ein kommerzieller HPLC-Fluoreszenzdetektor gewählt.

4.4.4 Optimierung der Fließgeschwindigkeit

Nachdem gezeigt wurde, daß die Idee einer abgewandelten Fließinjektionsanalyse prinzipiell funktioniert, wurde zunächst die Fließgeschwindigkeit des Ableitungsstroms optimiert. Ist die Ableitung zu schnell, so sollte am Kopf der Mischzelle ein zu großer Sog entstehen, infolgedessen das Reaktionsprodukt einerseits zu stark verdünnt wird und andererseits wird das Signal zu weit auseinandergezogen. Ist sie zu langsam, kann Precursor durch Diffusion in die Lösung eindringen, womit sich vor der Mischzelle eine Konzentrationssenke der Radikale durch Abreaktion mit Precursor bildet. Dieses Reaktionsprodukt wird nicht wieder, wie mit Untersuchungen der Lösung außerhalb der Mischzelle gezeigt wurde, zurück gesaugt (Daten nicht abgebildet).

In mehreren Durchläufen wurde die Mischzelle in ein Becherglas mit Fluorescein getaucht, die Fließgeschwindigkeit in Richtung Detektor variiert und die sich einstellende Fluoreszenzintensität für einen Zeitraum für fünf Minuten aufgezeichnet. Danach wurde die Fließgeschwindigkeit erhöht und wiederum das stationäre Signal aufgezeichnet. Diese Prozedur wurde für den Bereich von 0 bis 2 mL min^{-1} durchgeführt. Die optimale Fließgeschwindigkeit wurde nach Abbildung 4.52 zu 0.9 mL min^{-1} bestimmt. Für zu kleine Strömungsgeschwindigkeiten ist die Sogwirkung sehr klein, um

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

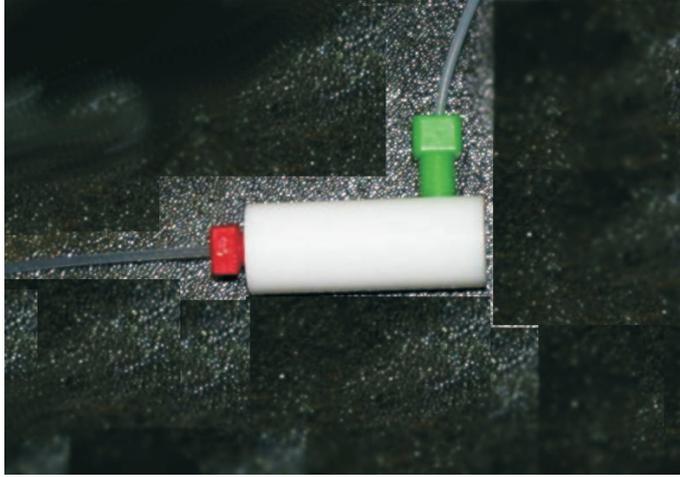


Abbildung 4.48: Foto der Mischzelle mit angeschlossenen Zu- und Ablauf der Reagenzien.

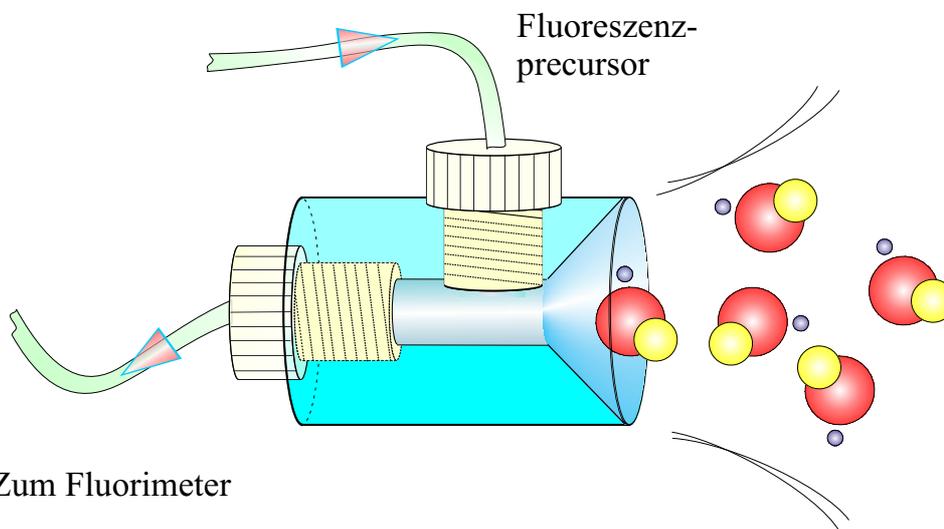


Abbildung 4.49: Prinzipskizze der Mischzelle des Hydroxylradikalsensors.

4 Ergebnisse und Diskussion

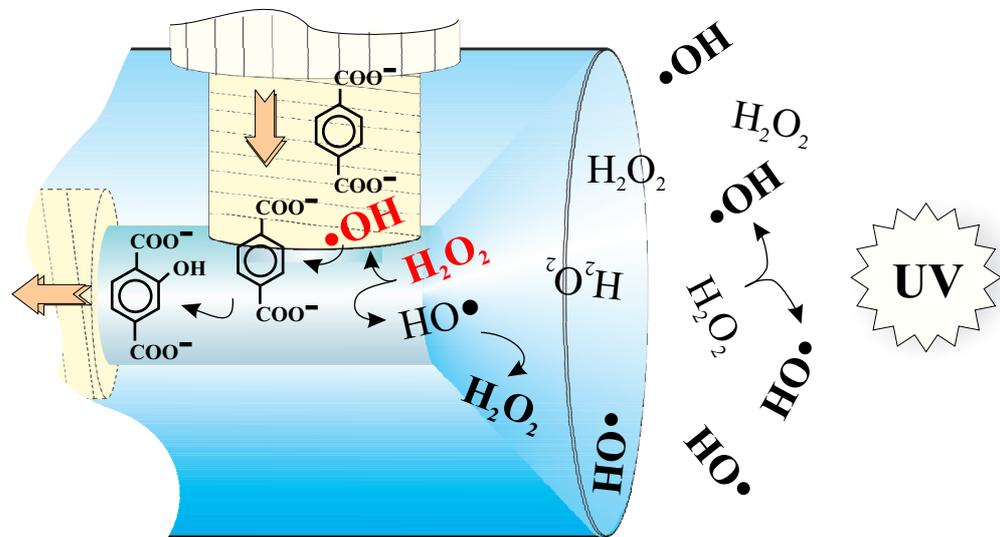


Abbildung 4.50: Detail der Mischzelle: Vergrößerung der Reaktionskammer mit den darin ablaufenden Reaktionen.

die Lösung aus der Umgebung anzusaugen, zudem wird das Signal durch Diffusionseffekte verbreitert und sinkt damit in seiner Intensität. Für größere Strömungsgeschwindigkeiten nimmt ab einem bestimmten Punkt, hier 0.9 mL min^{-1} , das Signal nicht weiter zu, da der Precursorstrom (oder in diesem Fall die Fluoresceinlösung) nicht weiter erhöht werden kann, da durch die Konstruktion der Mischzelle die Volumina von Reagenz- (hier Wasser) und Precursorstrom sich einem konstanten Mischungsverhältnis annähern. Als Schlußfolgerung wird der Beginn des Plateaus als optimale Fließgeschwindigkeit ermittelt, da höhere Fließgeschwindigkeiten zwar möglich, aber aus Kostengründen nicht sinnvoll sind.

4.4.5 Die praktische Prüfung des Sensorsystems

Nach erfolgtem Nachweis der prinzipiellen Funktionalität und des verlustfreien Transports sowie der Ermittlung der optimalen Fließgeschwindigkeit wurde die Mischzelle einer praktischen Prüfung unterzogen.

Dabei wurde ein Idealsystem aus UV-Licht und einer hochreinen H₂O₂-Lösung untersucht. Diese Experimente zielten darauf ab, die Reaktion des Sensorsystems auf Konzentrationsänderungen der H₂O₂-Lösung zu unter-

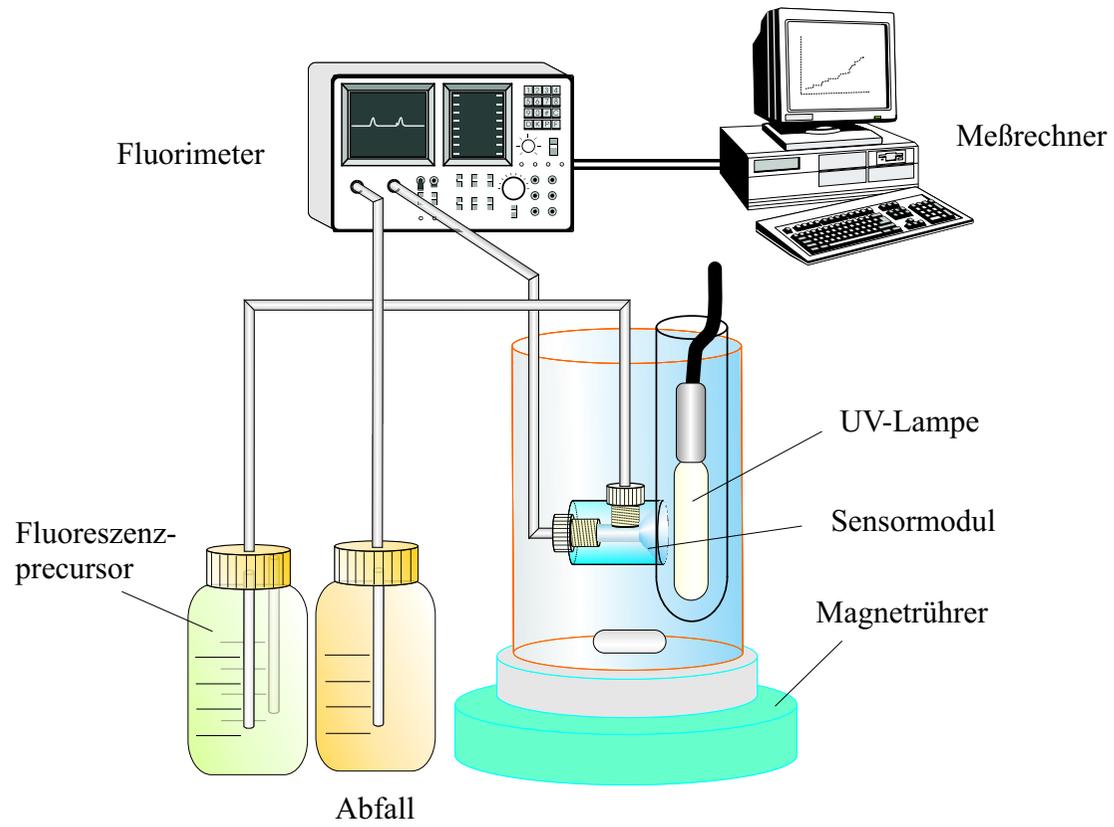


Abbildung 4.51: Experimenteller Aufbau für die Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration in einem UV-oxidativen-System (hier: UV/H₂O₂).

4 Ergebnisse und Diskussion

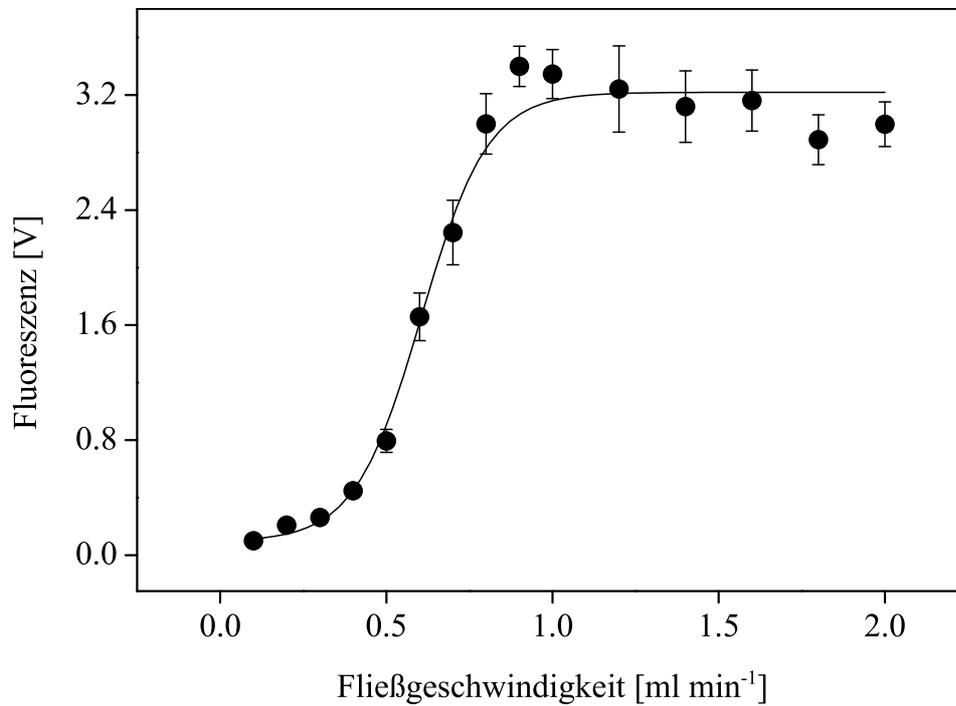


Abbildung 4.52: Bestimmung der optimalen Fließgeschwindigkeit des Reagenzienablaufs des Sensorsystems mit Hilfe einer Fluoresceinlösung ($c = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\lambda_{ex} = 494 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$, $n = 3$, Fehler = 1 s).

suchen.

Wie bereits in den Grundlagen des UV/H₂O₂-Verfahrens diskutiert, werden dabei mit steigender H₂O₂-Konzentration zunächst mehr Hydroxylradikale gebildet. Ab einem bestimmten Punkt, der von den Eigenschaften des Systems abhängig ist, nimmt diese Bildung aufgrund von Gleichung 3.2 ab und es kommt wieder zu einer Verringerung des Signals. Mit dem Sensorsystem wurde nun untersucht, ob sich dieser Effekt auch *On-line* nachweisen lässt. Dazu wurden verschiedene H₂O₂-Lösungen bestrahlt und die Fluoreszenzintensitätskurven aufgezeichnet. Zur Auswertung wurde der Durchschnittswert des Plateaus gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen.

Da durch das Unterdruckprinzip der Mischzelle naturgemäß auch Wasser mit in die Zelle eingesaugt wird, kommt es zu einer Verdünnung der

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

Produktlösung, so daß die Fluoreszenz an Intensität verliert. Durch eine Referenzmessung gegen eine nicht verdünnte Lösung, die ebenfalls durch UV-Bestrahlung einer Terephthalsäurelösung gleicher Konzentration hergestellt wurde, wurde ermittelt, daß das Sensorsignal 60 % geringer als der Idealfall ohne Verdünnung ist. Die verbleibende Fluoreszenzintensität reicht aber aus, um eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen Experimenten zu detektieren (Abbildung 4.53). Das hierbei gefundene Maximum der Kurve von $200 \mu\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ diente im Anschluß als Ausgangsbasis für weitere Experimente. Dabei wurde der Einfluß verschiedener wichtiger Parameter wie der Abstand zwischen UV-Lampe und Sensor, pH-Wert, Chloridkonzentration in der Lösung und die TOC-Konzentration auf das System untersucht.

4.4.6 Referenzmessungen mit 2-Desoxy-D-ribose

Um die Brauchbarkeit des Sensorsystems zu überprüfen, wurden ungepufferte Lösungen mit unterschiedlichen H_2O_2 -Konzentrationen für 3 Sekunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Das Detektorsignal des konstanten Fluoreszenzplateaus wurde gegen die entsprechende H_2O_2 -Konzentration aufgetragen, wodurch die in Abbildung 4.54 dargestellte Kurve erhalten wurde. Diese Kurve weist ein Maximum bei $c(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 200 \text{ mmol L}^{-1}$ auf. Dieser Kurvenverlauf entspricht phänomenologisch dem theoretisch vorhersagbaren Verhalten. Links des Maximums dominiert die Bildungsreaktion 3.1, rechts davon dominiert die Abfangreaktion 3.2. Dadurch steigt das Signal zunächst an und fällt danach ab, da mit steigender H_2O_2 -Konzentration die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion 3.2 zunimmt. Im Extremfall (hier $> 900 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$) findet keine detektierbare Radikalbildung mehr statt. Für eine Anwendung des UV/ H_2O_2 -Verfahrens beispielsweise bedeutet dieses, daß die einfache Regel „viel hilft viel“ einen absoluten Trugschluß darstellt. Ein solches Verhalten der Radikalkonzentration mit dem Durchlaufen eines Maximums konnte z.B. auch in einer Arbeit von SCHILLER *et al.* für das FENTON-System gefunden werden.²⁰¹ Hierbei fällt die Chemilumineszenz als Meßgröße für sehr große H_2O_2 -Konzentrationen sogar noch unter die Intensität für die Werte links des Maximums. Um die Richtigkeit dieser Messungen mit dem Sensorsystem zu bestätigen, wurden zusätzliche Messungen mit der 2-Desoxy-D-ribose-Methode als unabhängige und selektive Methode durchgeführt. Da die

4 Ergebnisse und Diskussion

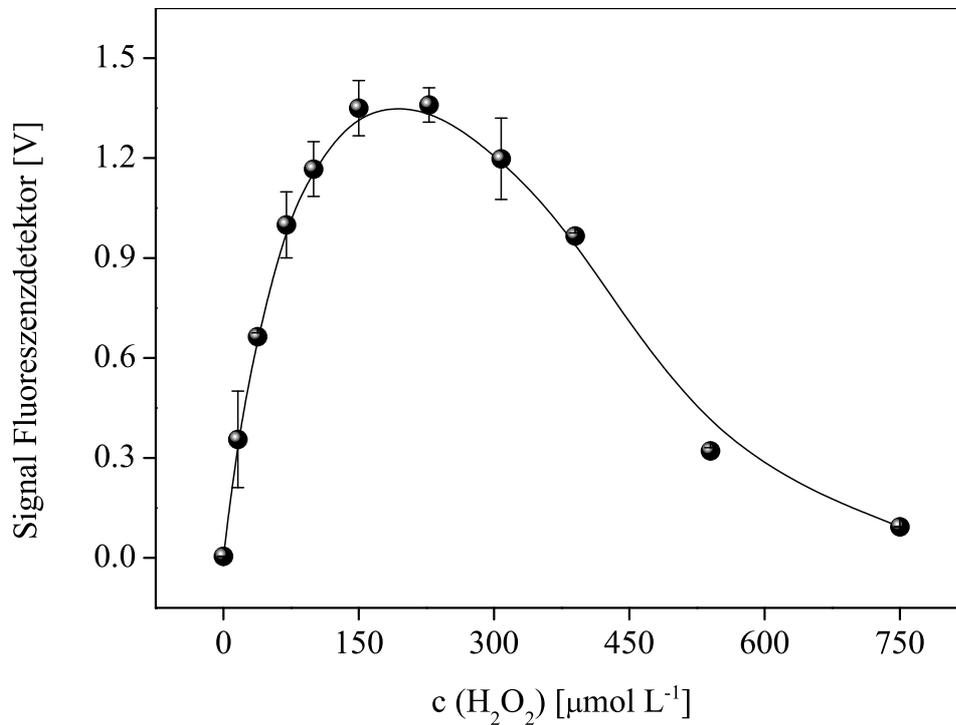


Abbildung 4.53: Sensorsignal im UV/ H_2O_2 -System für verschiedene H_2O_2 -Konzentrationen. Versuchsbedingungen: UV-Lampe = 5 mW, Fließgeschwindigkeit = 0.9 mL min^{-1} , Fehler pro Punkt: $n = 3$, 1 s.

Mischzelle punktuelle Radikalkonzentrationen innerhalb der Lösung liefert, mußte dafür auch die Referenzmessung miniaturisiert und punktuell durchgeführt werden. Geschieht dies nicht, so erhält man fälschlicherweise die *über die gesamte Lösung gemittelte* Radikalkonzentration. Daß dieses nicht das gleiche wie die punktuelle Messung ist, wird im nächsten Abschnitt gezeigt. Dabei stellt sich heraus, daß der Abstand zwischen der UV-Lampe und dem Meßpunkt entscheidend für die Radikalbildung ist.

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

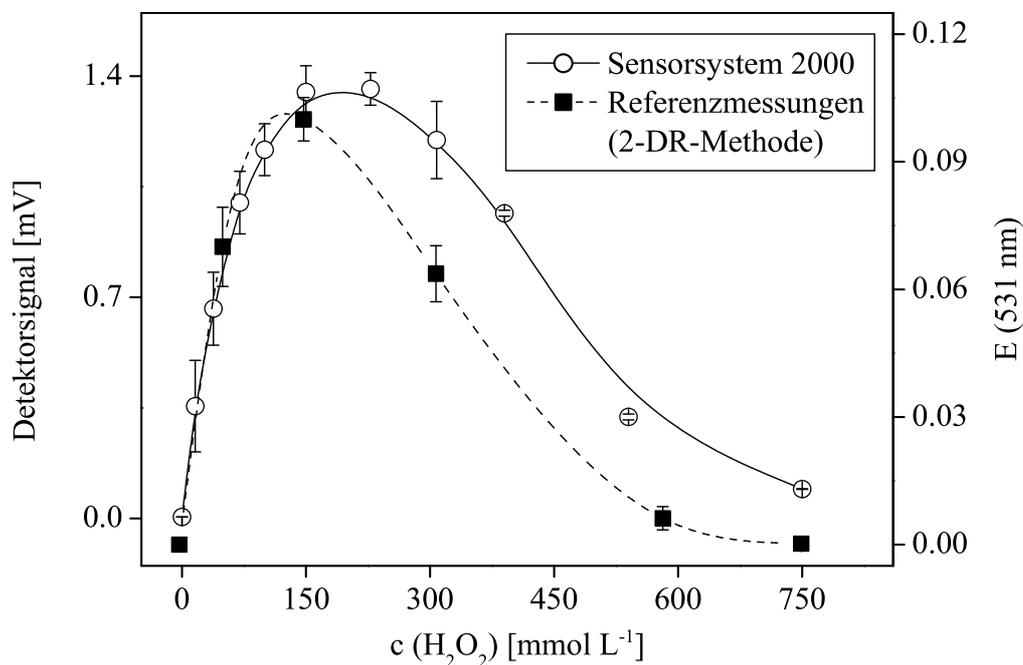


Abbildung 4.54: Sensorsignal im UV/ H_2O_2 -System für verschiedene H_2O_2 -Konzentrationen (Precursor = Terephthalsäure) im Vergleich zur 2-DR-Methode als Referenzmessung. Versuchsbedingungen: UV-Lampe = 5 mW, Fließgeschwindigkeit = 0.9 mL min^{-1} , Bestrahlungsdauer für die Referenzmessungen = 3 s, Abstand UV-Lampe – Teströhrchen mit 2-DR-Lösung = 6 mm (Fehler pro Punkt = 1 s ($n = 3$)).

4.4.7 Einfluß des Abstandes zwischen UV-Lampe und Sensor

Die Hydroxylradikalkonzentration innerhalb eines beliebigen UV-oxidativen Systems (wie z.B. hier das UV/ H_2O_2 -System) ist nicht über das gesamte System gleich. Es kann vielmehr aufgrund des Spektrums von H_2O_2 (Abbildung 3.4) und der Bildungsreaktion 3.1 abgeleitet werden, daß ein Bereich hoher Radikalkonzentration in der unmittelbaren Nähe der UV-Lampe existiert, gefolgt von einem Bereich mit abnehmender Konzentration, je weiter man sich von der Lampe entfernt. Dieses

4 Ergebnisse und Diskussion

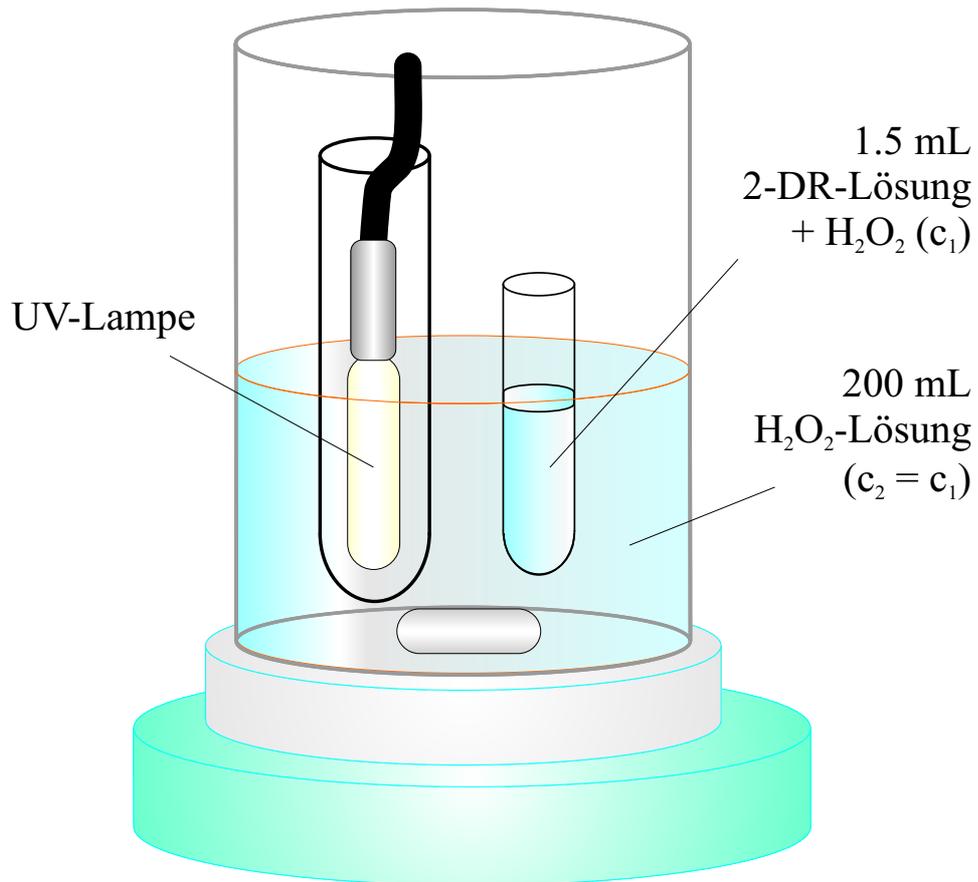


Abbildung 4.55: Versuchsaufbau für die punktuelle Messung der OH-Radikalbildung im UV/ H_2O_2 -System mittels 2-DR-Methode.

Verhalten erklärt sich durch die mit steigender Schichtdicke (= der Abstand) abnehmende Extinktion und der damit verbundenen geringeren Intensität I des UV-Lichts, welches die Bildung der Radikale initiiert. Die Versuche für die Detektion der Radikale in unterschiedlichen Abständen wurden mit einer H_2O_2 -Lösung gleicher Konzentration ($c = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$) und kleinen Reagenzgläsern für die Lokalisierung der Untersuchungslösung durchgeführt. Diese Reagenzgläser tauchten in eine Lösung mit der gleichen H_2O_2 -Konzentration ein. Dabei wird erreicht, daß das Licht bis zum Reagenzglas die gleiche Lösung wie sich in diesem befindet, durchdringen muß. Dadurch erfährt es eine Abschwächung, so daß die „lokale“ Lichtintensität am Reagenzglas abgesenkt wird. Somit erfährt die örtlich festgehaltene Lösung genau die gleiche Radikalbildung wie im Fall einer nicht lokalisierten Lösung. Daß der Versuchsansatz realistisch ist, also eine lokale Konzentration postuliert werden kann, liegt in der Reaktivität der Radikale begründet. Dadurch besitzen sie nur eine mittlere freie Weglänge von $\approx 2 \text{ nm}$. Damit kann also auch angenommen werden, daß die Konzentration lokal gemessen werden kann.

4.4.8 Ansprechverhalten des Sensors auf Änderungen im radikalbildenden System

Ein Sensor muß, wenn er für richtige Messungen und vor allem für Überwachungszwecke geeignet sein soll, ein möglichst schnelles Ansprechverhalten gegenüber Änderungen der Radikalkonzentration zeigen. Nur so ist es möglich, eventuelle Veränderungen auch zu detektieren, wenn sie auftreten. Mögliche Veränderungen in dem UV-oxidativen Prozeßinnerhalb der Anlage sind:

- Verringerung der Intensität der UV-Lampe aufgrund der fortschreitenden Lebensdauer, bzw. Deposition von Ablagerungen,
- Totalausfall der UV-Lampe,
- Zu hohe oder zu geringe Konzentration der Oxidationsreagenzien aufgrund von Abreaktion bzw. zu hoher/ zu geringer Dosierung,

Der erste Punkt ist vom Benutzer nur teilweise zu beeinflussen. Es beschreibt einfach die Verringerung der UV-Intensität durch die fortschreitende Lebensdauer. Einzig durch das Austauschen der Lampe kann diesem

4 Ergebnisse und Diskussion

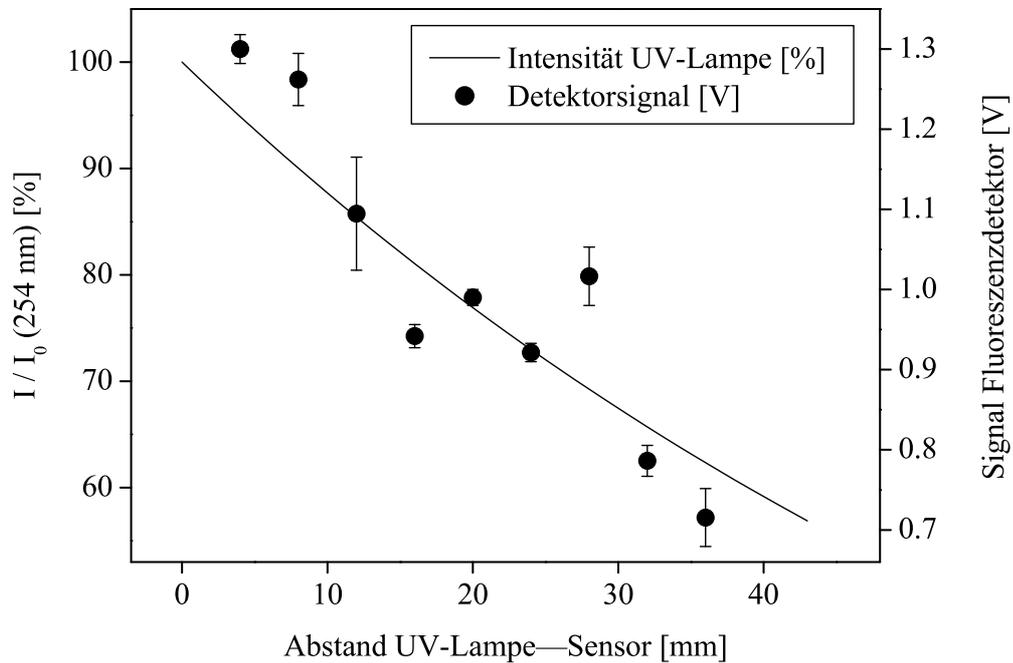


Abbildung 4.56: Beobachtete Hydroxylradikalbildung als Funktion des Abstandes zwischen der UV-Lampe und dem Sensormodul im Vergleich zur relativen UV-Intensität bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$, Messungen pro Punkt $n = 3$, Fehler = 1 s).

Umstand entgegengewirkt werden. Die Ablagerungen aus den Kühlmantel hingegen können durch gezielte Maßnahmen entfernt werden. Wie kann man unterscheiden, ob es sich um eine Verringerung der Intensität aufgrund der Lebensdauer oder durch Ablagerungen handelt? Man kann dieses unterscheiden, indem man den Reaktor z.B. mit einer schwach sauren Lösung spült und damit Kalk- und andere Ablagerungen auflösen kann, bzw. die Historie der Lampenüberwachung analysiert. Die Lampenintensität nimmt nämlich nicht schlagartig, sondern konstant und langsam ab. Ein Sprung in dieser Kurve deutet somit auf Ablagerungen hin.

Die zweite Möglichkeit (der Totalausfall der Lampe) kann zwar eintreten, er würde dann aber vom Betreiber bemerkt werden, da entweder die typischen Geräusche vom Transformator nicht zu hören wären oder an-

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

dererseits der Abbau nicht stattfindet, was man anhand der sich nicht ändernden Farbe des Abwassers bemerkbar macht. Um diesen Fall des Ausfalls der UV-Lampe zu simulieren, wurden Meßreihen mit einer H_2O_2 -Lösung aufgenommen, bei denen die UV-Lampe mehrmals aus- und wieder eingeschaltet wurde. Abbildung 4.57 zeigt ein Einzelexperiment mit den entsprechenden Punkten des Ein- und Ausschaltens der UV-Lampe. In Abbildung 4.58 ist das Ergebnis eines mehrmaligen Wiederholungsexperiments gezeigt. Man erkennt in beiden Fällen den schnellen Signalanstieg sowie den -abfall, so daß der Nachweis des Einflusses der UV-Lampe sehr gut erbracht wurde.

Mit der Zugabe einer Mannitollösung ($c = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) wurde untersucht, ob das Sensorsystem auch auf Änderungen im System selber reagiert, d.h., ohne daß sich etwas an der Hardware änderte. Mannitol ist hierfür sehr gut geeignet, da dieser Zucker ein sehr effizienter Radikalfänger ist. Seine Zugabe bei weiter leuchtender UV-Lampe führte auch hier erwartungsgemäß zu einem Zusammenbruch des Sensorsignals (Abbildung 4.59). Das Signal fällt stark ab und erreicht aber nicht ein stabiles Plateau, sondern es gibt noch ein Restsignal, was darauf zurückgeführt werden kann, daß in der Lösung direkt nach der Zugabe der Mannitollösung leichte Inhomogenitäten existieren. Diese verschwinden erst nach vollständiger Durchmischung der beiden Lösungen.

4.4.9 Abhängigkeit von pH-Wert der Analytlösung

Um die Abhängigkeit des Sensorsignals vom pH-Wert der Analytlösung zu testen, wurden Experimente mit einem UV/ H_2O_2 -System, das durch Zugabe von Phosphat- bzw. Acetatpuffer auf pH-Werte im Bereich zwischen 6 und 10 in Schritten von einer pH-Einheit eingestellt wurde, durchgeführt. Viel niedrigere pH-Werte scheiden aus der Untersuchung aus, da Terephthalsäure mit einem pK_S -Wert = 4.82²⁸³ bei zu sauren Werten ausfällt, zu hohe Werte sind, wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, verfahrenstechnisch nicht sinnvoll. Die Pufferkonzentration wurde mit 1 mmol L^{-1} niedrig gewählt, um durch die Konkurrenzreaktionen zwischen Hydroxylradikalen und Fluoreszenzprecursor einerseits und Puffersalzen andererseits das System nicht unnötig zu stören. Die Versuchsdurchführung und der Aufbau entsprachen denen der anderen Versuche.

4 Ergebnisse und Diskussion

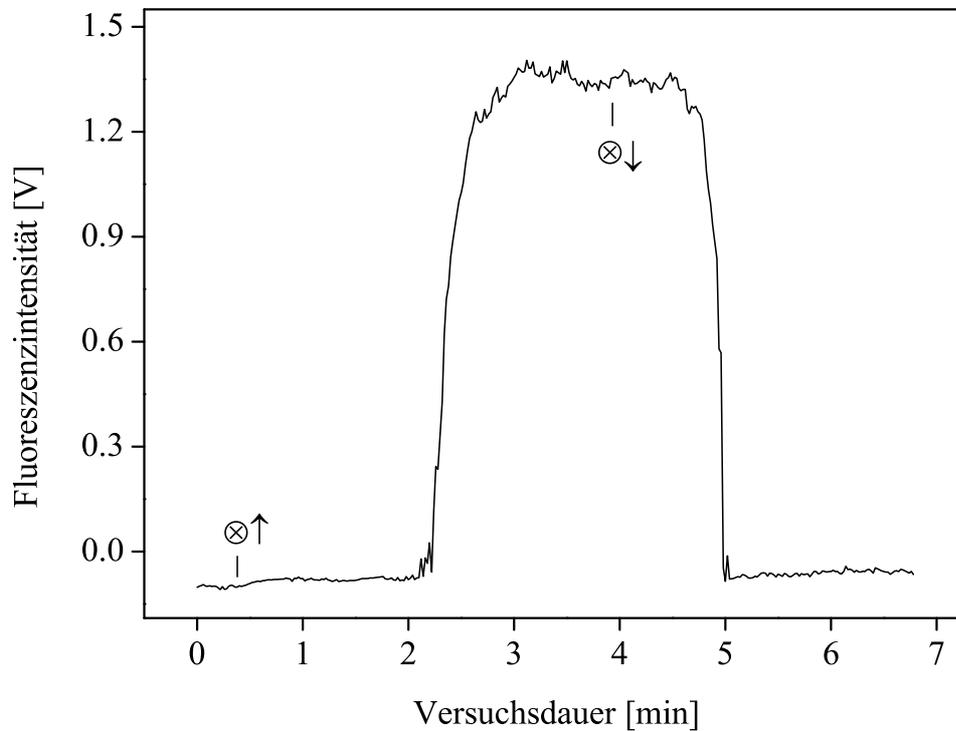


Abbildung 4.57: Test des Ansprechverhaltens des Sensorsystems auf Änderungen im System UV/H₂O₂. Die mit ⊗↑ bzw. ⊗↓ indizierten Stellen entsprechen dem Ein- bzw. Ausschalten der UV-Lampe (Radikalfänger = Terephthalsäure, UV-Lampe = 5 mW, c(H₂O₂) = 100 μmol L⁻¹).

Aus der Gleichgewichtsreaktion



folgt, daß bei einem basischeren pH-Wert durch die Dissoziation von Wasserstoffperoxid dessen Konzentration abgesenkt wird, so daß infolge dessen auch die Radikalproduktion durch die homolytische Spaltung von nicht dissoziiertem H₂O₂ abnehmen sollte. Für die saueren pH-Werte gilt das umgekehrte.

Da die Fluoreszenzintensität i.a. auch vom pH-Wert der Lösung abhängt, mußte zur Vermeidung von Artefakten sichergestellt werden, daß

4.4 Ein neuer Hydroxylradikalsensor

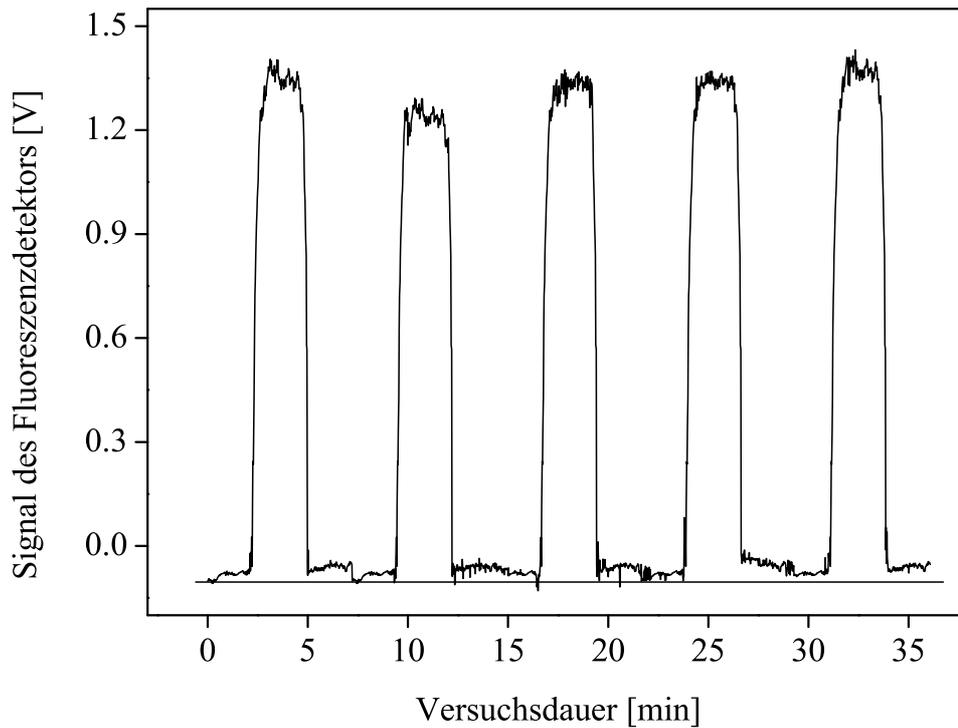


Abbildung 4.58: Reproduzierbarkeitsexperiment mit einem UV/H₂O₂-System durch wiederholtes Ein- und Ausschalten der UV-Lampe (Radikalfänger = Terephthalsäure, UV-Lampe = 5 mW, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$). Das mit eingezeichnete Signal vom Beginn des Experiments wird während der Messungen nicht wieder exakt erreicht, was auf die restliche Eigenfluoreszenz von Terephthalat zurückgeführt werden kann.

4 Ergebnisse und Diskussion

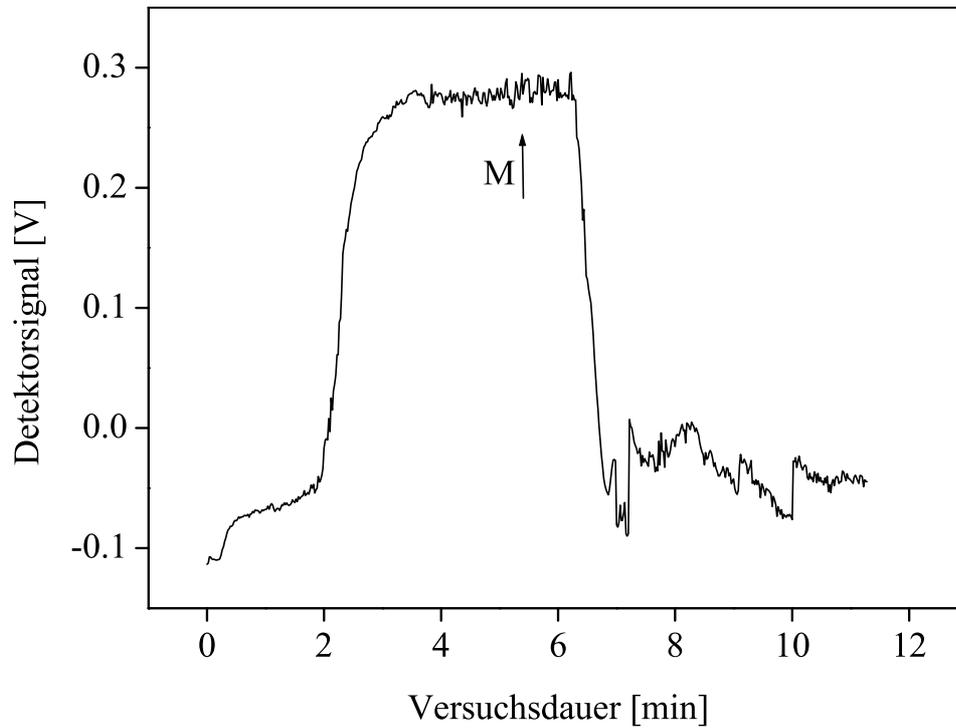


Abbildung 4.59: Zugabe von Mannitol ($c = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) an der Stelle $M \uparrow$ in das System UV/ H_2O_2 während die Lampe nicht(!) ausgeschaltet wurde. Man erkennt deutlich das schlartige Zusammenbrechen des Sensorsignals sowie die nahezu vollständig unterdrückte Neubildung von Hydroxyterephthalat, was auf die Abfangreaktion von Hydroxylradikalen mit Mannitol zurückgeführt werden kann (Versuchsbedingungen: Radikalfänger = Terephthalsäure, UV-Lampe = 5 mW, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$).

sich der pH-Wert im Detektor durch die Vermischung mit der H_2O_2 -Lösung durch das Einsaugen (siehe hierfür das Funktionsprinzip der Mischzelle in Abbildung 4.49) nicht nennenswert veränderte, wobei man sicherlich erwarten konnte, daß im stark basischen Bereich diese Stabilisierung nicht mehr zu erhalten war. Durch pH-Messungen vor dem Fluoreszenzdetektor konnte dieser Nachweis erfolgreich geführt werden. Terephthalsäure liegt gepuffert vor, so daß durch diesen Puffer die pH-Ungleichheiten ausgeglichen werden können.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.60 bestätigen die theoretischen Vorhersagen eines pH-Wert-Einflusses auf die Radikalbildung. Man erhält einen, wenn auch verhältnismäßig kleinen, Einfluß auf das Sensorsignal. Für den relativen Vergleich der Radikalproduktion bei unterschiedlichen pH-Werten ist das Sensorsystem also sehr gut geeignet. Absolute Vergleiche, d.h. auch die Quantifizierung, sind damit auch möglich.

4.4.10 Einfluß von Huminsäuren auf das Sensorsignal

Es war zu erwarten, daß der TOC-Gehalt im radikalbildenden System einen sehr starken Einfluß auf das Sensorsignal ausüben würde. Dieses kommt einerseits durch den Radikalabfang durch die Huminstoffe zustande, andererseits fluoreszieren Huminstoffe selbst. Um den Einfluß der Huminstoffe auf das Signal genauer zu untersuchen, wurden Lösungen in einem Becherglas mit gleicher H_2O_2 -Konzentration ($c = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$) und unterschiedlichen Huminstoffkonzentrationen für einen immer gleich langen Zeitraum von 3 sec bestrahlt. Aus dem Fluoreszenzspektren für Terephthalsäure und Huminsäure für die gleiche Anregungswellenlänge folgt, daß die Fluoreszenzintensität des Hydroxylradikalnachweises nur äußerst wenig durch die anwesenden Huminsäuren gestört wird. Somit sollte es möglich sein, mit dieser Methode die Zahl der augenblicklich freien Radikale auch in huminsäurehaltigen Lösungen wie Sickerwässern hinreichend genau zu bestimmen.

Um die Abhängigkeit vom TOC-Gehalt genauer zu untersuchen, wurden Experimente mit einem UV/ H_2O_2 -System und unterschiedlichen Huminsäuregehalten untersucht. Dazu wurde in den Experimenten die Menge der zugegebenen Huminsäure sukzessive gesteigert und die Fluoreszenz bestimmt (Abbildung 4.62). Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß die Detektion innerhalb der Fehlergrenzen bis zu einem Gehalt von ca. 5 %

4 Ergebnisse und Diskussion

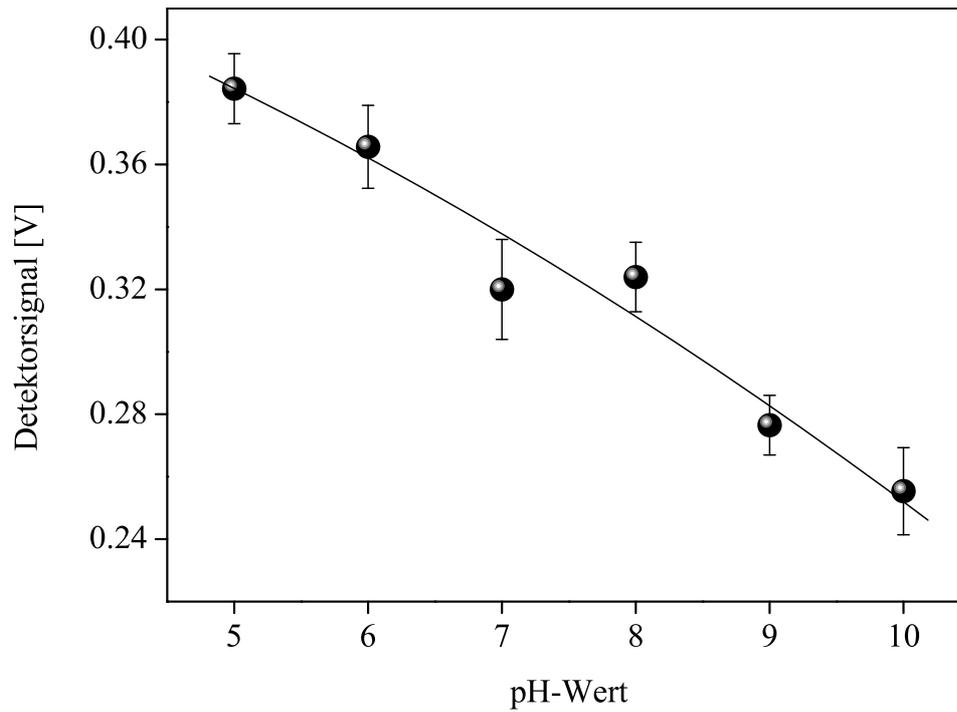


Abbildung 4.60: Messung der Hydroxylradikalbildung im System UV/H₂O₂ bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich 5-10 (pro Punkt: n = 3, Fehler = 1 s). Der Nachweis erfolgte durch die Hydroxylierung 3-CCA. Terephthalsäure scheidet für diesen Vergleich aus, da in der Nähe von pH 5 die Löslichkeit stark abnimmt, weiterhin nimmt die Eigenfluoreszenz des Precursors zu, da dieser nicht mehr überwiegend als Terephthalat vorliegt.

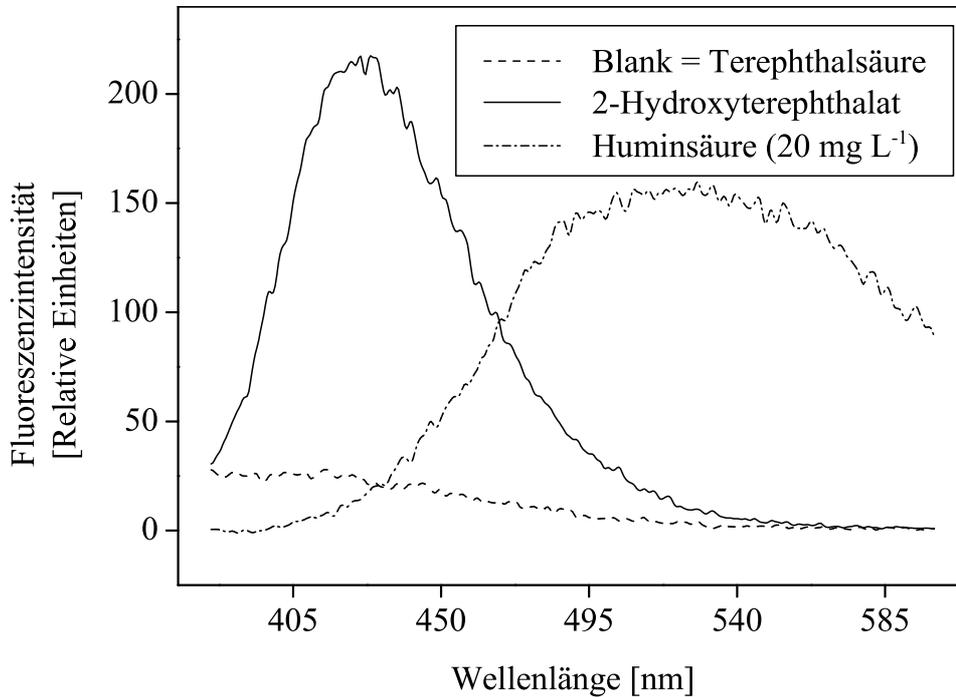


Abbildung 4.61: Fluoreszenzspektrum einer Huminsäurelösung ($c = 25 \text{ mg L}^{-1}$) und einer Hydroxyterephthalatlösung für $\lambda_{ex} = 312 \text{ nm}$ (Anregungswellenlänge von Terephthalat).

noch akzeptabel möglich ist. Bei höheren Huminsäurekonzentrationen ist die Reaktion zwischen Huminsäuremolekülen und den Hydroxylradikalen nicht mehr vernachlässigbar, um die Menge der *gebildeten* Hydroxylradikale eindeutig bestimmen zu können. Dieses liegt zum einen an der anorganischen Matrix (vor allem Eisen und Chlorid), welche das Fluoreszenzsignal beeinflusst, andererseits am Abfang von Hydroxylradikalen durch die Huminstoffe.

Die Interpretation der Ergebnisse für Huminsäuremengen größer 5% muß daher die Detektion der *freien, nicht abgefangenen* Hydroxylradikale sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

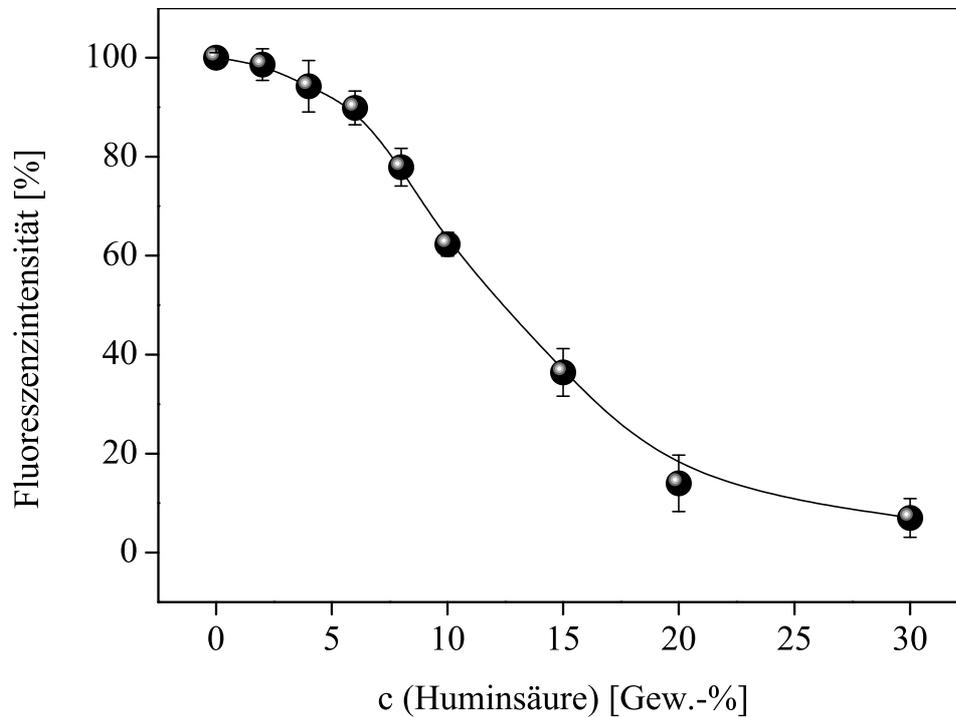


Abbildung 4.62: Einfluß des TOC-Gehalts im UV/H₂O₂-System auf die Bildung von 2-Hydroxyterephthalat (Versuchsbedingungen: UV-Lampe = 5 mW, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Bestrahlungsdauer = 3 s, pro Messung: Fehler = 1 s ($n = 3$)).

4.4.11 Langzeitbeständigkeit der Hydroxylradikalfängerlösungen

Von weiterem Interesse war neben dem Einfluß der chemischen Parameter der Lösungen auch die Stabilität der Hydroxylradikalfänger in Lösung. Diese wurde mit einem UV/H₂O₂-System ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Bestrahlungsdauer = 20 s) über den Zeitraum einer Woche genauer untersucht. Dabei stellten sich deutlich unterschiedliche Stabilitäten der Lösungen heraus (Abbildung 4.63). Die beste Stabilität unter den untersuchten Hydroxylradikalfänger zeigte mit Coumarin-3-carbonsäure das System mit der geringsten Empfindlichkeit. Diese sehr geringe Signalabnahme

4.5 Überwachung der UV-Intensität innerhalb des UV-Reaktors

wird auch von MANEVICH *et al.*¹³⁶ beschrieben. Die Terephthalsäurelösung ist mit einer Signalabnahme von 13 % in sechs Tagen nur unwesentlich instabiler. TEMPO-9-AC ist instabil in Lösung (als Trockensubstanz bei -20 °C mindestens 12 Monate haltbar) und weist nach fünf Tagen kein meßbares Signal mehr auf, obwohl sich sein UV-Spektrum nicht von dem einer frischen Lösung unterscheidet. Der Umstand, daß Terephthalsäure über mehrere Tage in Lösung stabil ist und dabei die Fluoreszenzintensität des Reaktionsprodukts nur gering abnimmt, ist sehr vorteilhaft für Langzeitüberwachungen über 2-3 Tage hinweg (z.B. über ein Wochenende). Ansonsten kann diese Lösung auch täglich frisch präpariert werden, da nach Tabelle 4.5 Terephthalsäure sehr günstig bezogen werden kann und die zur Herstellung des Puffersystems benötigten Salze ebenfalls sehr günstig sind.

4.5 Überwachung der UV-Intensität innerhalb des UV-Reaktors mit Hilfe der Hydroxylradikalkonzentration

Die Sensorik der Hydroxylradikalkonzentration kann nicht nur zur Entscheidung darüber, welcher Prozeß unter welchen Bedingungen am besten abläuft, eingesetzt werden. Mit Hilfe einer leichten baulichen Veränderung kann ein Meßsystem für die Bestimmung der (relativen) UV-Intensität entworfen werden. Dazu wird eine Teflonmembran, die *kein* Stützgewebe aus einem fremden Material enthalten darf, über die Öffnung gezogen. Die Zu- und Abläufe werden nicht orthogonal, sondern parallel angeordnet, so daß die Lösung hinter der Membran entlanglaufen kann (Abbildung 4.65). Dadurch wird eine Sogbildung vermieden. Die Lösung des Fluoreszenzprecursors enthält zusätzlich noch Phosphatpuffer und H₂O₂. Die Poren der Teflonmembran werden durch kurze Behandlung (10 s) mit Methanol benetzt. Nach der Benetzung wird die Membran mit destilliertem Wasser feucht gehalten, um das Eindringen von Luft zu verhindern. Durch diese Behandlung wird die Membran für UV-Licht transparent (Abbildung 4.64). Diese Transparenz ist essentiell für die Bestimmung der (relativen) UV-Intensität. Nach Gleichung 3.1 wird durch die Einwirkung von UV-Strahlung Wasserstoffperoxid in Hydroxylradikale gespalten. Die

4 Ergebnisse und Diskussion

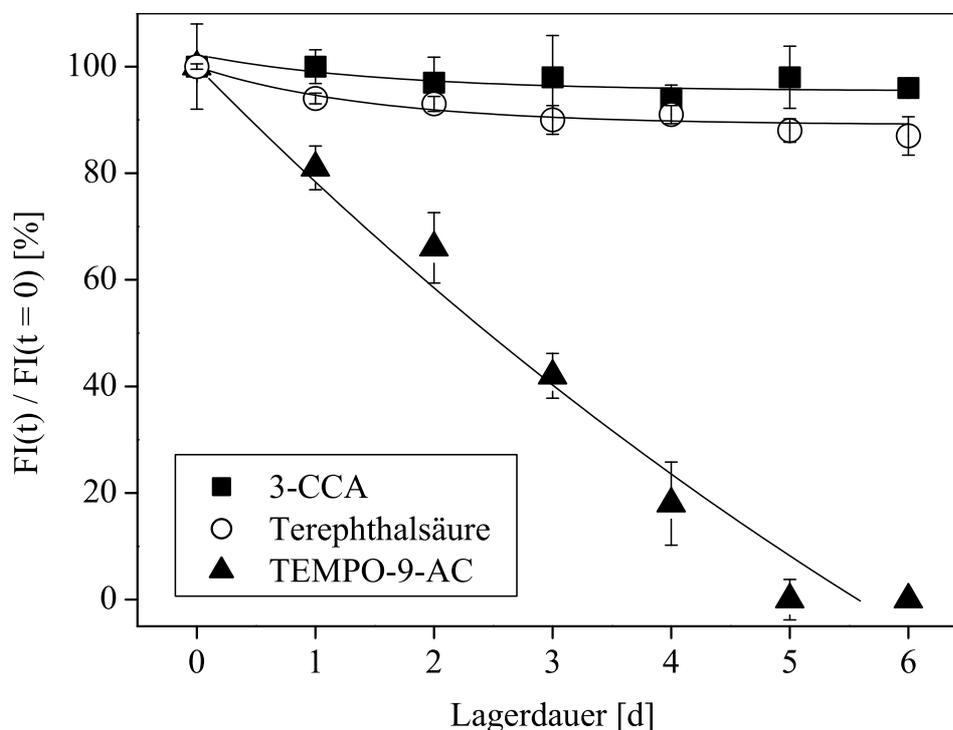


Abbildung 4.63: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der Hydroxylierungsprodukte von Coumarin-3-carbonsäure, TEMPO-9-AC und Terephthalsäure als Funktion der Lagerdauer. Versuchsbedingungen: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, Bestrahlungsdauer = 20 s. Fehler pro Meßpunkt = 1 s, ($n = 3$). Lagerbedingungen: Bei 4°C im Dunkeln.

Quantität dieser Spaltung ist bei konstanter H_2O_2 -Konzentration und pH-Wert nur abhängig von der UV-Intensität. Nach Abbildung 4.64 dringen 7.2 % des UV-Lichts der Wellenlänge $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ durch die Membran. Dieses Restlicht reicht aus, um die Spaltung von H_2O_2 zu initiieren, die Hydroxylradikale zu bilden und somit zu einer fluoreszierenden Verbindung zu führen. Um die theoretischen Vorhersagen zu überprüfen, wurde ein experimenteller Aufbau, bestehend aus einem Fließkanal (Abbildung 4.66) sowie hierin eingelassenem Meßkopf nach Abbildung 4.65 mit einer H_2O_2 -Lösung ($c = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$) gespült, die UV-Intensität der

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

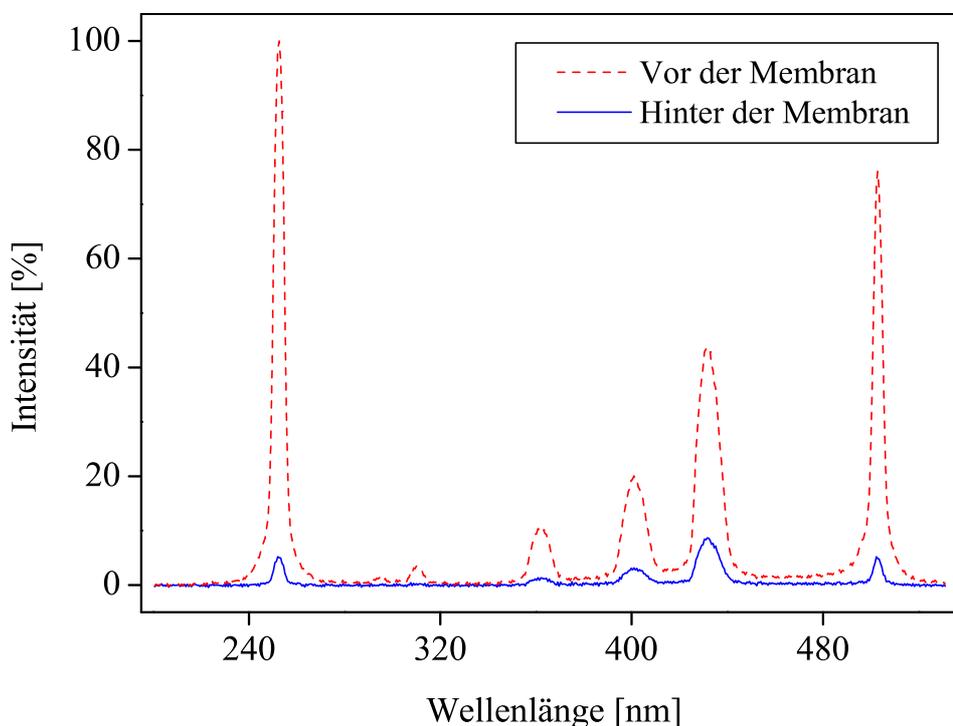


Abbildung 4.64: Lichtdurchtritt durch eine feuchte Teflonmembran. Die einzelnen Peaks stellen die Emissionslinien der verwendeten Hg-Lampe dar.

Lampe durch Filter verändert und die sich einstellenden Detektorsignale gegen die relative UV-Intensität aufgetragen. Die beiden Größen sind, wie Abbildung 4.67 zeigt, direkt proportional zueinander. Die hier entwickelte und getestete Meßzelle kann nun für praktische Zwecke eingesetzt werden. Ein mögliches Beispiel für die Integration in einen Reaktor zeigt die Abbildung 4.68.

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

Die Chemie der Hydroxylradikale spielt nicht nur in der Medizin und für AOPs eine wichtige Rolle, es wird auch seit längeren vermutet, daß in na-

4 Ergebnisse und Diskussion

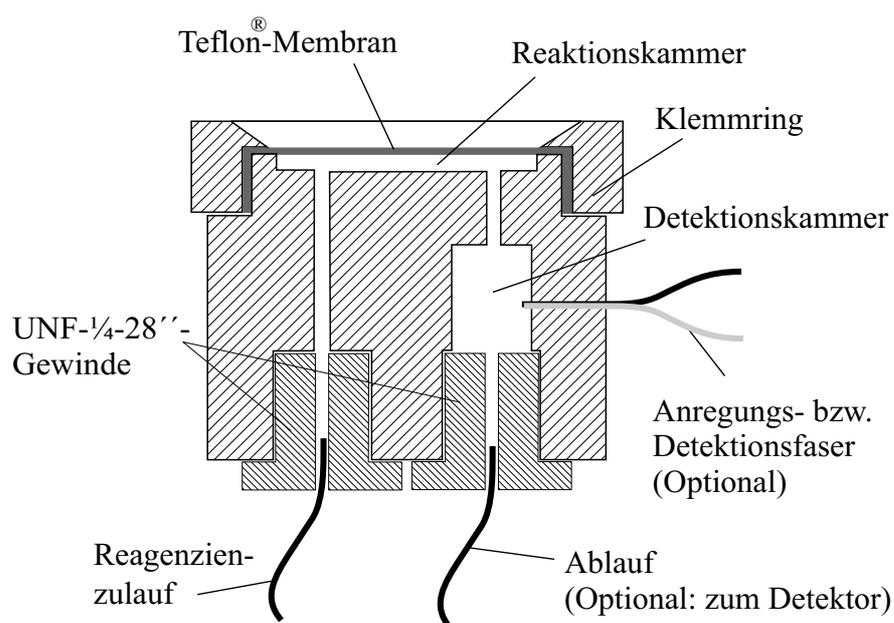
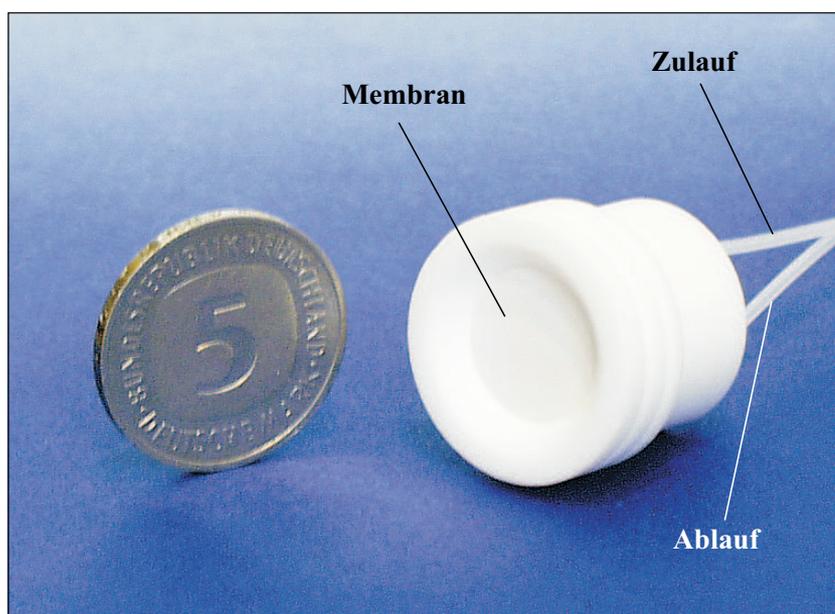


Abbildung 4.65: Photographie und schematischer Querschnitt des Sensor-moduls zur Überwachung der UV-Intensität. Die faseroptische Fluoreszenzanregung und Detektion kann optional erfolgen.

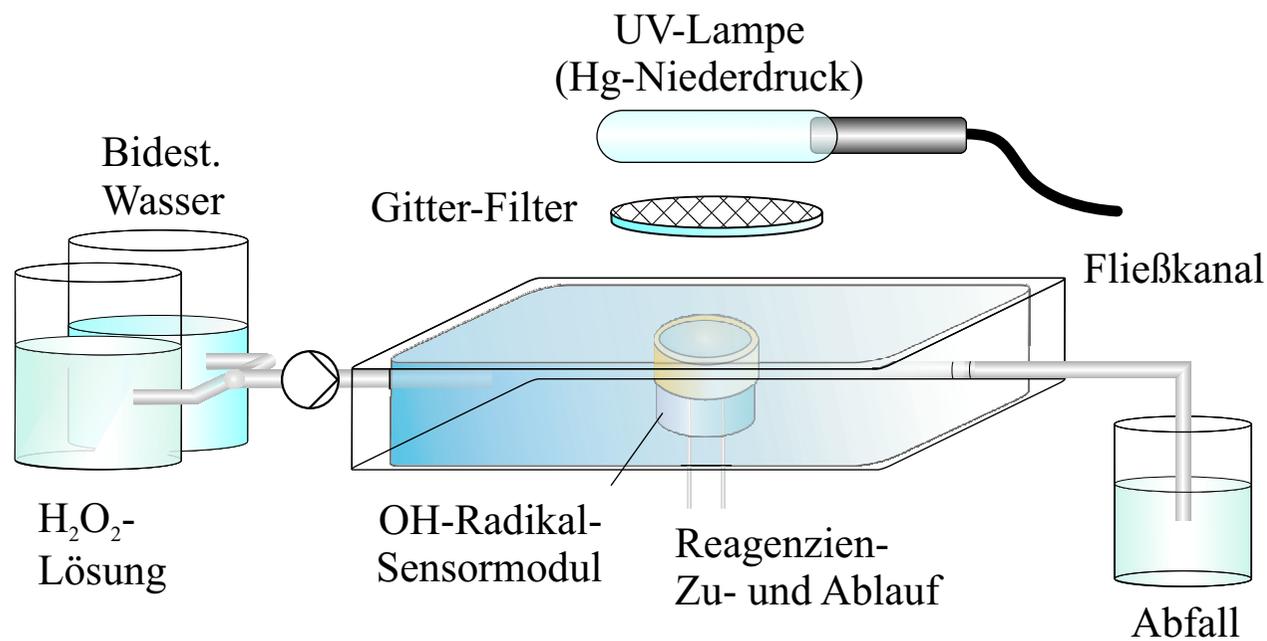


Abbildung 4.66: Versuchsaufbau für die Messung der (relativen) OH^\bullet -Intensität in einem Fließkanal. Zur Einstellung der unterschiedlichen UV-Intensitäten wurden Gitterfilter in den Lichtweg eingebracht.

4 Ergebnisse und Diskussion

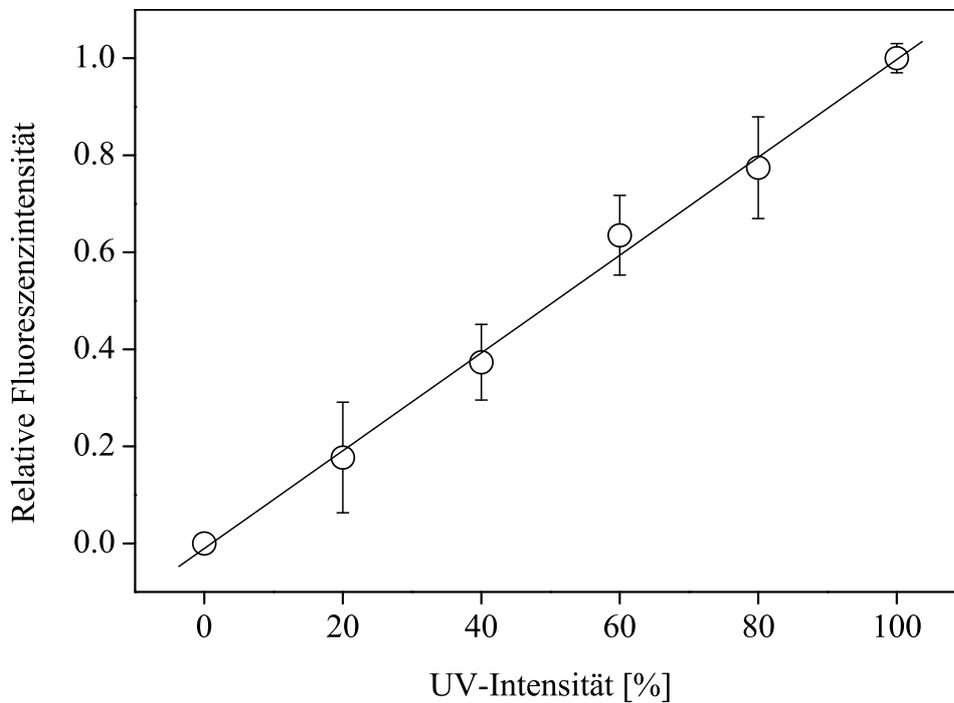
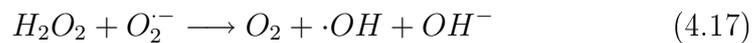


Abbildung 4.67: Zusammenhang zwischen der relativen UV-Intensität und dem Fluoreszenzsignal des Sensorsystems nach den Abbildungen 4.65 und 4.66; Fehler pro Meßpunkt = 1 s (n = 3).

türlichen Systemen wie z.B. Böden ebenfalls Hydroxylradikale durch den HABER-WEISS-Zyklus gebildet werden können. Auf diese Art und Weise könnte beispielsweise die natürliche Bildung von Organohalogenverbindungen (z.B. in²⁸⁴ und²⁸⁵) leicht erklärt werden.

Der ursprünglich postulierte HABER-WEISS-Zyklus²⁸⁶ beschreibt die Bildung von Hydroxylradikalen durch die Reaktion von Peroxidradikalen $O_2^{\cdot-}$ mit H_2O_2 (Gleichung 4.17²⁸⁷).



Neuere Publikationen widerlegen diesen Mechanismus zwar nicht direkt, es wurde aber gefunden, daß diese Bildung in biologischen Systemen ther-

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

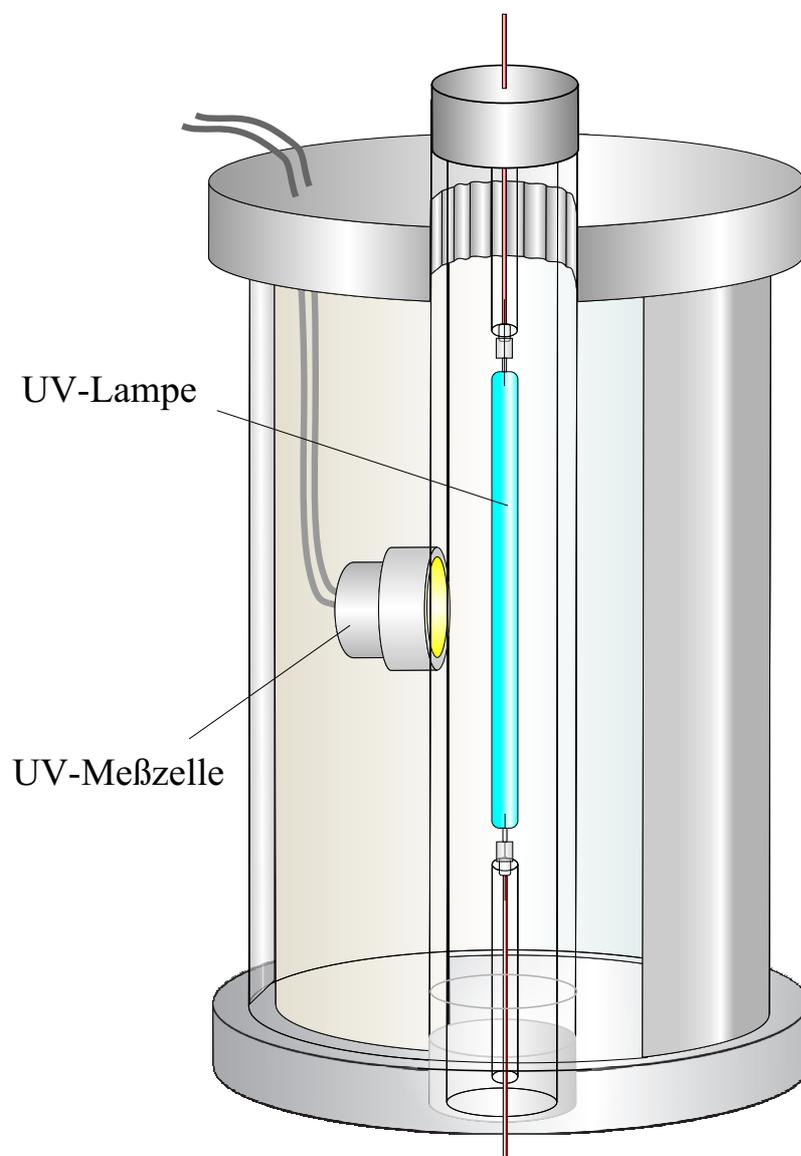


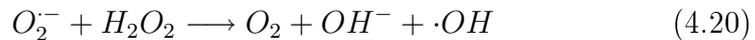
Abbildung 4.68: Vorschlag eines Reaktors mit integrierter UV-Intensitätsmessung.

4 Ergebnisse und Diskussion

modynamisch nicht möglich ist, da sie in aquatischen Medien eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von Null besitzt. Somit ist ein Katalysator notwendig, um die Reaktion durchzuführen. Obwohl auch andere Übergangsmetallionen in der Lage sind, diese Reaktion zu katalysieren, wurde gefunden, daß Eisen den größten Einfluß ausübt.²⁸⁸ Somit spricht man heute eher von einem „eisenunterstützten“ HABER-WEISS-Zyklus (Gleichungen 4.18-4.20):²⁸⁹



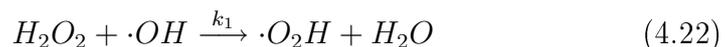
Netto-Reaktion:



Die Vermutung, daß es eventuell durch den ursprünglich postulierten oder den eisenunterstützten HABER-WEISS-Zyklus zu der Entstehung von Hydroxylradikalen in Huminsäuresystemen kommt, wurde bereits von vielen Gruppen geäußert und es wurden erste indirekte Nachweise erbracht. Ein sehr guter, indirekter Ansatz stammt von PACIOLLA *et al.*²⁹⁰ Sie fanden durch den Einsatz von Spin-traps wie DMPO, kombiniert mit Dimethylsulfoxid (DMSO), CH₃-Spin-trap-Addukte (Abbildung 4.69), deren Zustandekommen nach dem heutigen Wissensstand nur durch folgende Reaktion erklärt werden können, indem Sekundärradikale mit einer wesentlich längerer Lebensdauer gebildet werden (Gleichung 4.21²⁹¹):



Die Reaktion von DMSO mit Hydroxylradikalen erfolgt nahezu diffusionskontrolliert ($k = 7 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$),¹³⁹ so daß bei einem genügend großen Überschuß von DMSO mit einer nahezu quantitativen Überführung der Hydroxyl- in Methylradikale gerechnet werden kann. Bei Abwesenheit von DMSO lassen sich die OH-Spin-trap-Addukte nicht nachweisen. Zur weiteren Erklärung der Beobachtung muß man die Reaktivitäten der beiden Radikalspezies $\cdot OH$ und $\cdot CH_3$ miteinander vergleichen. Verglichen mit Hydroxylradikalen sind Methylradikale wesentlich unreaktiver und damit selektiver in ihren Reaktionen.²⁹³ Als Beispiel sei die Reaktion von H₂O₂ mit $\cdot OH$ bzw. $\cdot CH_3$ genannt:



4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

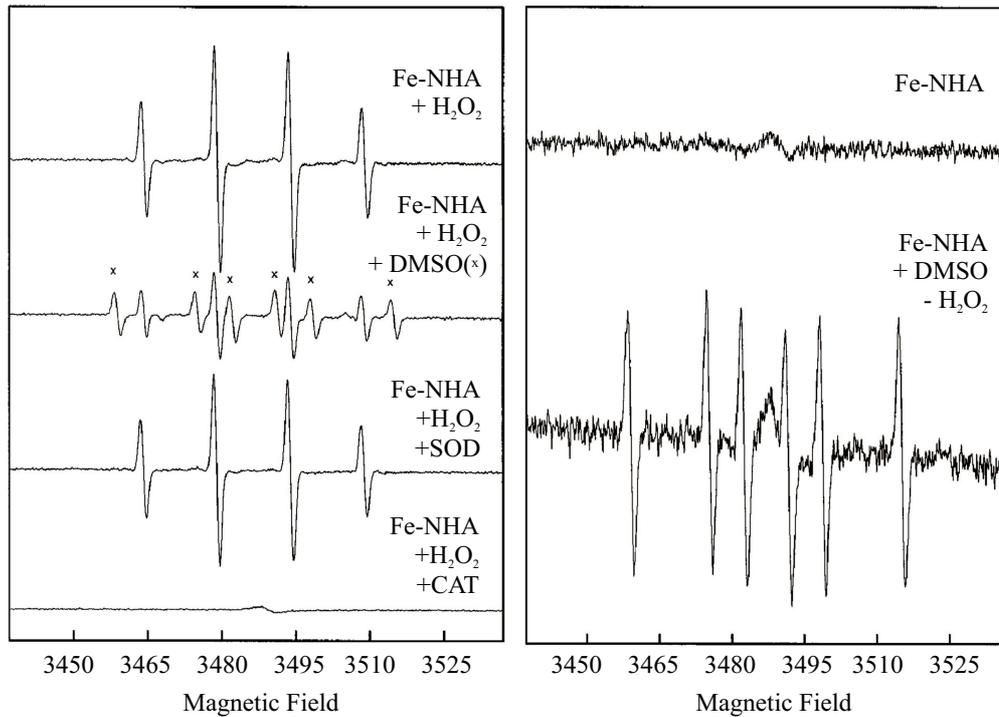
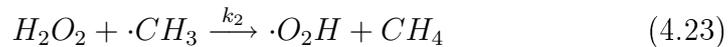


Abbildung 4.69: ESR-spektroskopischer Nachweis der Hydroxylradikal-entstehung in aquatischen Huminsäuresystemen nach PACIOLLA *et al.* **Linke Abbildung:** ESR-Spektrum einer eisenhaltigen Huminsäure in 100 mM Phosphatpuffer (pH 7.4) und 100 mM DMPO bei Anwesenheit von (A) 1 mM H₂O₂, (B) wie (A) plus 5 % DMSO (v/v), (C) wie (A) mit Zusatz von Superoxidbismutase, (D) wie (A) mit Zusatz von Catalase. **Rechte Abbildung:** ESR-Spektrum eisenhaltiger Huminsäure in 100 mM Phosphatpuffer (pH 7.4) und 100 mM DMPO: (A) kein Zusatz von DMSO, (B) Zusatz von 5 % DMSO (v/v).

4 Ergebnisse und Diskussion



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die beiden Reaktionen betragen: $k_1 = 2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $k_2 = 2.7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Man erkennt deutlich die um drei Zehnerpotenzen geringere Reaktivität des Methylradikals. Eine geringere Reaktivität, und damit verbunden eine höhere Selektivität, bedeutet aber auch eine längere Lebensdauer und höhere mittlere Konzentration, was wiederum für empfindliche Messungen geeignet ist, da die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit den Reaktanten steigt. Letzteres führt damit zu einer niedrigeren Nachweisgrenze.

Weitere Untersuchungen zur Bildung von Hydroxylradikalen in aquatischen Huminsäuresystemen stammen z.B. von AGUER und RICHARD,²⁹⁴ die Hydroxylierungsprodukte von Fenuron (ein Herbizid) durch die Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ nachweisen konnten. In einer weiteren Veröffentlichung von 1999 wird der gleiche Effekt noch einmal beschrieben.²⁹⁵ LINDSEY *et al.*²⁹⁶ lieferten mit ihren Experimenten sehr gute Ansätze für die vorliegenden Experimente, indem sie die Radikalproduktion in einem huminsäurehaltigen FENTON-System untersuchten. Hierbei wurde gefunden, daß die scheinbare Radikalproduktion durch steigende Huminsäuremengen negativ beeinflusst wurde. THOMSEN *et al.*²⁹⁷ fanden in der Na₂O₂-Oxidation von Chinolin Abbauprodukte, deren Herkunft durch die Bildung von Hydroxylradikalen im Huminsäuresystem erklärt wurde. Unter Zuhilfenahme von p-Nitroso-N-N-Dimethylanilin konnte BLONDEAU²⁹⁸ zeigen, daß bei Batchversuchen mittels eines speziellen Bakteriums (*Arthrobacter sp.*) Huminsäuren abgebaut werden, was auf die Anwesenheit von hydroxylanalogen Radikalen zurückgeführt wurde. Das Bakterium ist aerob und läßt sich leicht aus trockenen Böden isolieren, es übersteht auch eine mehrmonatige Trockenzeit des Bodens.²⁹⁹ Im wäßrigen Milieu regeneriert sich das mikrobielle System innerhalb weniger Tage, so daß genügend Bakterien für eine wirksame Konzentration zusammenkommen. Möglicherweise ist hierauf auch der Effekt zurückzuführen, daß ein frisches Sickerwasser in einem geschlossenen Faß nach 2 Wochen einen um 25 % niedrigeren TOC-Gehalt aufweist (eigene Beobachtungen).

Alle genannten Beispiele verdeutlichen, daß die Bildung von Hydroxylradikalen in Bodensystemen (oder allgemein: Huminsäuresystemen) in

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

einer Art und Weise stattfinden kann, die vollkommen von den Bildungsmechanismen der bekannten AOP's entkoppelt ist. Die hierbei ablaufenden Prozesse sind also eine neue Art der AOPs. Wie in den kommenden Abschnitten gezeigt wird, liegt deren Effizienz dabei weit unterhalb der technischen AOPs, so daß damit keine technische Relevanz verbunden ist.

Huminsäuren sind natürlich vorkommende Makromoleküle mit unterschiedlicher Gestalt und Molmasse, das Molekül „Huminsäure“ selbst existiert so nicht. Dabei umfaßt der Oberbegriff „Huminstoff“ alle löslichen und unlöslichen Bestandteile eines Bodens, welche zum größten Teil aus der Zersetzung (Humifizierung) organischer Verbindungen (zum größten Teil Lignin) stammen.^{300,301} Der Molmassenbereich natürlich vorkommender Huminsäuren überdeckt einen Bereich von 1000–50000 Dalton. Die Struktur des Heteropolykondensats Huminsäure ist abhängig von der Herkunft und der Genese der Ausgangsverbindungen. Einige Beispielbilder für Substrukturen von Huminsäuren zeigt Abbildung 4.70.²⁹⁰ Das strukturelle Charakteristikum aller Huminsäuren sind z.T. sehr weit ausgedehnte Ringsysteme mit sechs Kohlenstoffatomen (aromatische Systeme), die dafür verantwortlich sind, daß spektroskopische Untersuchungen in Huminsäurelösungen auf den Bereich oberhalb ≈ 240 nm beschränkt sind, unterhalb dieser Wellenlänge findet die sehr starke Absorption durch die aromatischen Systeme statt. So wenig wie es eine eindeutige Struktur für Huminsäuren gibt, so wenig gibt es einen eindeutigen Bildungsmechanismus.³⁰¹ Verschiedene Autoren berichten dennoch immer über neue Experimente, mit denen die Konstitution der Huminsäuren z.T. aufgeklärt werden sollen und wurden.^{302–305} Mehr als Näherungslösungen können alle diese Untersuchungen aber letztendlich nicht darstellen. Sie geben dennoch wertvolle Einblicke in die funktionellen Gruppen und räumlichen Anordnungen, so daß hiermit weitere Beobachtungen gedeutet werden können.

Die Existenz von sehr reaktiven Radikalen in Böden ist eine wichtige Voraussetzung für die Überführung von organischen Material, welches selber nicht huminstoffähnlich ist, in den Humifizierungsprozeß. Als Beispiele sind Kohlenwasserstoffe, Lipide, u.a. zu nennen. Somit kann mit dieser Überführung von einem ersten Ansatz zum Nachweis bzw. der Existenz von Radikalen in Huminsäurelösungen gesprochen werden.

Für die Analyse von Hydroxylradikalen müssen nachweisstarke und gleichzeitig sehr schnelle Reaktionen herangezogen werden. Bildet sich

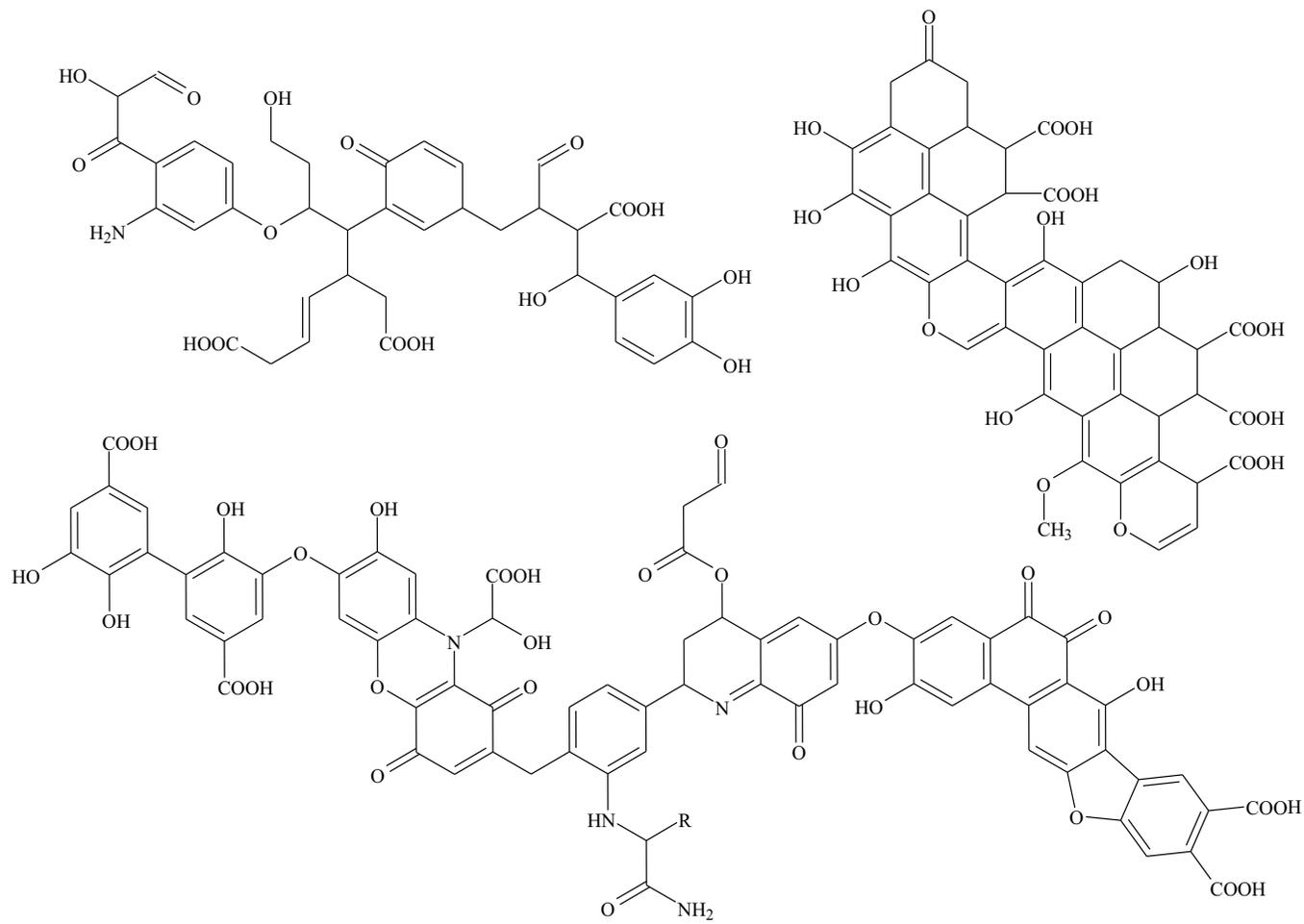


Abbildung 4.70: Modellstrukturen von Huminsäuremolekülen.

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

nämlich tatsächlich ein Hydroxylradikal, so wird dieses sofort mit einem beliebigen Nachbarmolekül reagieren. Da eine sehr kleine Konzentration vermutet wird, muß also die Abfangreaktion nahezu quantitativ erfolgen, um noch oberhalb der Nachweisgrenze zu bleiben. Die bereits in Kapitel 4.3.1 beschriebene 2-DR-Methode erfüllt diese Kriterien. Sie ist sehr schnell ($k = 3.1 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁰) und zudem sehr nachweisstark (die in Sonolyseexperimenten bestimmte Nachweisgrenze (3s-Kriterium) für Hydroxylradikale beträgt bei einer 1 cm Küvette $4 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$). Allerdings besitzt diese Methode eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Eisengehalt der Lösung. ZHOU und SORENSON verweisen in einer Arbeit von 1998 auf genau diese Abhängigkeit.²⁶¹ Sie zeigten, daß die Reaktion zwischen Thiobarbitursäure und Eisen(III)salzen zu einem Produkt führt, welches die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie der Originalassay ausweisen sollte. Ihre Arbeit ist aber so, wie beschrieben, nicht direkt auf den Originalassay nach DAHLE *et al.*³⁰⁶ übertragbar. Dieser verlangt unbedingt die Zugabe von Trichloressigsäure, womit sich der pH-Wert der Lösung und damit das Aussehen des Spektrums aber vollständig verändert (Abbildung 4.71). Auffallend bei dem Vergleich ist, daß die ansonsten als Charakteristikum herangezogenen Absorptionen bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ und 531 nm nicht im Experiment nach der Originalvorschrift auftauchen. Dies ist auf die pH-Abhängigkeit des UV/VIS-Spektrums zurückzuführen. Allerdings darf man nicht außer acht lassen, daß selbst bei einem modifizierten Experiment nach ZHOU und SORENSON ein unstrukturiertes Spektrum sowie eine von Null verschiedene Extinktion zu beobachten ist. Wenn es sich hierbei um eine Verbindung handelt, die, so wie von den Autoren beschrieben, nichts mit Hydroxylradikalentstehung zu tun hat, so muß dennoch in eisenhaltigen Lösungen dieses Spektrum als der eigentliche Blank interpretiert werden.

Der nachteilige Umstand der Eisenabhängigkeit wurde bei den Experimenten dadurch ausgeglichen, indem Vergleichsexperimente mit reinen Eisen(III)lösungen entsprechender Konzentration und pH-Wert durchgeführt wurden. Die erhaltenen Spektren wurden von den Spektren der Versuche mit Bodenproben bzw. Huminsäure abgezogen.

Für die Untersuchungen wurden vier verschiedene Böden, Sedimente bzw. Huminsäuren verwendet. Die stammten aus Hawaii (Boden), aus dem Rothsee (Sediment), aus dem Moor (Torfprobe) und von Fluka (Technische Huminsäure aus Braunkohle). Diese Proben unterschieden sich in

4 Ergebnisse und Diskussion

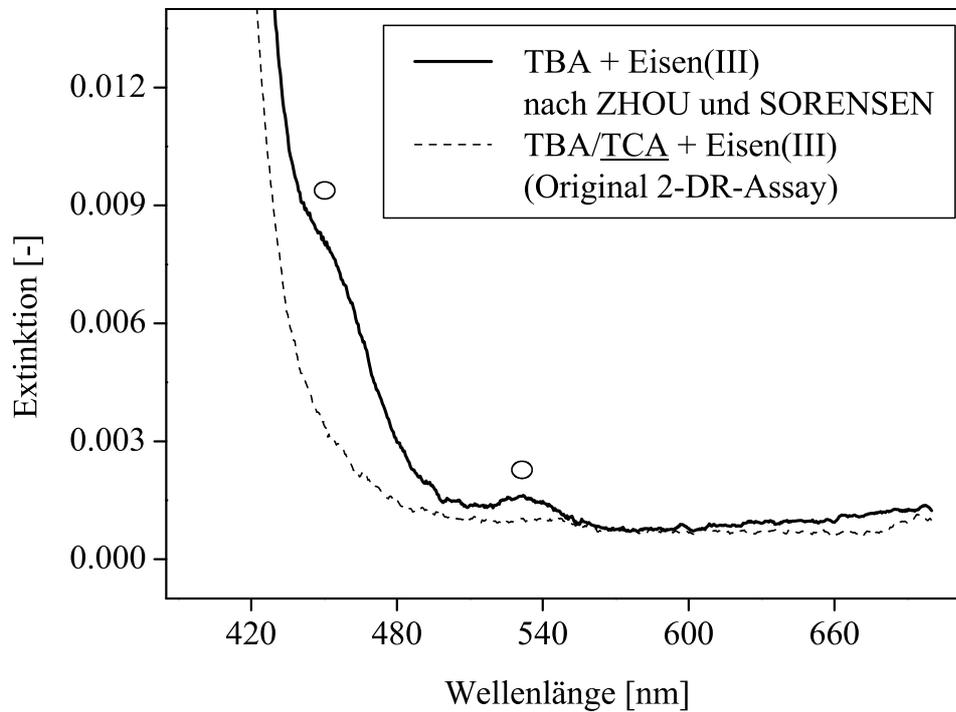


Abbildung 4.71: Experimente nach ZHOU und SORENSEN im Vergleich zum Original-2-DR-Assay. Die zur besseren Orientierung eingefügten Symbole (o) markieren die Wellenlängen von $\lambda = 450$ und 531 nm, bei denen die charakteristischen Absorptionsbanden auftreten.

erster Linie durch ihre Eisengehalte, die in Tabelle 4.6 aufgeführt sind. Wie später gezeigt wird, ist genau dieser Eisengehalt der Probe von entscheidender Bedeutung für die Ergebnisse. Auch zeigen die bisherigen Ergebnisse aus früheren Untersuchungen eindeutig, daß mit der Bildung von Hydroxylradikalen in sauerstoffhaltigen Eisenlösungen ohne Anwesenheit von Huminstoffen gerechnet werden kann.¹³⁸ Dabei findet die Bildung vermutlich durch eine Elektronentransferreaktion statt. In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß Eisen nicht nur als dreiwertiges, sondern auch bis zu 5 % als zweiwertiges Ion vorliegt. Dieses kann durch MÖSSBAUER-Spektroskopie bestätigt werden.²⁹⁰ Das Ergebnis eines erfolgreichen Nachweisexperimentes ist in Abbildung 4.72 gezeigt. Man erkennt deutlich

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

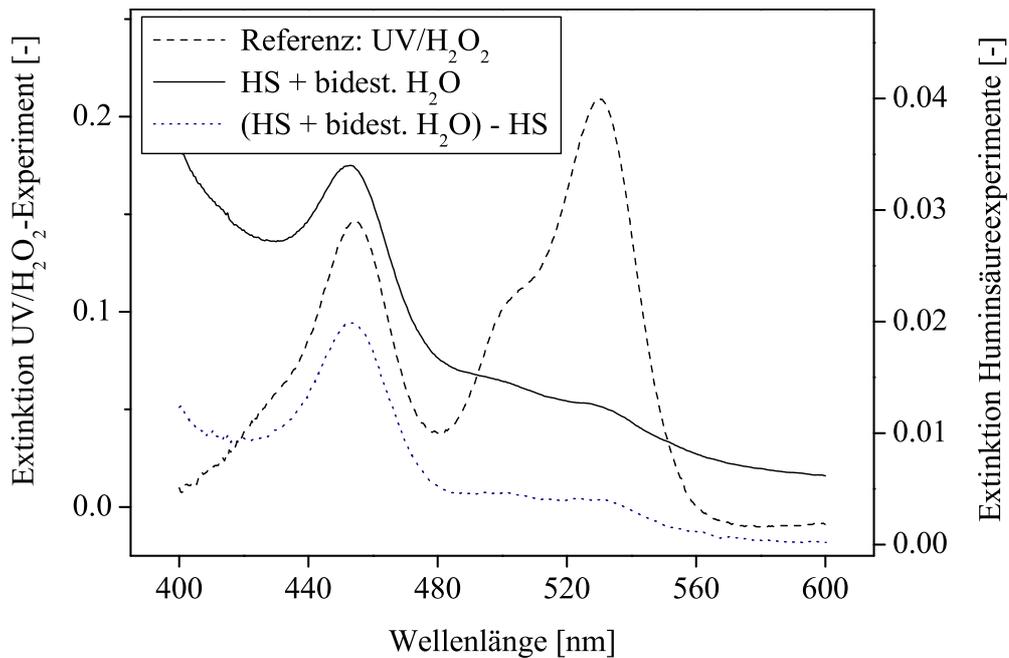


Abbildung 4.72: Vergleich des Produkts der 2-DR-Methode einer aquatischen Huminsäurelösung (Huminsäure Fluka, $c = 50 \text{ mg Huminsäure} / 50 \text{ mL bidest. Wasser}$) sowie desgleichen abzüglich des Huminsäurespektrums gleicher Konzentration im Vergleich zum Reaktionsspektrum eines UV/H₂O₂-Experiments (UV-Leistung = 5 mW, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$). Die Bildung der Reaktionsprodukte im Huminsäuresystem kann eindeutig durch die Absorptionen bei 450 nm bzw. 531 nm sowie durch die zusätzliche Absorption bei 500 nm nachgewiesen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.6: Eisengehalte der untersuchten Bodenproben bzw. der technischen Huminsäure.

Probe	Eisengehalt [Gew.-%]
Hawaiiiboden	13.2
Rothsee-Sediment	4.6
Huminsäure Fluka	0.84
Torfprobe	0.2

die beiden Absorptionsbanden bei 450 nm und 531 nm, die sowohl in der Referenzmessung als auch bei dem eigentlichen Experiment vorhanden sind. Die Absorptionsbanden des 2-DR-Experiments mit Huminsäurelösung heben sich dabei deutlich von dem Spektrum der reinen Huminsäure ab.

Der zusätzliche Einsatz von ESR-Messungen bringt hier keine weiteren Informationen, da die Nachweisgrenze der ESR-Technik viel zu hoch liegt. Für einen erfolgreichen Nachweis mittels ESR benötigt man ca. $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ Substanz. Schätzt man die in Abbildung 4.72 zu erkennende Extinktion des huminsäurebereinigten Spektrums der 2-DR-Methode bei $\lambda = 531 \text{ nm}$ mittels des in Abbildung 4.35 bestehenden Zusammenhangs zwischen der Extinktion und der zugehörigen Konzentration ab, so erhält man eine Größenordnung für die Konzentration der Hydroxylradikale im Bereich von $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Damit wird auch klar, warum direkte ESR-Messungen der Hydroxylradikale, wie sie z.B. bei PACCIOLA *et al.* versucht wurden, hier nicht zum Erfolg führen können.

In dem folgenden Abschnitt soll versucht werden, die Effizienz der Radikalbildung als Funktion der Huminsäuremenge genauer abzuschätzen. Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

- Das Signal, welches nach Subtraktion des Experiments mit Eisen(III) und Thiobarbitursäure (nach ZHOU und SORENSON) übrigbleibt, wird tatsächlich nur durch Hydroxylradikale verursacht.
- Es wird vorausgesetzt, daß der in den Sonolyseexperimenten gefundene Zusammenhang zwischen der Hydroxylradikalkonzentration und der Extinktion der 2-DR-Methode in allen Systemen näher

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

rungsweise gültig ist. Bei einem genaueren Vergleich der Ergebnisse der 2-DR-Methode für Sonolyseexperimente und für UV/H₂O₂-Versuche (siehe Abbildung 4.32) stellt man fest, daß die linksseitige Schulter der Absorptionsbande bei 531 nm unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Da sich hier offensichtlich zwei (oder mehr) verschiedene (und zudem teilweise unbekannte) Substanzen überlagern, kann nicht genau abgeschätzt werden, wieviel der Gesamtabsorption tatsächlich von dem bekannten Produkt stammen. Weiterhin weiß man deshalb auch nicht genau, wie die Bildung der unbekannt Substanz, und damit die Überlagerung von den einzelnen Systemen abhängt.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion und der Hydroxylradikalkonzentration nach Abbildung 4.35 lautet:

$$c(\cdot OH)[mol L^{-1}] = 2.4 \cdot 10^{-4} \cdot E(531 nm). \quad (4.24)$$

Da, wie bereits erwähnt, die exakte molare Konzentration einer Huminsäurelösung aufgrund der undefinierten Zusammensetzung unmöglich angegeben werden kann, erscheint es an dieser Stelle geeigneter, die Radikalmenge deshalb in Massen umzurechnen. Damit erhält Gleichung 4.24 folgendes Aussehen:

$$c(\cdot OH)[g L^{-1}] = 4.08 \cdot 10^{-3} \cdot E(531 nm) \quad (4.25)$$

Die Signalentstehung ist, wie die Abbildung 4.76 auf Seite 161 zeigt, eindeutig massenabhängig. Für die technische Huminsäure ergab sich beispielsweise für eine Einwaage von 10 mg/50 mL eine Extinktion von $E(531 nm) = 0.028$. Abzüglich der Extinktion von 0.0171 für den Versuch mit 0.92 mg L⁻¹ Eisen analog ZHOU und SORENSEN bleibt somit ein Restsignal von $E(531 nm) = 0.0109$. Mit Gleichung 4.25 folgt somit eine Konzentration für die Hydroxylradikale von $4.4 \cdot 10^{-5} g L^{-1}$, oder, da die Experimente mit 50 mL durchgeführt wurden, $2.2 \cdot 10^{-6} g/50 mL$ ($\approx 2.6 \cdot 10^{-6} mol L^{-1}$).

In Zusammenhang mit Gleichung 4.25 kann nun das *Radikal-pro-Huminsäure-Verhältnis* (RpH) berechnet werden. Dieses ist einfach das Ver-

4 Ergebnisse und Diskussion

hältnis der Hydroxylradikalkonzentration (in $g L^{-1}$) zur Huminsäurekonzentration (in $g L^{-1}$):

$$RpH = \frac{c(\cdot OH) [g L^{-1}]}{c(HS) [g L^{-1}]} = \frac{4.4 \cdot 10^{-5} g L^{-1}}{0.2 g L^{-1}} = 2.2 \cdot 10^{-4}. \quad (4.26)$$

Bedenkt man nun, daß für ESR-Experimente wenig Volumen verwendet wird (typischerweise im Bereich von 1-2 mL), so folgt daraus, daß direkte Messungen von Hydroxylradikalen ohne den Zusatz weiterer Chemikalien, die entweder diese Radikale abfangen können und damit stabilisieren (z.B. aromatische Systeme), oder die eine neue Radikalspezies erzeugen, welche im Vergleich zum Hydroxylradikal wesentlich unreaktiver und damit langlebiger ist, für Bestimmungen im Spurenbereich nahezu ausgeschlossen ist. Es wurde bereits für die Gleichungen 4.22 und 4.23 gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Methylradikals wesentlich niedriger ist, was gleichbedeutend mit einer höheren Lebensdauer und damit einer höheren stationären Konzentration ist. Somit kann auch der indirekte Nachweis mittels ESR-Spektroskopie, wie z.B. von PACCIOLA *et al.* durchgeführt, gelingen.

4.6.1 Die zeitliche Entwicklung der Hydroxylradikalkonzentration

Nach den ersten erfolgreichen Experimenten zum Nachweis der Hydroxylradikale wurde die Frage der zeitlichen Abhängigkeit der Radikalbildung genauer untersucht. Dafür wurden Lösungen mit gleichem Huminsäuregehalt ($50 mg L^{-1}$) für unterschiedlich lange Zeiten mit der 2-DR-Lösung verrührt und daraus eine Konzentration-Zeit-Abhängigkeit erhalten. Um einen eventuellen Einfluß von Licht auszuschließen, wurde die Reaktionslösung während des Experiments lichtdicht abgedeckt. Für die anschließende Bildung des Farbstoffs wurde analog den anderen Versuchen verfahren. Die Ergebnisse in Abbildung 4.73 bestätigten die Vermutung einer zeitlichen Abhängigkeit der Radikalbildung. Diese erfolgt am Anfang sehr schnell und nimmt mit fortschreitender Versuchsdauer schnell ab. Nach einer Zeit von ca. 18 min wurde ein Niveau erreicht, bei dem kaum noch eine Änderung der Extinktion und damit eine Änderung der Radikalbildung beobachtet wurde. Um dieses Verhalten erklären zu können, müssen zwei

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

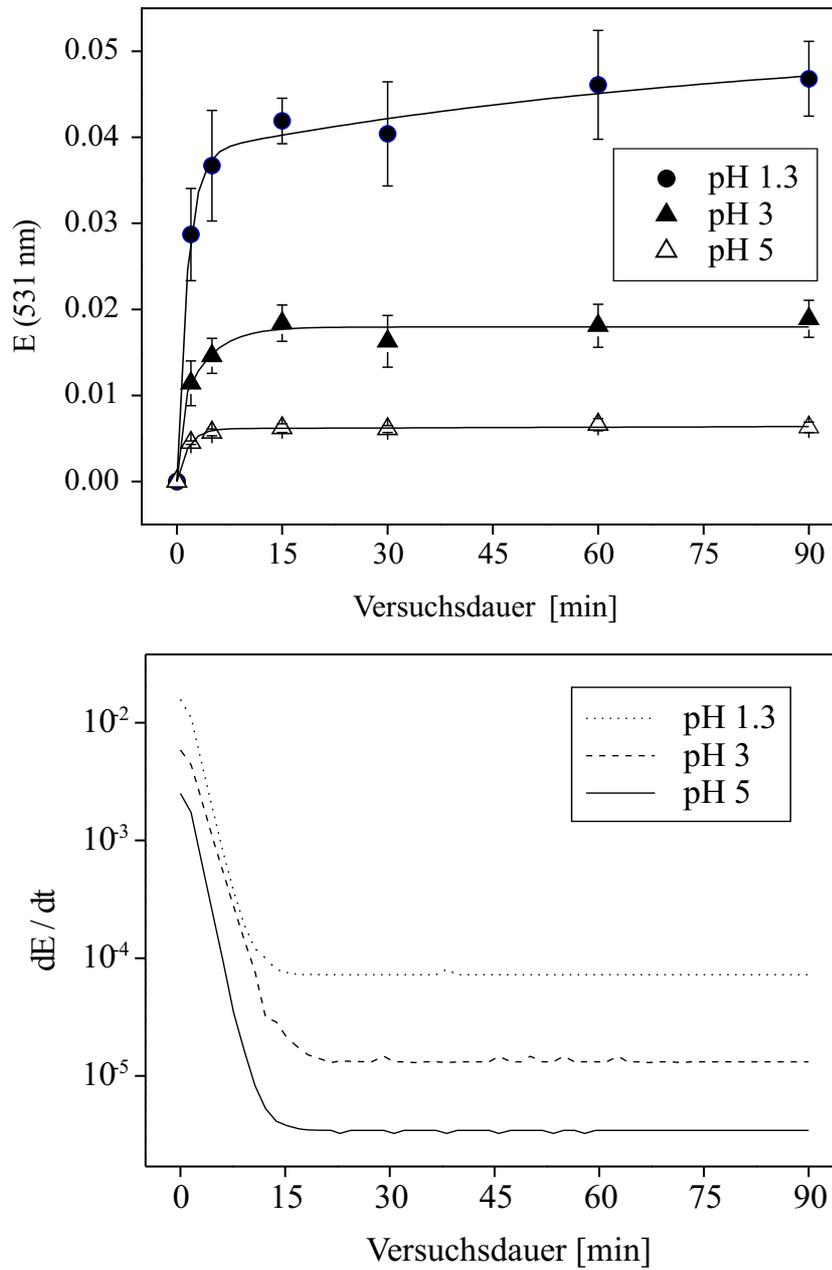


Abbildung 4.73: Zeitlicher Verlauf der Produktbildung der 2-DR-Methode für technische Huminsäure (Fluka) bei unterschiedlichen pH-Werten (pro Meßpunkt $n = 3$, Fehler = 1 s).

4 Ergebnisse und Diskussion

mögliche Szenarien untersucht und diskutiert werden. Das erste Szenario wäre die vollständige Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , das zweite Szenario wäre die vollständige Sauerstoffzehrung der Lösung. Der erste Punkt kann nur mit erheblichen experimentellen Aufwand realisiert werden, der zweite konnte mit einer einfachen Messung des Sauerstoffgehalts durch eine entsprechende Sauerstoffelektrode durchgeführt werden. Dabei stellte sich heraus, daß der Sauerstoffgehalt der Lösung innerhalb von 10 min unter die Nachweisgrenze der Elektrode sank, was somit als starker Hinweis für den Einfluß von Sauerstoff auf die Radikalbildung gewertet werden muß.

Würden die beobachteten Ergebnisse tatsächlich nur durch die Reaktion zwischen Eisen und Thiobarbitursäure, analog den Ergebnissen von ZHOU und SORENSEN, zu erklären sein, so dürfte kein Anstieg der Extinktion mit der Zeit beobachtet werden, da die Reaktion zwischen Fe^{3+} und Thiobarbitursäure sofort erfolgt.

In eigenen Experimenten mit Mannitol wurden die gleichen Beobachtungen wie in³⁰⁷ für die Huminsäurelösungen gemacht (Abbildung 4.74). Damit läßt sich wiederum die Anwesenheit der Hydroxylradikale erhärten.

Für die ersten 2 min kann für die unterschiedlichen Huminsäurelösungen aus dem jeweiligen linearen Anstieg der Extinktion die zugehörige Steigung $d(E)/dt$ berechnet werden. Daraus kann wiederum in Zusammenhang mit Gleichung 4.25 die Bildungsgeschwindigkeit der Hydroxylradikale angegeben werden (Beispiel für die Technische Huminsäure):

$$\begin{aligned}\frac{d(E)}{dt} &= \frac{0.0287}{2 \text{ min}} \\ &= 0.0144 \text{ min}^{-1} \\ &= 0.57 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}.\end{aligned}\tag{4.27}$$

Nach der gleichen Rechnung berechnen sich die Bildungsgeschwindigkeiten für alle Proben zu den in Tabelle 4.7 aufgeführten Werten. Auch hier wird der Einfluß des Eisengehalts auf die Radikalbildung sehr deutlich.

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

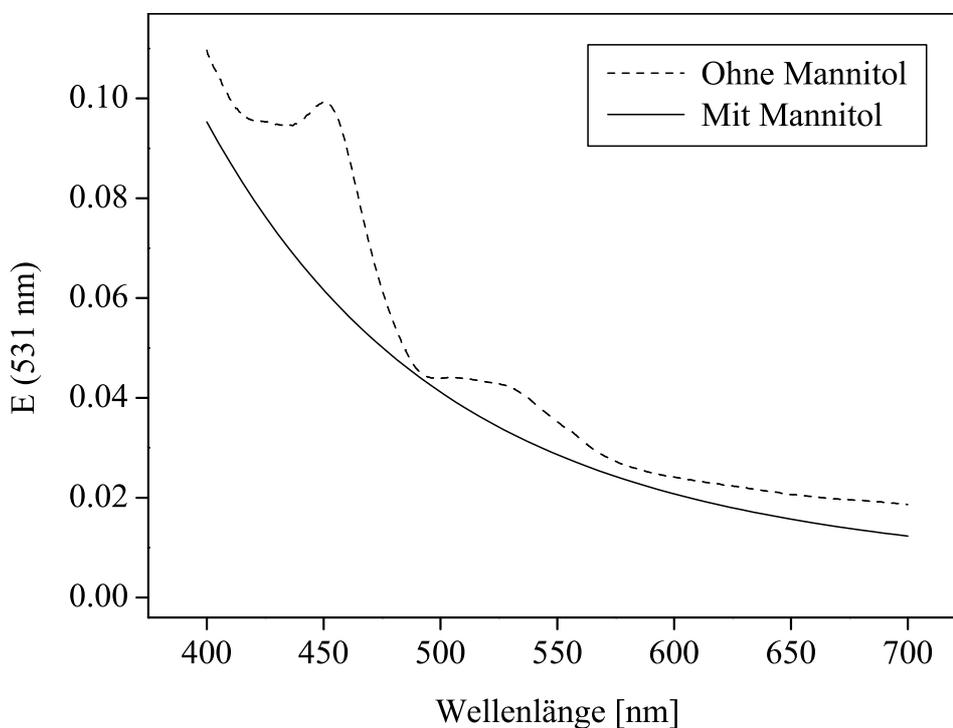


Abbildung 4.74: 2-DR-Experimente zum Nachweis von Hydroxylradikalen in einer Huminsäurelösung mit und ohne Zugabe von Mannitol. Versuchsbedingungen: $c(\text{HS}) = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $c(\text{Mannitol}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabelle 4.7: Bildungsgeschwindigkeiten der Hydroxylradikale in Huminsäurelösungen ($c = 10 \text{ mg/ } 50 \text{ mL}^{-1}$) für unterschiedliche Eisengehalte sowie als Vergleich ein Experiment mit authentischer Fe^{2+} -Lösung.

Probe	Eisengehalt [%]	$\mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Torfprobe	0.2	<i>n.n.</i>
Technische Huminsäure	0.84	0.57
Rothsee-Sediment	4.6	0.86
Hawaii-Boden	13.2	1.75
Fe^{2+} (2 mg/ 50 mL in sauerstoffgesättigter Lösung)		6.52

4.6.2 Abhängigkeit der Radikalbildung von der eingesetzten Huminsäuremenge

Die zeitliche Abhängigkeit der Radikalbildung hat einen ersten Einblick in deren Bildungskinetik geliefert. Im folgenden wird nun die Abhängigkeit von der eingesetzten Huminsäuremenge genauer untersucht. Mit steigender Huminsäurekonzentration steigt auch die Konzentration der eingebrachten Ionen, u.a. auch die des Eisens. Dieses äußert sich in einer zunehmenden Extinktion der 2-DR-Methode (ein Beispiel für die technische Huminsäure zeigt Abbildung 4.75).

An dieser Stelle kommt nun der bereits erwähnte Umstand der Eisenabhängigkeit der Experimente zum tragen. Zu einen ist, wie demonstriert wurde, die Extinktion der 2-DR-Methode anfällig für Eisen(III) in der Lösung, zum anderen ist aber die Radikalbildung, wie Abbildung 4.76 demonstriert, eine eindeutige Funktion des Eisen(II)gehalts der Lösung. In dieser Abbildung sind die Eisengehalte der verschiedenen Huminsäuresysteme gegen die entsprechende Steigung der Fitgeraden, wie sie exemplarisch in Abbildung 4.75 dargestellt ist, aufgetragen. Man erhält einen eindeutig proportionalen Zusammenhang zwischen der Steigung und dem Eisengehalt. Je mehr Eisen in der Lösung vorhanden ist, desto besser können die Reaktionen 4.28-4.30 ablaufen und desto höher ist auch das beobachtete Signal.

4.6.3 Einfluß des Sauerstoffgehalts der Lösung

Unter der Annahme, daß die Bildung der Hydroxylradikale tatsächlich durch eine Reaktion zwischen Eisen(II) und Sauerstoff verursacht wird, kann man postulieren, daß die Signale durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt der Lösung positiv beeinflusst werden, d.h., sie müßten ansteigen. Zu diesem Zweck wurden Vergleichsexperimente mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt der 2-DR-Lösung bei verschiedenen Huminsäuregehalten durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt betrug dabei im einzelnen:

- 0 mg L^{-1} (für 20 min mit Argon gespült),
- 3 mg L^{-1} (unbehandelte Lösung),

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

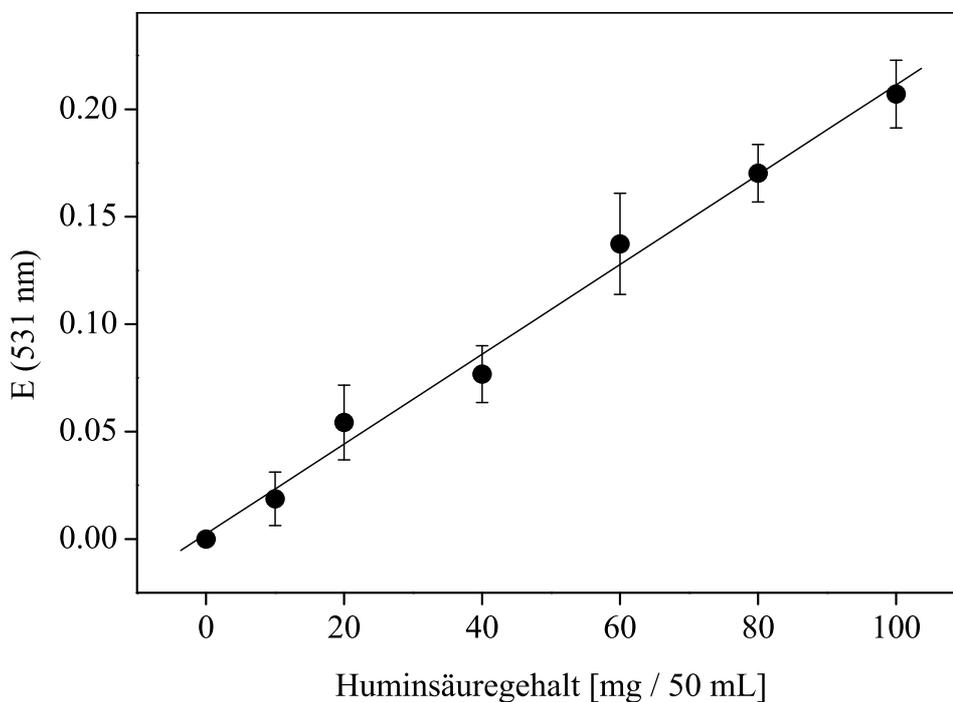


Abbildung 4.75: Beispiel der Zunahme der Extinktion der 2-DR-Methode bei $\lambda = 531 \text{ nm}$ für steigende Huminsäurekonzentrationen am Beispiel der technischen Huminsäure von FLUKA (Messungen pro Punkt $n = 3$, Fehler = 1 s, Gleichung der Fitgeraden: $y = 0.00209 \cdot x + 0.00239$, $r = 0.99$).

- 8.5 mg L^{-1} (für 30 min mit Sauerstoff 5.5 behandelt, die Konzentration ist nahe der Löslichkeitsgrenze von 9.1 mg L^{-1}).

Der für die anschließende Bildung von Malondialdehyd benötigte Sauerstoff war nur in den nicht vorbehandelten TCA- und TBA-Lösungen enthalten. Dabei konnte nach eigenen Sauerstoffmessungen vorausgesetzt werden, daß hier der Sauerstoffgehalt gleich war und sich während der Experimente nicht nennenswert veränderte. Wie nun eindeutig in Abbildung 4.77 zu erkennen ist, steigt mit steigendem Sauerstoffgehalt die Radikalbildung an. Das Experiment ohne Sauerstoff in der Reaktionslösung stellt hier somit ein „Grundspektrum“ dar, da während des Ko-

4 Ergebnisse und Diskussion

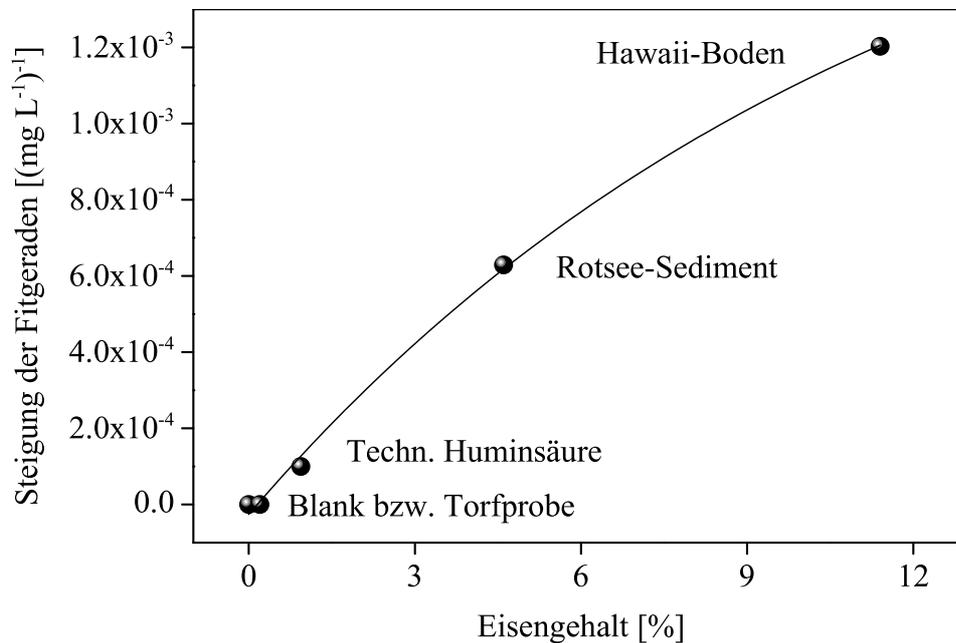


Abbildung 4.76: Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt der verschiedenen Huminsäuresysteme und der Steigung der zugehörigen Fitgeraden nach Abbildung 4.75.

chens bei 100°C mit einer Reaktion zwischen Fe^{2+} und dem Sauerstoff aus der TBA/TCA-Zugabe gerechnet werden muß, was, wie bereits diskutiert wurde, zu einer Hydroxylradikalbildung führt. Außerdem wird analog ZHU und SORENSEN ein nicht näher definiertes Produkt gebildet, welches nach Abbildung 4.71 auch eine von Null verschiedene Extinktion bei $\lambda = 531 \text{ nm}$ aufweist.

Die Vergleichsexperimente zur Sicherung der Ergebnisse wurden mit dem bereits erwähnten Terephthalsäurenachweis durchgeführt. Dazu wurde analog allen anderen Experimenten Huminsäure mit einer Terephthalsäurelösung verrührt und diese anschließend fluorimetrisch vermessen (Abbildung 4.78). Zur Sicherstellung der Richtigkeit der Ergebnisse wurde ein zusätzliches Emissionsspektrum der Huminsäure bei der Anregungswellenlänge von Terephthalat aufgenommen. Als Ergebnis zeigte sich eine linksseitige Schulter auf dem Huminsäurespektrum, die durch Vergleich

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

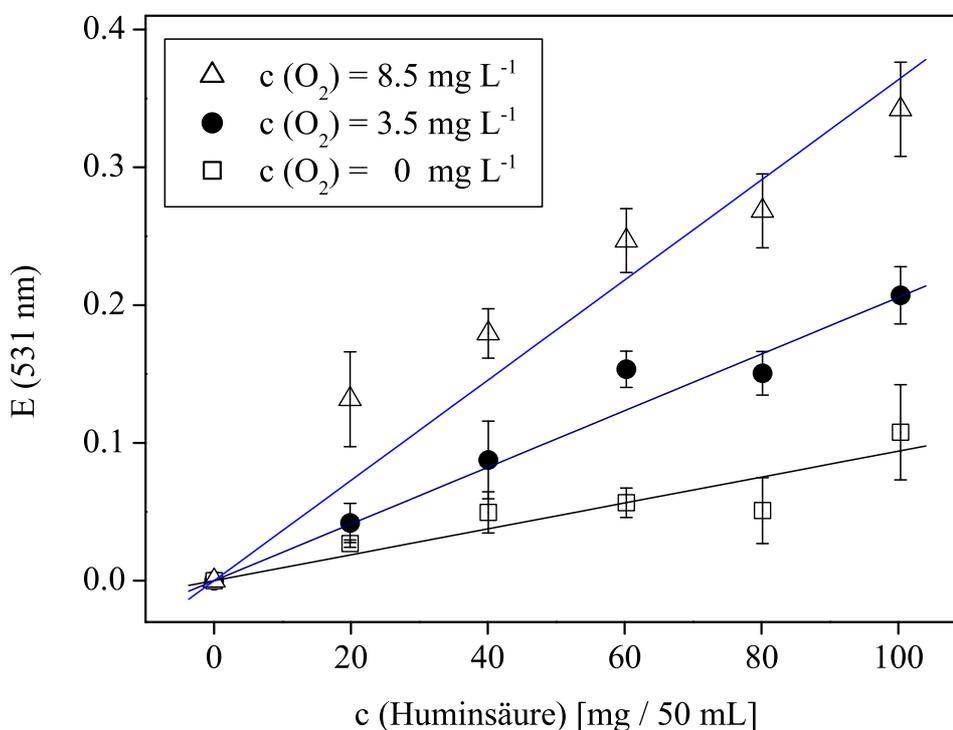


Abbildung 4.77: Einfluß des Sauerstoffgehalts der aquatischen Huminsäurelösung ($c = 50 \text{ g L}^{-1}$) auf das Detektionssignal (= Radikalbildung) der 2-DR-Methode (Versuchsdauer = 15 min, Fehler pro Meßpunkt = 1 s ($n = 3$)).

eindeutig einem überlagerten Spektrum von 2-Hydroxyterephthalat zugeordnet wurde.

4.6.4 Abhängigkeit vom pH-Wert der Huminsäurelösung

Als letzter Parameter wurde der Einfluß des pH-Werts auf die Bildung der Hydroxylradikale untersucht. Dabei ist es wichtig zu wissen, daß Huminsäuren im sauren Milieu sehr schlecht löslich sind und somit eher einem kompakten als einen gut gelösten Molekülcluster entsprechen. Dieses soll-

4 Ergebnisse und Diskussion

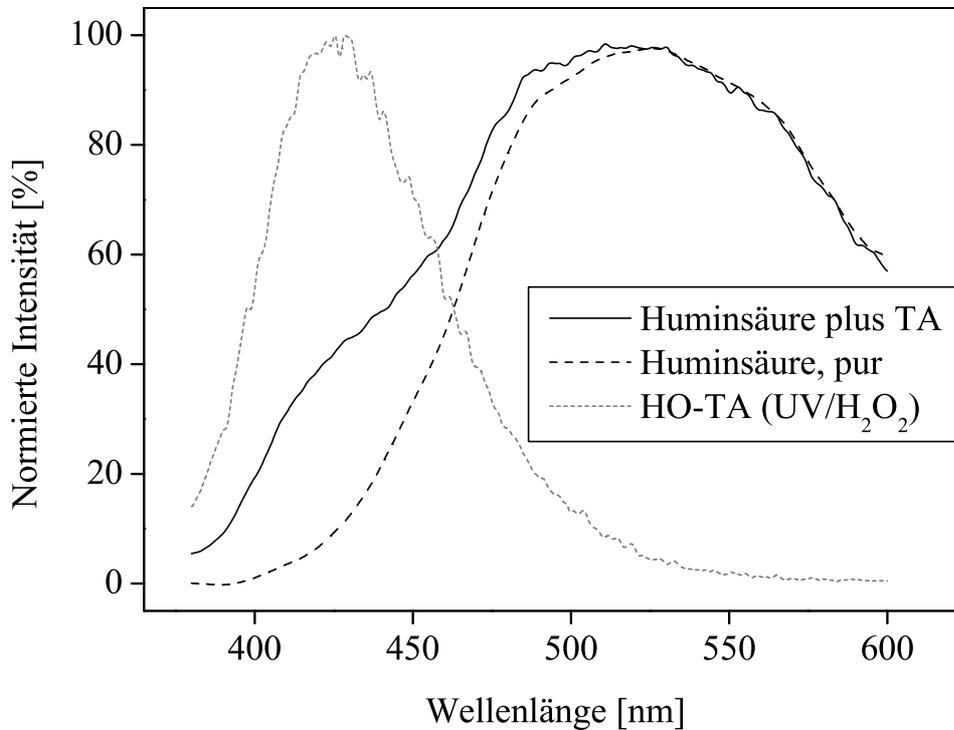


Abbildung 4.78: Normierte Emissionspektren von Huminsäure, Terephthalat und 2-Hydroxyterephthalat (HO-TA), aufgenommen bei der Anregungswellenlänge für Terephthalat $\lambda_{ex} = 313$ nm.

te prinzipiell dazu führen, daß das Signal der Radikalbildung absinkt, je saurer die Lösung ist, da Hydroxylradikale, die, wenn sie innerhalb dieses Clusters gebildet würden, nicht nach außen gelangen können, da sie aufgrund ihrer enormen Reaktivität mit dem Kohlenstoffgerüst der Huminsäuren reagieren. Zur Verdeutlichung: Dieses Verhalten wäre zu erwarten, wenn die Radikale auf einem bis heute noch nicht bekannten Weg direkt aus den Huminsäuren selber entstünden. Abbildung 4.79 zeigt nun das genau entgegengesetzte Verhalten. Die Radikalbildung wird mit fallenden pH-Werten immer besser, was konträr zur eben gemachten Hypothese einer Bildung aus den Huminsäuren selbst spricht. Somit ist ein anderer Mechanismus in den Huminsäuresystemen ausschlaggebend.

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

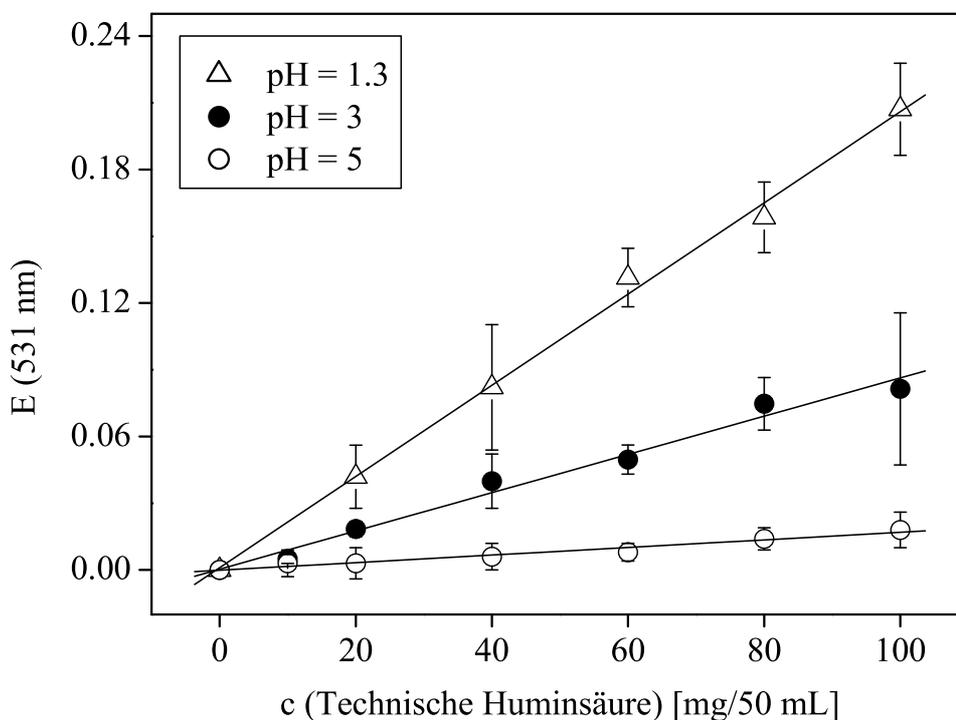


Abbildung 4.79: Einfluß des pH-Werts auf die zeitliche Bildung von Hydroxylradikalen in aquatischen Huminsäurelösungen (Fehler pro Meßpunkt = 1 s (n = 3)).

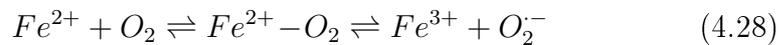
4.6.5 Schlußfolgerungen und Erklärungen

Die Ergebnisse der Experimente unter Verwendung von argongespülter 2-DR-Lösung sowie der mengenmäßigen Abhängigkeit weisen darauf hin, daß das Spektrum von mindestens zwei Effekten verursacht wird. Zum einen wird eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt beobachtet und andererseits eine Abhängigkeit vom Eisengehalt der Lösungen. Die Huminsäuren selber tragen, wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, nicht zur Radikalbildung bei.

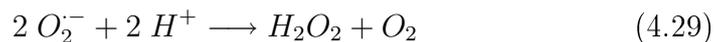
Bereits 1981 und 1987 wiesen HALLIWELL und GUTTERIDGE in Veröffentlichungen auf die Bildung einer „thiobarbitursäurereaktiven Sub-

4 Ergebnisse und Diskussion

stanz aus Desoxyribose“ hin.^{307,308} Daß diese Substanz, bei der es sich sehr wahrscheinlich um Hydroxylradikale handelt, dabei aus Reaktionen zwischen Eisen(II)-ionen und Sauerstoff (Gleichungen 4.28-4.30) entsteht, konnte durch die Zugabe verschiedener Radikalfänger (u.a. Mannitol) nachgewiesen werden. Durch diese Zugabe sank das Signal fast wieder auf Null ab. Der Entstehungsweg der Hydroxylradikale wird von HALLIWELL und GUTTERIDGE wie folgt diskutiert. Dabei sind verschiedene Stufen beteiligt. In der ersten Stufe läuft die Autoxidation von Fe(II)-salzen unter Bildung von O_2^- ab.



Die Reaktion 4.28 ist das fehlende Bindeglied zwischen dem HABERWEISS-Zyklus und der Eisenabhängigkeit. Das Peroxoradikalanion O_2^- unterliegt einer schnellen, nichtenzymatischen Umwandlung:



Diese Reaktion erklärt zugleich auch sehr einleuchtend, warum die beobachtete Radikalbildung pH-Wert abhängig ist. Je saurer die Lösung, desto besser ist die Produktion von H_2O_2 , welches wiederum mit Fe^{2+} in der bekannten FENTON-Reaktion reagiert:



Durch die Zugabe von Mannitol wurde in eigenen Experimenten zusätzlich noch einmal eindeutig bestätigt, daß die gebildete Spezies tatsächlich das Hydroxylradikal ist (Abbildung 4.74). Mannitol ist ein äußerst effizienter Hydroxylradikalfänger.^{165,171,309-311} Durch die Reaktion mit ihm werden bis zu 99% aller gebildeten Hydroxylradikal abgefangen.

Als weitere Argumente für die Bildung der Hydroxylradikale sollen hier zwei neuere Arbeiten von YURKOVA *et al.*³¹² sowie von YANG und GUO³¹³ erwähnt werden. Sie zeigen die Bildung von Hydroxylradikalen in sauerstoffhaltigen Fe(II)-EDTA-Systemen. Da diese Systeme im Vergleich mit Huminsäuresystemen eine Art Subsystem darstellen, ist somit ein weiterer Hinweis für die Bildung von Hydroxylradikalen in Huminsäuresystemen erbracht. Dabei muß Fe(II) nicht zwingend durch EDTA komplexiert sein, andere Komplexe, wie z.B. Huminsäuren bewirken den gleichen

4.6 Hydroxylradikale in Huminsäuresystemen

Effekt. Die Bildung von Hydroxylradikalen durch die Autoxidation von Eisen-Citrat-Komplexen führt nach GUTTERIDGE 1991³¹⁴ ebenfalls zur Bildung von Hydroxylradikalen.

4 Ergebnisse und Diskussion

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Detailspekte der „*Advanced Oxidation Processes*“ an der institutseigenen Versuchsanlage (Abbildung 4.1) untersucht. Zum einen wurden die Einflüsse verschiedener Größen wie pH-Wert, Ozonkonzentration, Zugabe von H_2O_2 , UV-Strahlerintensität und Temperierung des Ozon/Sauerstoffgemischs im Hinblick auf ihren Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit untersucht. Aus ökonomischen Erwägungen ist es sinnvoll, so kurze Betriebsdauern wie nötig zu erzielen, um den Durchsatz zu erhöhen sowie die Verfahren aufgrund der relativ teureren Produktionskosten für die Herstellung von Ozon in Konkurrenz zu anderen Verfahren attraktiv werden zu lassen. Als Ergebnisse wurde gefunden, daß eine Verbesserung der Gesamteffizienz bis zu einer Ozonkonzentration von 80 g m^{-3} seitens des Ozongenerators sich günstig auf die Abbaueffizienz auswirkt, ebenso wie eine darüberhinaus gehende zusätzliche Dosis von bis zu $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ im Abwasser. Die UV-Strahlungsintensität als die treibende Kraft für die Spaltung von Ozon sowie H_2O_2 wurde untersucht und ihr Einfluß dokumentiert. Dabei ist ein starker Einfluß von 90 % auf den Abbau im Vergleich zwischen einer Strahlungsintensität von 10 % und 80 % gefunden worden. Eine Verbesserung durch die Steigerung auf 100 % Strahlungsintensität konnte nicht beobachtet werden, vermutlich ist durch die Konzeption des Reaktors als Dünnfilmreaktor mit einem relativ hohen Fluß von 1 m s^{-1} keine bessere Strahlungsausbeute möglich.

Für die spektroskopische Überwachung des fortschreitenden Abbaus der Lösungen wurde ein Multiplexingsystem in die UV/Ozonanlage integriert. Durch das Multiplexingsystem können prinzipiell mehrere Meßzellen (hier: Transmissionsmeßzellen) mit nur einer Lichtquelle und einem Spektrometer verbunden werden. Mit Hilfe dieses Multiplexingsystems (Abbildung 4.24) wurde außerdem ein neues System für die schnelle Bestimmung der (relativen) UV-Intensität in dem vollständig geschlossenen

5 Zusammenfassung und Ausblick

und lichtundurchlässigen Reaktor entwickelt. Dieses System beruht auf dem Abbau einer Testsubstanz mit UV/O₃ und der spektroskopischen Verfolgung dieses Abbaus vor und nach dem Reaktor. Da der Abbau bei gleicher Ozonkonzentration nur von der UV-Intensität abhängt, kann somit durch den Vergleich der Extinktionen vor und nach dem Reaktor auf die UV-Intensität geschlossen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Entwicklung eines Sensorsystems für die *in-situ*-Detektion von Hydroxylradikalen. Diese Radikalspezies ist aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials in der Lage, nahezu alle in einer Lösung (z.B. Abwasser) vorkommenden Substanzen zu oxidieren, wobei im Idealfall Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂O oxidiert werden. Kennt man die Konzentration dieser Radikale zu jedem Zeitpunkt der Behandlung, so kann man den Prozeß durch die Variation der diversen Parameter sehr schnell steuern, wenn er sich nicht mehr im Maximum der Hydroxylradikalkonzentration befindet, so daß die Oxidationsfähigkeit am höchsten ist. Zu diesen Zweck wurde ein Sensorkonzept entwickelt, bei dem ein Precursormolekül mit den Hydroxylradikalen unter Bildung eines fluoreszierenden Produkts reagiert. Diese Fluoreszenzintensität ist dabei proportional zur Hydroxylradikalkonzentration. Als brauchbare Moleküle wurden Terephthalsäure, Coumarin-3-Carbonsäure (3-CCA) sowie TEMPO-9-AC identifiziert. Die Terephthalsäure besitzt dabei die höchste Empfindlichkeit, gefolgt von TEMPO-9-AC und 3-CCA. TEMPO-9-AC als eine Weiterentwicklung des Spin-traps TEMPO fällt hierbei nur akademisches Interesse zu, da die Kosten für eine Daueranwendung viel zu hoch liegen. Terephthalsäure und 3-CCA sind mit Kilogrammpreisen von unter 100€ dagegen wirtschaftlich vertretbar. Mit einer baulich leicht veränderten Variante des Radikalsensors konnte neben den Multiplexinguntersuchungen eine direkte Messung der UV-Intensität durchgeführt werden, welche auf dem Prinzip der lichtinduzierten Radikalbildung hinter einer Teflonmembran beruht. Dabei wird H₂O₂ in Hydroxylradikale gespalten, welche anschließend mit den Fluoreszenzprecursoren reagieren.

Die Detektion der Hydroxylradikale wurde neben den UV-oxidativen Systemen auf natürliche Huminsäuresysteme ausgeweitet. Dabei wurde untersucht, ob und in welcher Menge Hydroxylradikale in aquatischen Huminsäuresystemen gebildet werden. Die Motivation zu diesen Untersuchungen wurde aus Erklärungsansätzen für die natürliche Bildung von Halomethanen abgeleitet. Bei den Untersuchungen an diesen Huminsäu-

resystemen stellte sich heraus, daß die Hydroxylradikale nicht direkt aus den Huminsäuren selber stammten, wie ursprünglich angenommen wurde, sondern durch die Reaktion des „Begleitons“ Fe^{2+} mit gelöstem Sauerstoff. Dabei erfüllt die Huminsäure nur die Funktion einer Trägermatrix für die Eisenionen. In kinetischen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Bildung innerhalb der ersten fünf Minuten schnell und anschließend langsamer abläuft. Außerdem wurde eine pH-Abhängigkeit gefunden, wobei die Radikalbildung besser ist, saurer die Lösung ist. Für den pH-Wert 1.3 wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k zu Werten von $\approx 1 \mu\text{mol L min}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 4.7). Ferner konnte eine eindeutige pH-Abhängigkeit der Radikalbildung nachgewiesen werden.

Hydroxylradikalmessungen in Systemen wie z.B. UV/ O_3 oder dem FENTON-System wären eine interessante und zugleich wirtschaftlich wichtige Ausweitung der bisherigen Ergebnisse. Ferner ist es aus praktischen Gründen sinnvoll, die Fluoreszenzmessungen faseroptisch geführt durchzuführen, da diese Messungen in Zusammenspiel beispielsweise mit einem Multiplexingsystem für die komplette räumlich Überwachung von Anlagen einsetzbar sind. Verfahrenstechnische Optimierungen an der Anlage sind mit dem derzeitigen Stand nicht weiter zu verbessern, hier wären größere Umbaumaßnahmen notwendig. Interessant in diesem Zusammenhang wäre der Austausch des Dünnfilm- gegen einen Tauchreaktor, womit, wie gezeigt wurde, bessere Abbaueffizienzen erreicht werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Literaturverzeichnis

- [1] A Mersmann, S Kutzer, H Kajszyk und H Wintrich. Nichtbiologische Reinigung organisch verschmutzten Wassers. *Chem Ing Tech*, 67: 41–49, 1995.
- [2] ATV-Arbeitsgruppe. Arbeitsbericht 7.2.26: Die Zusammensetzung von Deponiesickerwässern. *Korrespondenz Abwasser*, 35: 82–87, 1988.
- [3] M Klessinger und J Michl. Quantenausbeute und Effektivität. In *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Seiten 207–210. VCH Weinheim, 1989.
- [4] G Heit, A Neuner, P Y Saugy und A M Braun. Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water. *J Phys Chem A*, 102: 5551–5561, 1998.
- [5] N Getoff und G O Schenck. Primary Products of Liquid Water Photolysis at 1236, 1470 and 1849 Å. *Photochem Photobiol*, 8: 167–178, 1968.
- [6] J L Weeks, G M A C Meaburn und S Gordon. Absorption Coefficients of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet. *Radiat Res*, 19: 559–567, 1963.
- [7] G M Hale und M R Querry. Optical Constants of Water in the 200 nm to 200 μm Wavelength Region. *Applied Optics*, 12: 555–563, 1973.
- [8] T Oppenländer, G Baum, W Egle und T Hennig. Novel Vacuum-UV-(VUV) and UV-Excimer Flow-Through Photoreactors for Waste Water Treatment and for Wavelength-Selective Photochemistry. *Proc Indian Acad Sci, Chem Sci*, 107: 321–336, 1995.

Literaturverzeichnis

- [9] W R Haag. Photooxidation of Organic Compounds in Water and Air Using Low-Wavelength Pulsed Xenon Lamps. *Aquat Surf Photochem*, Seiten 517–530, 1994.
- [10] A Wekhof, E N Folsom und Y Halpern. Treatment of Groundwater with UV-Flashlamps – The Third Generation UV-Systems. *Hazard Mat Contr*, 5: 48–54, 1992.
- [11] G von Büнау und T Wolf. *Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. VCH, Weinheim, 1987.
- [12] Bundesgesetzblatt. *Anhang 51 der Rahmenabwasserverordnung, Teil I, Nr. 86*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, 1998.
- [13] DIN 38409 Teil 41. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (H41), 1980.
- [14] DIN 38408 Teil 3. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) (H3), 1983.
- [15] UV-T GmbH. <http://www.uv-t.de>.
- [16] DIN 38409 Teil 14. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) (H14).
- [17] G V Buxton, C L Greenstock, W P Helman und A B Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J Phys Chem Ref Data*, 17: 513–886, 1988.
- [18] H Sies und W Stahl. Vitamin E and Vitamin C, Beta-Carotene und Other Carotenoids as Antioxidants. *Am J Clin Nutr*, 62: S1315–S1321, 1995.
- [19] B Egenolf, R Träxler und M Trageser. Groundwater Reclamation with UV-Activated Oxidation (UV/Hydrogen Peroxide). *WLB, Wasser, Luft, Boden*, 38: 39–43, 1994.

- [20] P L Yue und O Legrini. Photochemical Degradation of Organics in Water. *Water Poll Res J Canada*, 27: 123–137, 1992.
- [21] D Edwards. UV Oxidation in Ground Water Remediation. *Chem Ing*, 93: 17–22, 1993.
- [22] C von Sonntag, G Mark, R Mertens, M N Schuchmann und H-P Schuchmann. UV Radiation and/or Oxidants in Water Pollution Control. *J Water SRT - Aqua*, 42: 201–211, 1993.
- [23] C von Sonntag. Degradation of Aromatics by Advanced Oxidation Processes in Water Remediation. *J Water SRT - Aqua*, 45: 84–91, 1996.
- [24] S J Masten und S H R Davis. The Use of Ozonisation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters. *Environ Sci Technol*, 28: 180–185, 1994.
- [25] M Steensen. Chemische Naßoxidation zur weitergehenden Sickerwasserreinigung. *Korrespondenz Abwasser*, 3: 308–316, 1993.
- [26] A Vidal. Developments in Solar Photocatalysis for Water Purification. *Chemosphere*, 36: 2593–2606, 1998.
- [27] K J Friesen, D C Muir und G R Webster. Evidence of Sensitized Photolysis of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins in Natural Waters Under Sunlight Conditions. *Environ Sci Technol*, 24: 1738–1744, 1990.
- [28] S Vollmuth, A Zajc und R Niessner. Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans During the Photolysis of Pentachlorophenol Containing Water. *Environ Sci Technol*, 28: 1145–1149, 1994.
- [29] C Minero, E Pramauro, E Pelizetti, M Dolci und A Machesini. Photosensitized Transformations of Atrazine Under Stimulated Sunlight in Aqueous Humic Acid Solution. *Chemosphere*, 24: 1597–1606, 1992.

Literaturverzeichnis

- [30] K Nick, H F Schöler, G Mark, T Söylemez, M S Akhlaq, H-P Schuchmann und C von Sonntag. Degradation of Some Triazine Herbicides by UV Radiation Such as Used in the UV Disinfection of Drinking Water. *J Water SRT-Aqua*, 41: 82–87, 1992.
- [31] K Nick und H F Schöler. Photoabbau von Herbiziden in Wasser durch UV-Strahlung aus Hg-Niederdruck-Strahlern (Teil I, Triazine). *Vom Wasser*, 84: 271–286, 1995.
- [32] K Nick und H F Schöler. Photoabbau von Herbiziden in Wasser durch UV-Strahlung aus Hg-Niederdruck-Strahlern (Teil II, Phenylharnstoffe). *Vom Wasser*, 86: 57–72, 1996.
- [33] T Viehweg und W Thiemann. Die Photochemische Elimination von Atrazin und seinen Metaboliten in Wasserproben. *Vom Wasser*, 79: 355–362, 1992.
- [34] M C Gonzales, A M Braun, A B Prevot und E Pellizzetti. Vacuum-Ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Mineralization of Atrazine. *Chemosphere*, 28: 2121–2127, 1994.
- [35] C Zwiener, L Weil und R Niessner. UV- und UV/Ozon-Abbau von Triazinherbiziden in einer Pilotanlage – Bestimmung von Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der UV-Photolyse. *Vom Wasser*, 84: 47–60, 1995.
- [36] N De Bertrand und D Barceló. Photodegradation of the Carbamate Pesticides Aldicarb, Carbaryl and Carbofuran in Water. *Anal Chim Acta*, 254: 235–244, 1991.
- [37] J Lubkowski, T Janiak, J Rak und J Blazejowski. Photochemistry of Chloroorganic Pesticides in the UV and Visible Region. *Environ Sci Res*, 42: 599–608, 1991.
- [38] P Aires, E Gal, E Chamorro und S Esplugas. Photochemical Degradation of Malathion in Aqueous Solutions. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 68: 121–129, 1992.

- [39] D Barceló, G Durand und N de Bertrant. Photodegradation of the Organophosphorus Pesticides Chlorpyrifos, Fenamiphos and Vamidothion in Water. *Tox Environ Chem*, 38: 183–199, 1993.
- [40] J A Navio, F J Marchena, C Cerillos und F Pablos. UV Catalytic Degradation of Butyltin Chlorides in Water. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 71: 97–102, 1993.
- [41] H-J Moriske und H Rüden. Photochemische Umsetzung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) bei der UV-Wasserdesinfektion: Chemische und biologische Untersuchungen. *DVGW-Schriftenreihe Wasser*, 108: 101–116, 1990.
- [42] M A Engwall, J J Pignatello und D Grasso. Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photo-Fenton Reaction. *Water Res*, 33: 1151–1158, 1999.
- [43] S Vollmuth und R Niessner. Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and Chlorinated Phenols During the Destruction-Treatment of Landfill Seepage Water in Laboratory Model Reactor. *Chemosphere*, 30: 2317–2331, 1995.
- [44] T Oppenländer und S Gliese. Mineralization of Organic MicroPollutants (Homologous Alcohols and Phenols) in Water by Vacuum-UV-Oxidation (H₂O-VUV) with an Incoherent Xenon-Excimer Lamp at 172 nm. *Chemosphere*, 40: 15–21, 2000.
- [45] R Andreozzi, V Caprio, A Insola und R Marotta. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catal Today*, 53: 51–59, 1999.
- [46] Wedeco AG, Düsseldorf. <http://www.wedeco.de>.
- [47] O Legrini, E Oliveros und A M Braun. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem Rev*, 93: 671–698, 1993.
- [48] M Malaiyandi, M H Sadar, P Lee und R O'Grady. Removal of Organics in Water Using Hydrogen Peroxide in Presence of Ultraviolet Light. *Water Res*, 14: 1131–1134, 1980.

Literaturverzeichnis

- [49] A Wenzel, A Gahr und R Niessner. TOC-Removal and Degradation of Pollutants in Leachate Using a Thin-Film Photoreactor. *Water Res*, 33: 937–946, 1999.
- [50] S Ledakowicz und M Gonera. Optimisation of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biological Treatment of Textile Wastewater. *Water Res*, 33: 2511–2516, 1999.
- [51] L A C Rivera, A Sillet, J Roussy, J R D Dumas und O Thomas. Treatment of High Organic-Loaded Industrial Effluents. *Water Sci Technol*, 42: 115–118, 2000.
- [52] F J Beltrán, G Ovejero und B Acedo. Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation Combined with Hydrogen Peroxide. *Water Res*, 27: 1013–1021, 1993.
- [53] E Tace, J de Laat und M Dore. Photodegradation of Atrazine by UV-Irradiation in the Absence and in the Presence of Hydrogen Peroxide. *J Fr Hydrol*, 23: 233–249, 1992.
- [54] O Cermak und M Cermakva. Treatment of Atrazine and Other Pesticides - Laboratory Studies. *Water Supply*, 10: 171–176, 1992.
- [55] D P Hessler, V Gorenflo und F H Frimmel. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ – Influence of pH and Herbicide Concentration. *Acta hydrochim hydrobiol*, 21: 209–214, 1993.
- [56] H Kawaguchi. Photo-Oxidation of 2-Propanol in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, 27: 577–584, 1993.
- [57] H Kawaguchi. Photo-Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, 26: 1965–1970, 1993.
- [58] M Schmidt, K Seikel, G Brueckmann und M Trageser. Removal of Chlorinated Hydrocarbons from Groundwater by UV-Induced Oxidation. *WLB, Wasser, Luft, Boden*, 37: 48–51, 1993.

- [59] K F Massholder und E Kohimeiler. Catalytic UV Oxidation for the Treatment of Groundwater. *WLB, Wasser, Luft, Boden*, 37: 90–92, 1993.
- [60] M de Silva, J Dullin und Thiemann W. Versuche zur Elimination von Lindan und Fluoranthen in Sickerwässern durch kombinierten Einsatz von UV-Licht und Wasserstoffperoxid. *Vom Wasser*, 79: 333–353, 1992.
- [61] P B L Chang und T M Young. Kinetics of Methyl tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation during UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment. *Water Res*, 34: 2233–2240, 2000.
- [62] F J Benitez, J B de Heredia, J L Acero und F J Rubio. Elimination of 2,4,6-Trichlorophenol By UV Radiation Combined With H_2O_2 . *Afnidad*, 56: 179–184, 1999.
- [63] F J Benitez, J Beltran-Heredia, J L Acero und F J Rubio. Chemical Decomposition of 2,4,6-Trichlorophenol By Ozone, Fenton's Reagent and UV Radiation. *Ind Eng Chem Res*, 38: 1341–1349, 1999.
- [64] A F Hollemann und N Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1985.
- [65] P S Bailey. *Ozonation in Organic Chemistry. Volume I Olefinic Compounds*. Academic Press, New York, 1978.
- [66] J Staehelin. *Ozonzerfall in Wasser: Kinetik der Initiierung durch OH^- -Ionen und H_2O_2 sowie der Folgereaktion der $\cdot OH$ - und O^- -Radikale*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1983.
- [67] J Staehelin und J Hoigné. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ Sci Technol*, 19: 1206–1213, 1985.
- [68] R L Garrison, C E Mauk und H W J Prengle. Advance Ozone Oxidation System for Complexed Cyanides. In R G Rice und M E Browning (Herausgeber) *Proc Int Symp Ozone Water Wastewater Treat*, 1st, Seite 551, Syracuse, 1975.

Literaturverzeichnis

- [69] H W Prengle. Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of MicroPollutants and Trihalomethane Precursors by Ozone with Ultraviolet Radiation. *Environ Sci Technol*, 17: 743–747, 1983.
- [70] P W Fairchild und E K C Lee. Relative Quantum Yields of O(¹D) in Ozone Photolysis in the Region Between 250 and 300 nm. *Chem Phys Lett*, 60: 36–39, 1978.
- [71] G K Moortgat und P Warneck. Relative O(¹D) Quantum Yield in the Near UV Photolysis of Ozone at 298 K. *Z Naturforsch*, 30a: 835–844, 1975.
- [72] I Arnold, F J Comes und G K Moortgat. Laser Flash Photolysis: Quantum Yield of O(¹D) Formation From Ozone. *Chem Phys*, 24: 211–217, 1977.
- [73] G R Peyton und W H Glaze. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. *Environ Sci Technol*, 22: 761–767, 1988.
- [74] G R Peyton und W H Glaze. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation 3. Photolysis of Aqueous Ozone. *Environ Sci Technol*, 22: 761–767, 1988.
- [75] J Prado und S Esplugas. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes Involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone Sci Eng*, 21: 39–52, 1999.
- [76] R G Rice. Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment - A Review. *Ozone Sci Eng*, 18: 477–515, 1997.
- [77] S Onodera, M Machida, K Yamao, K Nishikori und K Arai. Destruction of Trace Organophosphorous Pesticides in Water by Ozonation with a Combination of Ultraviolet Irradiation. *J Environ Chem*, 2: 261–270, 1993.
- [78] S Vollmuth und R Niessner. Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dipbenzofurans During the

- UV/Ozone Treatment of Pentachlorophenol Containing Water. *Toxicol Environ Chem*, 61: 27–41, 1997.
- [79] F J Benitez, J Beltran-Heredia und T Gonzales. Kinetic Study of Propoxur Oxidation by UV Radiation and Combined O₃/UV Radiation. *Ind Eng Chem Res*, 33: 1264–1270, 1994.
- [80] K V Topudurti, N M Lewis und S R Hirsh. The Applicability of UV/Oxidation Technologies to Treat Contaminated Groundwater. *Environ Prog*, 12: 54–60, 1993.
- [81] F J Beltrán, M Gonzáles, J Rivas und M Marín. Oxidation of Mercoprop in Water with Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide. *Ind Eng Chem Res*, 33: 125–136, 1994.
- [82] M-S Lai, J N Jensen und A S Weber. Oxidation of Simazine: Ozone, Ultraviolet and Combined Ozone/Ultraviolet Oxidation. *Water Environ Res*, 67: 340–346, 1995.
- [83] M Denis, G Minon und W J Masschelein. Experimental Evidence of Gas-Liquid Boundary Controlled Reactions in UV-Ozone Systems. *Ozone Sci Eng*, 14: 215–230, 1992.
- [84] K Kusakabe, S Aso, J I Hayashi, K Isomura und S Morooka. Decomposition of Humic Acid and Reduction of Trihalomethane Formation Potential in Water by Ozone with UV Irradiation. *Water Res*, 24: 781–785, 1990.
- [85] R L Wolfe, M H Stewart, S Liang und M J McGuire. Disinfection of Model Indicator Organisms in a Drinking Water Pilot Plant by Using PEROXONE. *Appl Environ Microbiol*, 55: 2230–2241, 1989.
- [86] H Godart. Treatment of Triazines – A Vast Field of Interest. *Water Supply*, 11: 197–207, 1993.
- [87] P Buillot, S Fauquez, M Benezet und J L Trancart. Summary Account of Atrazine Removal in a Potable Water Work. *Water Supply*, 9: SS11/10–SS11/14, 1991.

Literaturverzeichnis

- [88] C D Adams, Scanlan P A und Secrist N D. Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone. *Environ Sci Technol*, 28: 1812–1818, 1994.
- [89] P Roche und M Prados. Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxide/Ozone. *Ozone Sci Eng*, 17: 537–572, 1995.
- [90] P Allemane, M M Bourbigot, T L Potter und B Legube. Oxidation of Selected Pesticides by the Ozone/Hydrogen Peroxide System. In *11th IAO World Congress*, Seiten S/3/41–59, San Francisco, 1993.
- [91] H Allemane, B Delouane, H Paillard und B Legube. Comparative Efficiency of Three Systems (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2) for the Oxidation of Natural Organic Matter in Water. *Ozone Sci Eng*, 15: 419–432, 1993.
- [92] M Prados, H Paillard und P Roche. Hydroxyl Radical Oxidation Processes for the Removal of Triazine from Natural Water. *Ozone Sci Eng*, 17: 183–194, 1995.
- [93] H J H Fenton. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *J Chem Soc*, 65: 899–910, 1894.
- [94] W Feuerstein, E Gilbert und H Eberle. Modellversuche zur Oxidation aromatischer Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid in der Abwasserbehandlung. *Vom Wasser*, 56: 243–251, 1981.
- [95] S H Bossmann, E Oliveros, S Gob, S Siegwart, E P Dahlen, L Payawan, M Straub, M Worner und A M Braun. New Evidence Against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *J Phys Chem A*, 102: 5542–5550, 1998.
- [96] P L Huston und J J Pignatello. Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction. *Water Res*, 33: 1238–1246, 1999.
- [97] S Chiron, A Fernandez-Alba, A Rodriguez und E Garcia-Calvo. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. *Water Res*, 34: 366–377, 2000.

- [98] J De Laat, H Gallard, S Ancelin und B Legube. Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and Fe(II) or $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere*, 39: 2693–2706, 1999.
- [99] K H Wang, Y H Hsieh, C H Wu und C Y Chang. The pH and Anion Effects on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of o-Methylbenzoic Acid in TiO_2 Aqueous Suspension. *Chemosphere*, 40: 389–394, 2000.
- [100] M Trapido und J Kallas. Advanced Oxidation Processes for the Degradation and Detoxification of 4-Nitrophenol. *Environ Technol*, 21: 799–808, 2000.
- [101] M A Oturan, J Peirotten, P Chartrin und A J Acher. Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method. *Environ Sci Technol*, 34: 3474–3479, 2000.
- [102] R J Watts, M D Udell, S H Kong und S W Leung. Fenton-Like Soil Remediation Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals. *Environ Eng Sci*, 16: 93–103, 1999.
- [103] I Arslan, I A Balcioglu und T Tukhanen. Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and Near-UV Light Assisted Fenton's Reagent. *Chemosphere*, 39: 2767–2783, 1999.
- [104] J H Carey und B G Oliver. Intensity Effects in the Electrochemical Photolysis of Water at the Titanium Dioxide Electrode. *Nature*, 259: 554–556, 1976.
- [105] UV-Systems AG, Heidelberg. <http://www.uv-systems.de>.
- [106] A Fujishima, K Hashimoto und T Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. BKC, Inc., Tokyo, 1999.
- [107] K Ishibashi, A Fujishima, T Watanabe und K Hashimoto. Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on TiO_2 Photocatalyst. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 134: 139–142, 2000.

Literaturverzeichnis

- [108] M R Hoffmann, S T Matrin, W Choi und W Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*, 95: 69–96, 1995.
- [109] Y Ku und I L Jung. Decomposition of Monocrotophos in Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide. *Chemosphere*, 37: 2589–2597, 1998.
- [110] C S Turchi und D F Ollis. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J Catal*, 122: 178–192, 1990.
- [111] D F Ollis, E Pelizzetti und N Serpone. Destruction of Water Contaminants. *Environ Sci Technol*, 25: 1523–1529, 1991.
- [112] Z Luo und Q-H Gao. Decrease in the Photoactivity of Titania Pigment on Doping with Transition Metals. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 63: 367–375, 1992.
- [113] R Bauer, G Waldner, H Fallmann, S Hager, M Klare, T Krutzler, S Malato und P Maletzky. The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments. *Catal Today*, 53: 131–144, 1999.
- [114] M Lackhoff. Poster: Photocatalytic Degradation of Atrazin. In *BayForUV Project C2*, München, 2001.
- [115] E Pelizzetti, V Maurino, C Minero, V Carlin, E Pramauro und O Zerbinati. Photocatalytic Degradation of Atrazine and other s-Triazine Herbicides. *Environ Sci Technol*, 24: 1559–1656, 1990.
- [116] E Pelizzetti, C Minero, E Borgarello, L Tinucci und N Serpone. Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of Phenol and Atrazine. *Langmuir*, 9: 2995–3001, 1993.
- [117] E Pelizzetti, C Minero, M Segal und M Vincenti. Formation and Disappearance of Biphenyl Derivates in the Photocatalytic Transformation of 1,2,4-Trichlorobenzene on Titanium Dioxide. *Trace Met Environ*, 3: 291–300, 1993.

- [118] H Hidaka, H Jou, K Nohara und J Zhao. Photocatalytic Degradation of the Hydrophobic Pesticide Permethrin in Fluoro Surfactant / TiO₂ Aqueous Dispersions. *Chemosphere*, 25: 1589–1597, 1992.
- [119] M C Lu, G D Roam, J N Chen und C P Huang. Toxicity and Oxidation of Pesticides in Water with Near-UV Illuminated Titanium Dioxides. *Hazard Ind Wastes*, 25: 266–274, 1993.
- [120] M C Lu, J N Chen und K T Chang. Effect of Adsorbents Coated With Titanium Dioxide on the Photocatalytic Degradation of Propoxur. *Chemosphere*, 38: 617–627, 1999.
- [121] P Pichat. Photocatalytic Degradation of Aromatic and Alicyclic Pollutants in Water: By-Products, Pathways and Mechanisms. *Water Sci Technol*, 35: 73–78, 1997.
- [122] T M El-Morsi, W R Budakowski, A S Abd-El-Aziz und K J Friesen. Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO₂: A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals. *Environ Sci Technol*, 34: 1018–1022, 2000.
- [123] M Klare, J Scheen, K Vogelsang, H Jacobs und J A C Broekaert. Degradation of Short-Chain Alkyl- and Alkanolamines by TiO₂- and Pt/TiO₂-Assisted Photocatalysis. *Chemosphere*, 41: 353–362, 2000.
- [124] I Arslan, I A Balcioglu und D W Bahnemann. Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes. *Dyes Pigment*, 47: 207–218, 2000.
- [125] I Arslan, I A Balcioglu und D W Bahnemann. Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Simulated Dyehouse Effluents Using Novel TiO₂-Photocatalysts. *Appl Catal B Environ*, 26: 193–206, 2000.
- [126] N H Ince und G Tezcanli. Treatability of Textile Dye-Bath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse. *Water Sci Technol*, 40: 183–190, 1999.

Literaturverzeichnis

- [127] I Arslan und I A Balcioglu. Degradation of Commercial Reactive Dyestuffs by Heterogeneous and Homogenous Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study. *Dyes Pigment*, 43: 95–108, 1999.
- [128] I Arslan, I A Balcioglu und T Tuhkanen. Treatability of Simulated Reactive Dye-Bath Wastewater by Photochemical and Non-Photochemical Advanced Oxidation Processes. *J Environ Sci Health Part A-Toxic/ Hazard Subst Environ Eng*, 35: 775–793, 2000.
- [129] R Aplin und T D Waite. Comparison of Three Advanced Oxidation Processes for Degradation of Textile Dyes. *Water Sci Technol*, 42: 345–354, 2000.
- [130] S F Kang, C H Liao und S T Po. Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. *Chemosphere*, 41: 1287–1294, 2000.
- [131] J Beltran-Heredia, J Torregrosa, J R Dominguez und J A Peres. Comparison of the Degradation of p-Hydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution by Several Oxidation Processes. *Chemosphere*, 42: 351–359, 2001.
- [132] N A Punchard und F J Kelly. Free Radicals: A Practical Approach. In N A Punchard und F J Kelly, Herausgeber, *The practical approach series*, Ausgabe 168, Seite 1. Oxford University Press, Oxford, New York, 1996.
- [133] T M Miano, G Sposito und J P Martin. Fluorescence Spectroscopy of Humic Substances. *Soil Sci Soc Am J*, 52: 1016–1019, 1988.
- [134] M A Ali, F Yasui, S Matsugo und T Konishi. The Lactate-Dependent Enhancement of Hydroxyl Radical Generation by the Fenton Reaction. *Free Rad Res*, 32: 429–438, 2000.
- [135] V V Bezuglov, J E Biaglow und Y Manevich. Synthesis of Novel Coumarin-3-Carboxylic Acid Derivatives as Chemical Detectors of Hydroxyl Radicals in Biological Systems. *Bioorg Khim*, 23: 310–313, 1997.

- [136] Y Manevich, K D Held und J E Biaglow. Coumarin-3-Carboxylic Acid as a Detector for Hydroxyl Radicals Generated Chemically and by Gamma Radiation. *Radiat Res*, 148: 580–591, 1997.
- [137] J E Biaglow, K D Held, Y Manevich, S Tuttle, A Kachur und F Uckun. Role of Guanosine Triphosphate in Ferric Ion-Linked Fenton Chemistry. *Radiat Res*, 145: 554–562, 1996.
- [138] J E Biaglow und A V Kachur. The Generation of Hydroxyl Radicals in the Reaction of Molecular Oxygen with Polyphosphate Complexes of Ferrous Ion. *Radiat Res*, 148: 181–187, 1997.
- [139] S Chakrabarti, G M Makrigiorgos, K Obrien, E Bump und A I Kassis. Measurement of Hydroxyl Radicals Catalyzed in the Immediate Vicinity of DNA by Metal-Bleomycin Complexes. *Free Radic Biol Med*, 20: 777–783, 1996.
- [140] A V Kachur, Y Manevich und J E Biaglow. Effect of Purine Nucleoside Phosphates on OH-Radical Generation by Reaction of Fe^{2+} with Oxygen. *Free Radic Res*, 26: 399–408, 1997.
- [141] A V Kachur, K D Held, C J Koch und J E Biaglow. Mechanism of Production of Hydroxyl Radicals in the Copper-Catalyzed Oxidation of Dithiothreitol. *Radiat Res*, 147: 409–415, 1997.
- [142] A V Kachur, S W Tuttle und J E Biaglow. Autoxidation of Ferrous Ion Complexes: A Method for the Generation of Hydroxyl Radicals. *Radiat Res*, 150: 475–482, 1998.
- [143] M Sato, G Maulik, P S Ray, D Bagchi und D K Das. Cardioprotective Effects of Grape Seed Proanthocyanidin Against Ischemic Reperfusion Injury. *J Mol Cell Cardiol*, 31: 1289–1297, 1999.
- [144] M Sato, G Maulik, D Bagchi und D K Das. Myocardial Protection by Protykin, a Novel Extract of Trans- Resveratrol and Emodin. *Free Radic Res*, 32: 135–144, 2000.
- [145] S M Bailey, A L Fauconnet und L A Reinke. Comparison of Salicylate and D-Phenylalanine for Detection of Hydroxyl Radicals in Chemical and Biological Reactions. *Redox Rep*, 3: 17–22, 1997.

Literaturverzeichnis

- [146] R Biondi, Y Xia, R Rossi, N Paolucci, G Ambrosio und J L Zweier. Detection of Hydroxyl Radicals by D-Phenylalanine Hydroxylation: A Specific Assay for Hydroxyl Radical Generation in Biological Systems. *Anal Biochem*, 290: 138–145, 2001.
- [147] H Kaur und B Halliwell. Detection of Hydroxyl Radicals by Aromatic Hydroxylation. *Methods Enzymol*, 233: 67–82, 1994.
- [148] Z Maskos, J D Rush und W H Koppenol. The Hydroxylation of Phenylalanine and Tyrosine: A Comparison with Salicylate and Tryptophan. *Arch Biochem Biophys*, 296: 521–529, 1992.
- [149] S Q Li, B White und W C Tincher. Analysis for Dyes Over a Wide Concentration Range for Possible Application to On-Line Measurement. *Text Chem Color*, 29: 44–49, 1997.
- [150] C G Johnson, S Caron und N V Blough. Combined Liquid Chromatography/Mass Spectrometry of the Radical Adducts of a Fluorescamine-Derivatized Nitroxide. *Anal Chem*, 68: 867–872, 1996.
- [151] S Pou, A Bhan, V S Bhaddi, S Y Wu, R S Hosmane und G M Rosen. The Use of Fluorophore-Containing Spin Traps as Potential Probes to Localize Free Radicals in Cells with Fluorescence Imaging Methods. *Faseb J*, 9: 1085–1090, 1995.
- [152] S Pou, Y-I Huang, A Bhan, V S Bhati, R S Hosmane, S Y Wu, G-L Cao und G M Rosen. A Fluorophore-Containing Nitroxide as a Probe to Detect Superoxide and Hydroxyl Radical Generated by Stimulated Neutrophils. *Anal Biochem*, 212: 85–90, 1993.
- [153] Y Yoshimura, K Otsuka, K Uchiyama, H Tanaka, K Tamura, K Ohsawa und K Imaeda. Detection of Hydroxyl Radicals with Salicylic Acid. *Anal Sci*, 5: 161–164, 1989.
- [154] G M Makrigiorgos, M Folkard, C Huang, E Bump, J Baranowska-Kortylewicz, S K Sahu, B D Michael und A I Kassis. Quantification of Radiation-Induced Hydroxyl Radicals Within Nucleohistones Using a Molecular Fluorescent Probe. *Radiat Res*, 138: 177–185, 1994.

- [155] G M Makrigiorgos, E Bump, C Huang, J Baranovska-Kortylewicz und A I Kassa. A Fluorimetric Method for the Detection of Copper-Mediated Hydroxyl Free Radicals in the Immediate Proximity of DNA. *Free Radic Biol Med*, 18: 669–678, 1994.
- [156] S Chakrabarti, A Mahmood, A I Kassis, E A Bump, A G Jones und G M Makrigiorgos. Generation of Hydroxyl Radicals by Nucleohistone-Bound Metal- Adriamycin Complexes. *Free Radical Res*, 25: 207–220, 1996.
- [157] S Chakrabarti, A I Kassis, H S Slayter, E A Bump, S K Sahu und G M Makrigiorgos. Continuous Detection of Radiation or Metal Generated Hydroxyl Radicals Within Core Chromatin Particles. *Int J Radiat Biol*, 73: 53–63, 1998.
- [158] H Prestel. *Versuche zur Detektion von Hydroxylradikalen bei der Wasseraufbereitung*. Diplomarbeit, TU München, 1997.
- [159] X-F Yang und X-Q Guo. Investigation of the Anthracene–Nitroxide Hybrid Molecule as a Probe for Hydroxyl Radicals. *Analyst*, 126: 1800–1804, 2001.
- [160] J C Barreto, G S Smith, N H Strobel, P A McQuillin und T A Miller. Terephthalic Acid: A Dosimeter for the Detection of Hydroxyl Radicals in Vitro. *Life Sci*, 56: L89–L96, 1995.
- [161] K Ishibashi, A Fujishima, T Watanabe und K Hashimoto. Detection of Active Oxidative Species in TiO₂ Photocatalysis Using the Fluorescence Technique. *Electrochem Commun*, 2: 207–210, 2000.
- [162] G Mark, A Tauber, R Laupert, H P Schuchmann, D Schulz, A Mues und C von Sonntag. OH-Radical Formation by Ultrasound in Aqueous Solution – Part II: Terephthalate and Fricke Dosimetry and the Influence of Various Conditions on the Sonolytic Yield. *Ultrason Sonochem*, 5: 41–52, 1998.
- [163] I Hua und M R Hoffmann. Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology. *Environ Sci Technol*, 31: 2237–2243, 1997.

Literaturverzeichnis

- [164] M Saran und K H Summer. Assaying for Hydroxyl Radicals: Hydroxylated Terephthalate is a Superior Fluorescence Marker Than Hydroxylated Benzoate. *Free Rad Res*, 31: 429–436, 1999.
- [165] B Halliwell, J M C Gutteridge und O I Aruoma. The Deoxyribose Method: A Simple „Test-tube“ Assay for Determination of Rate Constants for Reactions of Hydroxyl Radicals. *Anal Biochem*, 165: 215–219, 1987.
- [166] B Halliwell, M Grootveld und J M C Gutteridge. Methods for the Measurement of Hydroxyl Radicals in Biochemical Systems: Deoxyribose Degradation and Aromatic Hydroxylation. *Methods Biochem Anal*, 33: 59–90, 1988.
- [167] K H Cheeseman, A Beavis und H Esterbauer. Hydroxyl-Radical-Induced Iron-Catalysed Degradation of 2-Deoxyribose. Quantitative Determination of Malondialdehyde. *Biochem J*, 252: 649–653, 1988.
- [168] O I Aruoma. Deoxyribose Assay for Detecting Hydroxyl Radicals. *Methods Enzymol*, 233: 57–66, 1994.
- [169] J E Biaglow, Y Manevich, F Uckun und K D Held. Quantitation of Hydroxyl Radicals Produced by Radiation and Copper-Linked Oxidation of Ascorbate by 2-Deoxy-D-Ribose Method. *Free Radic Biol Med*, 22: 1129–1138, 1997.
- [170] G Turiak, D Rosene und L Olicer. Determination of Thiobarbituric Acid Reactive Products Formed from Deoxyribose in Biological Samples. *Neurosci Res Commun*, 23: 151–158, 1998.
- [171] A Puppo und B Halliwell. Formation of Hydroxyl Radicals in Biological Systems. Does Myoglobin Stimulate Hydroxyl Radical Formation from Hydrogen Peroxide? *Free Radic Res Commun*, 4: 415–22., 1988.
- [172] R M Gao, Z B Yuan, H B Ding und F M Liu. Use of Deoxyribose as a Probe for the Determination of Rate Constants for Reactions of Hydroxyl Radicals on Mercury Electrodes. *Bioelectrochem Bioenerg*, 45: 123–126, 1998.

- [173] M Hermes-Lima, N C Santos, J Yan, M Andrews, H M Schulman und P Ponka. EPR Spin Trapping and 2-Deoxyribose Degradation Studies of the Effect of Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone (PIH) on $\cdot\text{OH}$ Formation by the Fenton Reaction. *Biochim Biophys Acta*, 1426: 475–482, 1999.
- [174] J M Joseph, T L Luke, U K Aravind und C T Aravindakumar. Photochemical Production of Hydroxyl Radical from Aqueous Iron(III)-Hydroxy Complex: Determination of Its Reaction Rate Constants with Some Substituted Benzenes Using Deoxyribose-Thiobarbituric Acid Assay. *Water Environ Res*, 73: 243–247, 2001.
- [175] C F Babbs und M J Gale. Colorimetric Assay for Methansulfinic Acid in Biological Samples. *Anal Biochem*, 163: 67–73, 1987.
- [176] C F Babbs und D W Griffin. Scatched Analysis of Methane Sulfinic Acid Production from Dimethyl Sulfoxide: A Method to Quantify Hydroxyl Radical Formation in Physiologic Systems. *Free Radic Biol Med*, 6: 493–503, 1989.
- [177] L S Jahnke. Measurement of Hydroxyl Radical-Generated Methane Sulfinic Acid by High-Performance Liquid Chromatography and Electrochemical Detection. *Anal Biochem*, 269: 273–277, 1999.
- [178] M Ragnar, T Eriksson und T Reitbeger. Radical Formation in Ozone Reactions with Lignin and Carbohydrate Model Compounds. *Holzforschung*, 53: 292–298, 1999.
- [179] M Ragnar, T Eriksson und T Reitberger. Detection of Radicals Generated by Strong Oxidants in Acidic Media. *Holzforschung*, 53: 285–291, 1999.
- [180] J H Baxendale und A A Khan. Pulse Radiolysis of Nitrosodimethylaniline in Aqueous Solution. *Int J Radiat Phys Chem*, 1: 11–24, 1969.
- [181] S A Mabury und D G Crosby. Pesticide Reactivity Toward Hydroxyl and Its Relationship to Field Persistence. *J Agric Food Chem*, 44: 1920–1924, 1996.

Literaturverzeichnis

- [182] K Lichszteld, T Michalska und I Kruk. Identification by ESR Spectroscopy and Spectrophotometry of Singlet Oxygen, Formed during Autoxidation of Catecholamines. *Z Phys Chem*, 175: 117–122, 1992.
- [183] Z Ling, P Qu, J Zhao, T Shen und H Hidaka. Photocatalytic Bleaching of p-Nitrosodimethylaniline in TiO₂ Aqueous Suspensions. A Kinetic Treatment Involving Some Primary Events Photoinduced on the Particle Surface. *J Mol Catal A: Chem*, 120: 235–245, 1997.
- [184] M Kitagawa, H Fan, N Konagaya, S Shibatani, N Kashimura, R Kurane und Y Tokiwa. Generation of Hydroxyl Radicals From Polymer Containing Reducing Sugar Branches in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Macromol Chem Phys*, 202: 231–235, 2001.
- [185] M Hariharaputhiran, J Zhang, S Ramarajan, J J Keleher, Y Z Li und S V Babu. Hydroxyl Radical Formation in H₂O₂-Amino Acid Mixtures and Chemical Mechanical Polishing of Copper. *J Electrochem Soc*, 147: 3820–3826, 2000.
- [186] W Bors, C Michel und M Saran. On the Nature of Biochemically Generated Hydroxyl Radicals. Studies Using the Bleaching of p-Nitrosodimethylaniline as a Direct Assay Method. *Eur J Biochem*, 95: 621–627, 1979.
- [187] J Kolar, M Strlic und B Pihlar. New Colourimetric Method for Determination of Hydroxyl Radicals during Ageing of Cellulose. *Anal Chim Acta*, 431: 313–319, 2001.
- [188] M Strlic, J Kolar und B Pihlar. The Effect of Metal Ion, pH and Temperature on the Yield of Oxidising Species in a Fenton-Like System Determined by Aromatic Hydroxylation. *Acta Chim Slov*, 46: 555–556, 1999.
- [189] A C Blackburn, W F Doe und G D Buffinton. Salicylate Hydroxylation as an Indicator of Hydroxyl Radical Generation in Dextran Sulfate-Induced Colitis. *Free Radic Biol Med*, 25: 305–313, 1998.
- [190] J-F Jen, M-F Leu und T C Yang. Determination of Hydroxyl Radicals in an Advanced Oxidation Process with Salicylic Acid Trapping and Liquid Chromatography. *J Chromatogr A*, 796: 283–288, 1998.

- [191] K Oettl, B Wirleitner, G Baier-Bitterlich, T Grammer, D Fuchs und G Reibnegger. Formation of Oxygen Radicals in Solutions of 7,8-Dihydroneopterin. *Biochem Biophys Res Commun*, 264: 262–267, 1999.
- [192] C Coudray, M Talla, S Martin, M Fatome und A Favier. High-Performance Liquid-Chromatography Electrochemical Determination of Salicylate Hydroxylation Products as an In-Vivo Marker of Oxidative Stress. *Anal Biochem*, 227: 101–111, 1995.
- [193] K Donaldson, D M Brown, C Mitchell, M Dineva, P H Beswick, P Gilmour und W MacNee. Free Radical Activity of PM10: Iron-Mediated Generation of Hydroxyl Radicals. *Environ Health Perspect*, 105: 1285–1289, 1997.
- [194] A I Cederbaum, A Qureshi und G Cohen. Production of Formaldehyde and Acetone by Hydroxyl-Radical Generating Systems during the Metabolism of Tertiary Butyl Alcohol. *Biochem Pharmacol*, 32: 3517–3524, 1983.
- [195] Z R Ma, B L Zhao und Z B Yuan. Application of Electrochemical and Spin Trapping Techniques in the Investigation of Hydroxyl Radicals. *Anal Chim Acta*, 389: 213–218, 1999.
- [196] A Arnold, R Bombach, B Käppeli und A Schlegl. Quantitative Measurements of OH Concentration Fields by Two-Dimensional Laser-Induced Fluorescence. *Appl Phys B*, 64: 579–583, 1997.
- [197] G Zeng, D E Heard, M J Pilling und S H Robertson. A master Equation Study of Laser-Generated Interference in the Detection of Hydroxyl Radicals Using Laser-Induced Fluorescence. *Geophys Res Lett*, 25: 4497–4500, 1998.
- [198] O Hirayama und M Yida. Evaluation of Hydroxyl Radical-Scavenging Ability by Chemiluminescence. *Anal Biochem*, 251: 297–299, 1997.
- [199] K Ohno, H Arakawa, R Yoda und M Maeda. Development of Novel High-Sensitivity Chemiluminescence Assay for Luminol Using Thiourea Derivatives. *Luminescence*, 14: 355–360, 1999.

Literaturverzeichnis

- [200] S Backa, K Jansbo und T Reitberger. Detection of Hydroxyl Radicals by a Chemiluminescence Method. A Critical Review. *Holzfor-schung*, 51: 557–564, 1997.
- [201] J Schiller, J Arnhold, J Schwinn, H Sprinz, O Brede und K Arnold. Differences in the Reactivity of Phthalic Hydrazide and Luminol with Hydroxyl Radicals. *Free Radical Research*, 30: 45–57., 1999.
- [202] X P Luo und D C Lehotay. Determination of Hydroxyl Radicals Using Salicylate as a Trapping Agent by Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Clin Biochem*, 30: 41–46, 1997.
- [203] P Kumarathasan, R Vincent, P Goegan, M Potvin und J Guenette. Hydroxyl Radical Adduct of 5-Aminosalicylic Acid: A Potential Marker of Ozone-Induced Oxidative Stress. *Biochem Cell Biol*, 79: 33–42, 2001.
- [204] X H Chen und K Mopper. Determination of the Tropospheric Hydroxyl Radical by Liquidphase Scrubbing and HPLC: Preliminary Results. *J Atmos Chem*, 36: 81–105, 2000.
- [205] C Coudray und A Favier. Determination of Salicylate Hydroxylation Products as an In Vivo Oxidative Stress Marker. *Free Radic Biol Med*, 29: 1064–1070, 2000.
- [206] P W Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1987.
- [207] T Ohkuma, Y Kirino und T Kwan. Some Physicochemical Properties of 2-Methylnitrosopropane, Phenyl-N-tert-Butyl-Nitrone, 5,5-Dimethylpyrroline-N-Oxide und 2,5,5-Trimethylpyrroline-N-Oxide and the Feasibility of Their Use as Spin Traps in Aqueous Solution. *Chem Pharm Bull*, 29: 25–28, 1981.
- [208] P Byvoet, J U Balis, S A Shelley, M R Montgomery und M J Barber. Detection of Hydroxyl Radicals Upon Interaction of Ozone with Aqueous Media or Extracellular Surfactant: The Role of Trace Iron. *Arch Biochem Biophys*, 319: 464–69, 1995.

- [209] J Kochany und J R Bolton. Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of the Primary Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method Following the Photolysis of Hydrogen Peroxide. *Environ Sci Technol*, 26: 262–5, 1992.
- [210] H Iwahashi, T Ishii, R Sugata und R Kido. The Effects of Caffeic Acid and Its Related Catechols on Hydroxyl Radical Formation by 3-Hydroxyanthranilic Acid, Ferric Chloride und Hydrogen Peroxide. *Arch Biochem Biophys*, 276: 242–247, 1990.
- [211] G S Timmins, K J Liu, E J H Bechara, Y Kotake und H M Swartz. Trapping of Free Radicals with Direct in Vivo EPR Detection: A Comparison of 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-oxide and 5-Diethoxyphosphoryl-5-Methyl-1-Pyrroline-N-Oxide as Spin Traps for HO· and SO₄·. *Free Radic Biol Med*, 27: 329–333, 1999.
- [212] Y Yoshimura, T Inomata und H Nakazawa. Simultaneous Detection of Superoxide Anion, Hydroxyl Radical und Methyl Radical by use of High Performance Liquid Chromatography Electron Spin Resonance. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 22: 419–428, 1999.
- [213] G M Liu, J C Zhao und H Hidaka. ESR Spin-Trapping Detection of Radical Intermediates in the TiO₂-Assisted Photo-Oxidation of Sulforhodamine B Under Visible Irradiation. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 133: 83–88, 2000.
- [214] R A Floyd und B B Wiseman. Spin Trapping Free Radicals in the Autoxidation of 6-Hydroxydopamine. *Biochem Biophys Acta*, 586: 196–207, 1979.
- [215] S Pou, D J Hassett, B E Britigan, M S Cohan und G M Rosen. Problems Associated with Spin-Trapping Oxygen-Centered Free Radicals in Biological Systems. *Anal Biochem*, 177: 1–6, 1989.
- [216] G R Buettner und R P Mason. Spin Trapping Methods for Detection of Superoxide and Hydroxyl Free Radicals in Vitro and in Vivo. *Meth Enzymol*, 186: 127–133, 1990.

Literaturverzeichnis

- [217] E Finkelstein, G M Rosen und E J Rauckman. Production of Hydroxyl Radical by Decomposition of Superoxide Spin-Trapped Adducts. *Mol Pharm*, 21: 262–265, 1982.
- [218] A Wenzel. *Entwicklung und Konstruktion einer UV/Ozon-Anlage*. Diplomarbeit, TU München, 1994.
- [219] H J Eichler, A Fleischer, J Kross, M Krystek, H Lang, H Niedrig, H Rauch, G Schmah, H Schoenebeck, E Sedlmayr, H Weber und K Weber. *Lehrbuch der Experimentalphysik – Band 3: Optik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1993.
- [220] T Oppenländer, G Baum und J Hall. Verfahrenstechnische Grundlagen, Automatisierungskonzepte und Entwicklungen der UV-Oxidation. *gwf-Wasser/Abwasser*, 137: 657–664, 1996.
- [221] Teil 3 DIN 38408. Gasförmige Bestandteile (Gruppe G): Bestimmung von Ozon (G3), 1993.
- [222] G E Kurzmann. Die Löslichkeit und der Zerfall von Ozon in natürlichem Wasser. *Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau*, 4: 160–161, 1980.
- [223] F Suppan. Ozoneintrag in Wasser. In W J Bartz, Herausgeber, *Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung*, Seiten 182–196. Expert Verlag, Grafenau, 1984.
- [224] G S Wang, S T Hsieh und C S Hong. Destruction of Humic Acid in Water by UV-Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Water Res*, 34: 3882–3887, 2000.
- [225] M Seiss, A Gahr und R Niessner. Improved AOX Degradation in UV-Oxidative Waste Water Treatment by Dialysis with Nanofiltration Membrane. *Water Res*, 35: 3242–3248, 2001.
- [226] J Rudolph. AOX-Elimination und AOX-Produktion bei der Ozonisierung. *Korrespondenz Abwasser*, 40: 1298–1306, 1993.
- [227] R Schick, M Petri und H-H Stabel. Untersuchung zur Bildung halogenorganischer Verbindungen bei der oxidativen Aufarbeitung von

- Bodenseewasser mit O₃ und O₃/H₂O₂. *Vom Wasser*, 86: 173–187, 1996.
- [228] S D Richardson, A D Thurston Jr, T V Caughan, P H Chen, T W Collette, T L Floyd, K M Schenck, B W Lykins Jr, G-R Sun und G Majetich. Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environ Sci Technol*, 33: 3368–3377, 1999.
- [229] S D Richardson, A D Thurston Jr, T V Caughan, P H Chen, T W Collette, T L Floyd, K M Schenck, B W Lykins Jr, G-R Sun und G Majetich. Identification of New Drinking Water Disinfection Byproducts Formed in the Presence of Bromide. *Environ Sci Technol*, 33: 3378–3383, 1999.
- [230] E M Knipping, M J Lakin, K L Foster, P Jungwirth, D J Tobias, R B Gerber, D Dabdub und B J Finlayson-Pitts. Experiments and Simulations of Ion-Enhanced Interfacial Chemistry on Aqueous NaCl Aerosols. *Science*, 288: 301–306, 2000.
- [231] A Exner, M Theisen, U Panne und R Niessner. Combination of Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation (AF⁴) and Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF) for Determination of Heavy Metals Associated with Colloidal Humic Substances. *Fresenius J Anal Chem*, 366: 254–259, 2000.
- [232] V Mavrov, A Fahrnich und H Chmiel. Treatment of Low-Contaminated Waste Water from the Food Industry to Produce Water of Drinking Quality for Reuse. *Desalination*, 113: 197–203, 1997.
- [233] W Yuan und A L Zydney. Humic Acid Fouling during Ultrafiltration. *Environ Sci Technol*, 34: 5043–5050, 2000.
- [234] U von Gunten und J Hoigné. Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environ Sci Technol*, 28: 1234–1242, 1994.
- [235] U von Gunten und Y Oliveras. Advanced Oxidation of Bromide Containing Waters: Bromate Formation Mechanism. *Environ Sci Technol*, 332: 63–70, 1998.

Literaturverzeichnis

- [236] U von Gunten und Y Oliveras. Kinetics of the Reaction Between Hydrogen Peroxide and Hypobromous Acid: Implication on Water Treatment and Natural Systems. *Water Res*, 31: 900–906, 1997.
- [237] Ozonia, Bern, Schweiz. <http://www.Ozonia.com>.
- [238] R Kryschi, K R Gürtler und H-H Perkampus. Photochemische Bestimmung der Strahlungsleistung von UV-Strahlern für die Wasserdesinfektion. *Vom Wasser*, 70: 197–207, 1988.
- [239] J Y Zhang, H Esrom und I W Boyd. UV Intensity Measurement of 308 nm Excimer Lamp Using Chemical Actinometer. *Appl Surf Sci*, 139: 315–319, 1999.
- [240] R O Rahn. Potassium Iodide as a Chemical Actinometer for 254 nm Radiation: Use of Iodate as an Electron Scavenger. *Photochem Photobiol*, 66: 450–455, 1997.
- [241] J Y Zhang, I W Boyd und H Esrom. UV Intensity Measurement for a Novel 222 nm Excimer Lamp Using Chemical Actinometer. *Appl Surf Sci*, 110: 482–486, 1997.
- [242] J M Allen, S K Allen und S W Baertschi. 2-Nitrobenzaldehyde: A Convenient UV-A and UV-B Chemical Actinometer for Drug Photostability Testing. *J Pharm Biomed Anal*, 24: 167–178, 2000.
- [243] K G Linden und J L Darby. Estimating Effective Germicidal Dose from Medium Pressure UV Lamps. *J Environ Eng-ASCE*, 123: 1142–1149, 1997.
- [244] J Huang, H Ding, W S Dodson und Y Li. Application of TiO₂ Sol for UV Radiation Measurements. *Anal Chim Acta*, 311: 115–122, 1995.
- [245] L Kasarian und R Niessner. A New Optical Multiplexer for Distorsion-Free Light Transfer in Multichannel Fiber Optic Sensor Systems. *Sens Actuators A: Phys*, 84: 250–258, 2000.
- [246] L Beier. *Entwicklung, Bau und Anwendung der Lichtwellenleitermultiplexer für faseroptisch geführte analytische Sensor-Systeme*. Dissertation, TU München, 2001.

- [247] Y Ku, W Wang und Y S Shen. Reaction Behaviors of Decomposition of Monocrotophos in Aqueous Solution by UV and UV/O₃ Processes. *J Hazard Mater*, 72: 25–37, 2000.
- [248] Dr. Lange KG, Düsseldorf. <http://www.dr-lange.de>.
- [249] DIN 38404 Teil 3. Bestimmung der spektralen Absorption von Lösungen, 1993.
- [250] S R Ahmad und D M Reynolds. Monitoring of Water Quality Using Fluorescence Technique: Prospect of On-Line Process Control. *Water Res*, 33: 2069–2074, 1999.
- [251] L H Espinoza, D Lucas und D Littlejohn. Characterization of Hazardous Aqueous Samples by Near-IR Spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 53: 97–102, 1999.
- [252] L H Espinoza, D Lucas, D Littlejohn und S Kyauk. Total Organic Carbon Content in Aqueous Samples Determined by Near-IR Spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 53: 103–107, 1999.
- [253] C Kopp und R Niessner. Photoacoustic Depth Profiling of Layered Samples. *Analyst*, 123: 547–550, 1998.
- [254] C Kopp und R Niessner. Optoacoustic Sensor Head for Depth Profiling. *Appl Phys B*, 68: 719–725, 1999.
- [255] C Kopp. *Entwicklung eines Photoakustischen Sensorsystems zur tiefenaufgelösten Analyse von Biofilmen*. Dissertation, TU München, 2000.
- [256] T Schmid. *Tiefenaufgelöste Photoakustische Spektroskopie an Biofilmen*. Diplomarbeit, TU München, 1999.
- [257] D Schulte-Frohlinde und C von Sonntag. 2-Deoxy-D-Ribose-Method for the Detection of Hydroxyl Radicals. In H Sies (Herausgeber), *Oxidative Stress*, Seiten 11–40. Academic Press, London, 1985.
- [258] H Esterbauer und T P Slater. The Quantitative Estimation by High Performance Liquid Chromatography of Free Malondialdehyd

Literaturverzeichnis

- Produced by Peroxidizing Microsomes. *IRCS Med Sci*, 9: 749–750, 1981.
- [259] H Esterbauer, J Lang, S Zadavec und T F Slater. Detection of Malondialdehyd by HPLC. *Meth Enzymol*, 105: 319–328, 1984.
- [260] C C Winterbourn. Factors That Influence the Deoxyribose Oxidation Assay for Fenton Reaction Products. *Free Radic Biol Med*, 11: 353–360, 1991.
- [261] L Zhou und J R J Sorenson. Formation of Cu or Fe Thiobarbiturate Complexes Interface With the Determination of Malondialdehyde. *J Bioorg Biochem*, 72: 217–225, 1998.
- [262] G V Buxton. Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions. *Trans Far Soc*, 65: 2150–2158, 1969.
- [263] G V Buxton. Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions. *Trans Far Soc*, 66: 1656–1660, 1970.
- [264] M U Sander, K Luther und J Troe. On the Photoionisation Mechanism of Liquid Water. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 97: 853–961, 1993.
- [265] G Portenlänger. *Auslösung chemischer Reaktionen in Kohlenhydratlösungen durch Ultraschall und γ -Strahlung*. Dissertation, TU München, 1996.
- [266] K S Suslick, S J Doktycz und E B Flint. On the Origin of Sonoluminescence and Sonochemistry. *Ultrasonics*, 28: 270–279, 1990.
- [267] K S Suslick. Sonochemistry. *Science*, 247: 1439–1445, 1990.
- [268] A Henglein. Sonochemistry: Historical Developements and Modern Aspects. *Ultrasonics*, 25: 6–16, 1987.
- [269] P Riesz und T Kondo. Free Radical Formation Induced by Ultrasound in Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Environ Health Perspect*, 64: 233–252, 1992.

- [270] K Hiramoto, N Ojima und K Kikugawa. Conversion of Nitroxide Radicals by Phenolic and Thiol Antioxidants. *Free Radic Res*, 27: 45–53, 1997.
- [271] A K Collins, G M Makrigiorgos und G K Svenson. Coumarin Chemical Dosimeter for Radiation Therapy. *Med Phys*, 21: 1741–1747, 1994.
- [272] S H Kennedy, Y Manevich und J E Biaglow. Benzoyl Peroxide Acts as Promoter of Radiation Induced Malignant Transformation *In Vivo*. *Biochem Biophys Res Commun*, 212: 118–125, 1995.
- [273] G M Makrigiorgos, J Baranowska-Kortylewicz, E Bump, S K Sahu, R M Berman und A I Kassis. A Method for Detection of Hydroxyl Radicals in the Vicinity of Biomolecules Using Radiation-Induced Fluorescence of Coumarin. *Int J Radiat Biol*, 63: 445–458, 1993.
- [274] J A R Mead, J N Smith und R T Williams. The Metabolism of Coumarin and of o-Coumaric Acid. *Biochem J*, 68: 67–74, 1958.
- [275] D G Crosby und R V Bertold. Fluorescence Spectra of Some Simple Coumarins. *Anal Chem*, 34: 349–357, 1962.
- [276] W R Sherman und E Robins. Fluorescence of Substituted 7-Hydroxy-Coumarins. *Anal Chem*, 40: 803–805, 1968.
- [277] M S Elovitz und U Von Gunten. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept. *Ozone Sci Eng*, 21: 239–260, 1999.
- [278] J Hoigné. Inter-Calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters. *Water Sci Technol*, 35: 1–8, 1997.
- [279] R Nießner. Chemische Sensoren: Prinzipien und Anwendungen. In A M Bahadir, K Danzer, W Engewald, W Fresenius, R Galensa, H Günzler, W Huber, M Linscheid, G Schwedt und G Tölg, Herausgeber, *Analytiker Taschenbuch*, Seiten 55–87. Springer Verlag, Berlin, 1988.

Literaturverzeichnis

- [280] D P Naughton, M Grootveld, D R Blake, H R Guestrin und R Narayanaswamy. An Optical Hydroxyl Radical Sensor. *Biosens Bioelectron*, 8: 325–329, 1993.
- [281] U Panne. *Zeitaufgelöste, faseroptisch geführte, multi-dimensionale Fluoreszenz als Sensorprinzip zum Nachweis wassergelöster Fluorophore*. Dissertation, Universität Dortmund, 1994.
- [282] K Cammann. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001.
- [283] R C Weast. In *Handbook of Chemistry and Physics*, Seite D–162. CRC Press, Boca Raton, 1986.
- [284] F Keppler, R Eiden, V Niedan, J Pracht und H F Schöler. Halocarbons Produced by Natural Oxidation Processes during Degradation of Organic Matter. *Nature*, 403: 298–301, 2000.
- [285] E Yamada, T Ozaki und M Kimura. Determination and Behaviour of Humic Substances as Precursors of Trihalomethane in Environmental Water. *Anal Sci*, 14: 327–332, 1998.
- [286] F Haber und J Weiss. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salt. *Proc R Soc London, Ser A*, 147: 332–351, 1934.
- [287] B Halliwell. Superoxide-Dependent Formation of Hydroxyl Radicals in the Presence of Iron Chelates. *FEBS Lett*, 92: 321–326, 1978.
- [288] S I Liochev. The Mechanism of ‘Fenton-Like’ Reactions and Their Importance for Biological Systems. A Biological View. *Metal Ions Biol Syst*, 36: 1–39, 1999.
- [289] J P Kehrer. The Haber-Weiss Reaction and Mechanisms of Toxicity. *Toxicology*, 149: 43–50, 2000.
- [290] M D Paciolla, G Davies und S A Jansen. Generation of Hydroxyl Radicals from Metal-Loaded Humic Acids. *Environ Sci Technol*, 33: 1814–1818, 1999.

- [291] D A Stoyanovsky, Z Melnikov und A I Cederbaum. ESR and HPLC Analysis of the Interaction of Hydroxyl Radical with DMSO: Rapid Reduction and Quantification of POBN and PBN Nitroxides. *Anal Chem*, 71: 715–721, 1999.
- [292] K Makino, T Hagiwara und A Mukarami. A Mini Review: Fundamental Aspects of Spin Trapping with DMSO. *Radiat Phys Chem*, 37: 657–665, 1991.
- [293] P Ulanski, E Bothe und C von Sonntag. Some Aspects of the Radiolysis of Poly(Methacrylic Acid) in Oxygen-Free Aqueous Solution. *Radiat Phys Chem*, 56: 467–474, 1999.
- [294] J P Aguer und C Richard. Transformation of Fenuron Induced by Photochemical Excitation of Humic Acids. *Pestic Sci*, 46: 151–155, 1996.
- [295] J P Aguer und C Richard. Influence of the Excitation Wavelength on the Photoinductive Properties of Humic Substances. *Chemosphere*, 38: 2293–2301, 1999.
- [296] M E Lindsey und M A Tarr. Quantitation of Hydroxyl Radical during Fenton Oxidation Following a Single Addition of Iron and Peroxide. *Chemosphere*, 41: 409–417, 2000.
- [297] A B Thomsen und F Laternus. The Influence of Different Soil Constituents on the Reaction Kinetics of Wet Oxidation of the Creosote Compound Quinoline. *J Hazard Mater*, 81: 193–203, 2001.
- [298] R Blondeau. Generation of Hydroxyl Analogous Radicals by *Anthrobacter* sp. *FEMS Microbiol Lett*, 41: 263–267, 1987.
- [299] H G Schlegl. *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [300] W Flaig, H Beutelspacher und E Rietz. *Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances*. Soil Components. Volume 1. Organic components. Springer Verlag, New York, 1975.

Literaturverzeichnis

- [301] W Ziechmann. *Humic Substances*. Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1994.
- [302] J D Mao, B Xing und K Schmidt-Rohr. New Structural Information on a Humic Acid from Two-Dimensional H-1-C-13 Correlation Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *Environ Sci Technol*, 35: 1928–1934, 2001.
- [303] C Rivero, N Senesi, J Paolini und V D’Orazio. Characteristics of Humic Acids of Some Venezuelan Soils. *Geoderma*, 81: 227–239, 1998.
- [304] P Schmitt-Kopplin, N Hertkorn, H-F Schulten und A Kettrup. Structural Changes in a Dissolved Soil Humic Acid during Photochemical Degradation Processes Under O₂ and N₂ Atmosphere. *Environ Sci Technol*, 32: 2531–2541, 1998.
- [305] S Hesse, G Kleiser und F H Frimmel. Characterization of Refractory Organic Substances (ROS) in Water Treatment. *Water Sci Technol*, 40: 1–7, 1999.
- [306] L K Dahle, E G Hill und R T Holman. The Thiobarbituric Acid Reaction and the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Esters. *Arch Biochem*, 98: 253–261, 1962.
- [307] B Halliwell und J M C Gutteridge. Formation of a Thiobarbituric-Acid-Reactive Substance from Deoxyribose in the Presence of Iron Salts. The Role of Superoxide and Hydroxyl Radicals. *FEBS Lett*, 128: 347–352, 1981.
- [308] J M C Gutteridge. Ferrous-Salt-Promoted Damage to Deoxyribose and Benzoate. The Increased Effectiveness of Hydroxyl-Radical Scavengers in the Presence of EDTA. *Biochem J*, 243: 709–714, 1987.
- [309] B Tadolini und L Cabrini. The Influence of pH on Hydroxyl Radical Scavenger Inhibition of Damage to Deoxyribose by the Fenton Reaction. *Mol Cell Biochem*, 94: 97–104, 1990.

- [310] D Gelvan, V Moreno, W Gassmann, J Hegenauer und P Saltman. Metal-Ion-Directed Site-Specificity of Hydroxyl Radical Detection. *Biochim Biophys Acta*, 1116: 183–191, 1992.
- [311] S Lecour, A Ben Baouali, V Maupoil, R Chahine, C Abadie, A Javouhey-Donzel, L Rochette und R Nadeau. Demonstration of the Production of Oxygen-Centered Free Radicals during Electrolysis Using ESR Spin-Trapping Techniques: Effects on Cardiac Function in the Isolated Rat Heart. *Free Radic Biol Med*, 24: 573–579, 1998.
- [312] I L Yurkova, H P Schuchmann und C von Sonntag. Production of OH Radicals in the Autoxidation of the Fe(II)-EDTA System. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 10: 2049–2052, 1999.
- [313] X F Yang und X Q Guo. Fe(II)-EDTA Chelate-Induced Aromatic Hydroxylation of Terephthalate as a New Method for the Evaluation of Hydroxyl Radical-Scavenging Ability. *Analyst*, 126: 928–932, 2001.
- [314] J M C Gutteridge. Hydroxyl Radical Formation from the Auto-Reduction of a Ferric Citrate Complex. *Free Radic Biol Med*, 11: 401–406, 1991.