

Untersuchungen zum Verhalten von  
insektizidhaltigen Wässern bei Prozessen der  
chemischen Naßoxidation

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

im Fachbereich 2 (Biologie / Chemie)  
der Universität Bremen

vorgelegt von  
Axel Bernecker

Bremen, August 1999

Tag des öffentlichen Kolloquiums : 24. September 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Thiemann
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Wöhrle

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Thiemann für die Überlassung des interessanten Themas sowie für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr. M. Engelmohr, Herrn Dr. F. Müller und Herrn Dipl.-Chem. J. Wohlers für die ständige Diskussionsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit. Ferner gilt mein Dank Frau U. Jarzak für die Abnahme vieler kleiner und großer organisatorischer Probleme.

Für die Übernahme der zweiten Gutachtertätigkeit gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle.

Diese Arbeit wurde finanziell durch die Europäische Union unterstützt. Gefördert wurde sie im Rahmen des Programms *DGXII – Training and Mobility of Researchers* sowie durch das *AVICENNE*-Projekt *AVI2-074*.

Für die Unterstützung während meines Aufenthaltes auf der Plataforma Solar de Almería danke ich für seine konstruktive Mitarbeit besonders Herrn Dipl.-Chem. M. Baune sowie der gesamten Belegschaft der Plataforma Solar de Almería, insbesondere der Abteilung Chimica Solar.

Bremen, im August 1999



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis .....	XV
1 Einleitung und Problemstellung.....	1
1.1 Einleitung .....	1
1.2 Erkenntnisstand und Verfahrensüberblick .....	2
1.2.1 Chemische Na $\beta$ oxidation .....	4
1.2.2 Photokatalyse.....	4
1.3 Pflanzen- und Gewässerschutz.....	5
1.4 Problem- und Aufgabenstellung.....	7
2 Theoretischer Teil .....	9
2.1 UV-Strahlung und Photoreaktionen .....	9
2.2 Strahlungsquellen .....	11
2.2.1 Quecksilberdampfdruckstrahler.....	11
2.2.2 Die Sonne als Strahlungsquelle .....	12
2.3 Photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid .....	13
2.3.1 Darstellung und Eigenschaften von Wasserstoffperoxid .....	13
2.3.2 Reaktionsmechanismus .....	15
2.3.3 Kinetische Betrachtung .....	17
2.4 Photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon.....	18
2.4.1 Darstellung und Eigenschaften von Ozon .....	18
2.4.2 Reaktionsmechanismus .....	20
2.4.3 Kinetische Betrachtung .....	23
2.5 Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator.....	24
2.5.1 Darstellung und Eigenschaften von Titandioxid .....	25
2.5.2 Grundlagen der Photokatalyse.....	25
2.5.2.1 Oberflächenverhalten von Metalloxiden .....	27
2.5.2.2 Reaktionsmechanismus .....	29
2.5.2.3 Kinetische Betrachtung .....	30
2.5.2.4 Adsorptionsverhalten des Photokatalysators .....	31
2.5.2.5 Kinetische Betrachtung der Adsorption .....	31
2.6 Auswahl der Modellsubstanzen: Eigenschaften, Verwendung, Umweltrelevanz.....	33
2.6.1 Pirimicarb .....	33
2.6.2 Imidacloprid.....	34

---

3	Analytische Methoden.....	37
3.1	Analyse der Insektizide mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie.....	37
3.1.1	Pirimicarb .....	37
3.1.2	Imidacloprid.....	38
3.2	Identifizierung von Abbauprodukten mittels Gaschromatographie- Massenspektrometer-Kopplung.....	39
3.2.1	Pirimicarb .....	40
3.2.2	Imidacloprid.....	41
3.3	Ozonkonzentration in der Flüssigphase .....	42
3.4	Biologische Testverfahren .....	42
3.4.1	Leuchtbakterien-Test .....	42
3.4.2	Daphnien-Test.....	43
3.5	Bestimmung von Summenparametern.....	43
3.5.1	Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB <sub>5</sub> ) .....	43
3.5.2	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB).....	44
4	Photooxidation mit Wasserstoffperoxid.....	45
4.1	Einleitung .....	45
4.2	Experimentelles .....	47
4.2.1	Bestrahlungsapparatur.....	47
4.2.2	Versuchsdurchführung .....	48
4.2.3	Kinetik.....	49
4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	49
4.3.1	Temperaturabhängigkeit.....	50
4.3.2	Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz .....	52
4.3.3	Abhängigkeit vom pH-Wert.....	55
4.3.4	Abhängigkeit von der Anfangskonzentration.....	57
5	Photooxidation mit Ozon.....	59
5.1	Einleitung .....	59
5.2	Experimentelles .....	60
5.2.1	Bestrahlungsapparatur.....	60
5.2.2	Versuchsdurchführung .....	60
5.2.3	Kinetik.....	61
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	61
5.3.1	Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz .....	62
5.3.2	Abhängigkeit vom pH-Wert.....	65
5.3.3	Abhängigkeit von der Anfangskonzentration.....	66

---

6	Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator.....	69
6.1	Einleitung.....	69
6.2	Experimentelles.....	71
6.2.1	Solarversuche auf der Plataforma Solar de Almería.....	71
6.2.1.1	Versuchsaufbau.....	71
6.2.1.2	Versuchsdurchführung.....	72
6.2.1.3	Kinetik.....	73
6.2.2	Ergänzende Laborversuche.....	74
6.2.2.1	Bestrahlungsversuche.....	74
6.2.2.2	Adsorptionsversuche.....	74
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	75
6.3.1	Abhängigkeit der Solarversuche von der Katalysatorkonzentration.....	75
6.3.2	Abhängigkeit der Solarversuche vom pH-Wert.....	78
6.3.3	Ergänzende Laborversuche mit „künstlichem Sonnenlicht“.....	80
6.3.4	Dunkel-Adsorptionmessungen.....	83
7	Toxizitäten und biochemische Abbaubarkeit.....	89
7.1	Toxizitätstests.....	89
7.1.1	Leuchtbakterien-Test.....	90
7.1.2	Daphnien-Test.....	90
7.2	Biochemische Abbaubarkeit.....	91
7.2.1	Pirimicarb.....	93
7.2.2	Imidacloprid.....	94
8	Intermediär gebildete Abbauprodukte.....	97
8.1	Pirimicarb.....	97
8.2	Imidacloprid.....	103
9	Zusammenfassung.....	109
10	Schlußfolgerungen und Ausblick.....	113
11	Anhang.....	115
12	Literaturverzeichnis.....	137
13	Autorenindex.....	155





**Abbildungsverzeichnis**

<b>Abb. 1.-1</b>	Behandlungsverfahren der Naßoxidation.....	3
<b>Abb. 2.-1</b>	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm.....	11
<b>Abb. 2.-2</b>	Absorptionsspektrum von Wasserstoffperoxid .....	14
<b>Abb. 2.-3</b>	Reaktionsmechanismus der photolytisch induzierten Oxidation .....	16
<b>Abb. 2.-4</b>	Absorptionsspektrum von Ozon .....	19
<b>Abb. 2.-5</b>	Reaktionsmechanismus von Ozon mit Abwasserinhaltsstoffen.....	20
<b>Abb. 2.-6</b>	Reaktionsschema für die photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon und UV-Licht .....	24
<b>Abb. 2.-7</b>	Energetische Lage der Bandkanten an der Halbleiteroberfläche im wässrigen Elektrolyt bei pH=0 .....	26
<b>Abb. 2.-8</b>	Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Titandioxid Halbleiterteilchen.....	27
<b>Abb. 2.-9</b>	Oberflächenverhalten des Titandioxid-Kristalls.....	28
<b>Abb. 4.-1</b>	UV-Tauchlampenreaktor und Quecksilberniederdruck- strahler TNN 15/32.....	47
<b>Abb. 4.-2</b>	Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit bei a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	50
<b>Abb. 4.-3</b>	Abbau von Pirimicarb und Imidacloprid - Variation der Reaktionstemperatur, Auftragung nach der Arrhenius-Gleichung .....	51
<b>Abb. 4.-4</b>	Abbau in Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	53
<b>Abb. 4.-5</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	54
<b>Abb. 4.-6</b>	Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaugeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	56
<b>Abb. 4.-7</b>	Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid.....	58
<b>Abb. 5.-1</b>	Schematischer Aufbau der UV/Ozon-Bestrahlungsapparatur.....	60
<b>Abb. 5.-2</b>	Abbau in Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz (O <sub>3</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	62/63
<b>Abb. 5.-3</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (O <sub>3</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	63/64
<b>Abb. 5.-4</b>	Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaugeschwindigkeit der Ozonbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	65/66
<b>Abb. 5.-5</b>	Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit der Ozonbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid.....	67

<b>Abb. 6.-1</b>	Schematische Darstellung eines CPC-Moduls .....	72
<b>Abb. 6.-2</b>	Darstellung des CPC-Kollektorfeldes .....	72
<b>Abb. 6.-3</b>	Abbau in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration (TiO <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	76
<b>Abb. 6.-4</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Katalysatorkonzentration (TiO <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	77
<b>Abb. 6.-5</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert (Laborversuche ohne Zusatz von TiO <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	80/81
<b>Abb. 6.-6</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert (Laborversuche mit Zusatz von TiO <sub>2</sub> ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	82
<b>Abb. 6.-7</b>	Adsorptionsisothermen mit 20 g·dm <sup>-3</sup> Titandioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert. Henry-Isothermen für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid ....	84/85
<b>Abb. 6.-8</b>	Adsorptionsisothermen mit 20 g·dm <sup>-3</sup> Titandioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert. Freundlich-Isothermen für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	86
<b>Abb. 7.-1</b>	Verlauf der BSB <sub>5</sub> und CSB-Werte für Pirimicarb .....	93
<b>Abb. 7.-2</b>	Verlauf der BSB <sub>5</sub> und CSB-Werte für Imidacloprid .....	94/95
<b>Abb. 8.-1</b>	HPLC-Chromatogramm von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten.....	97
<b>Abb. 8.-2</b>	Mögliche Abbauprodukte von Pirimicarb.....	98
<b>Abb. 8.-3</b>	GC-MS-Spektrum von 2-Formylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl- dimethylcarbammat (ABP I) .....	99
<b>Abb. 8.-4</b>	GC-MS-Spektrum von 2-Methylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl- dimethylcarbammat (ABP II).....	100
<b>Abb. 8.-5</b>	GC-MS-Spektrum von 2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-4-yl-acetat (ABP IV - Derivatisiert) .....	100
<b>Abb. 8.-6</b>	GC-MS-Spektrum von 2-Methylamino-5,6-dimethyl-4-yl-acetat (ABP V - Derivatisiert).....	101
<b>Abb. 8.-7</b>	UV-Spektren der Abbauprodukte von Pirimicarb .....	102/103
<b>Abb. 8.-8</b>	HPLC-Chromatogramm von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten.....	104
<b>Abb. 8.-9</b>	Mögliche Abbauprodukte von Imidacloprid .....	104
<b>Abb. 8.-10</b>	GC-MS-Spektrum von 1-(6-chloronicotiny)imidazolidon (ABP II).....	105
<b>Abb. 8.-11</b>	UV-Spektren der Abbauprodukte von Imidacloprid .....	106/107
<b>Abb. 8.-12</b>	UV-Spektrenvergleich Imidacloprid / PAP 5.....	107

**Tabellenverzeichnis**

<b>Tab. 2.-1</b>	Energie des UV-Lichtes .....	10
<b>Tab. 2.-2</b>	Oxidationspotentiale verschiedener Oxidationsmittel gemessen gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode.....	15
<b>Tab. 2.-3</b>	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Pirimicarb .....	34
<b>Tab. 2.-4</b>	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Imidacloprid .....	35
<b>Tab. 2.-5</b>	Selektive Toxizität von Imidacloprid im Vergleich zu anderen blattlausspezifischen Insektiziden .....	36
<b>Tab. 3.-1</b>	HPLC-Bedingungen für Pirimicarb .....	37
<b>Tab. 3.-2</b>	HPLC-Bedingungen für Imidacloprid .....	39
<b>Tab. 3.-3</b>	GC-MS-Bedingungen für Pirimicarb.....	40
<b>Tab. 3.-4</b>	GC-MS-Bedingungen für Imidacloprid .....	41
<b>Tab. 4.-1</b>	Anwendungen der UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Behandlung .....	46
<b>Tab. 4.-2</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauprobe mit variierender Wasserstoffperoxidkonzentration .....	52
<b>Tab. 5.-1</b>	Anwendungen der UV/Ozon-Behandlung .....	59
<b>Tab. 5.-2</b>	Erzeugte Menge an Ozon in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke .....	61
<b>Tab. 5.-3</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauprobe mit variierender Ozonkonzentration .....	62
<b>Tab. 6.-1</b>	Anwendungen der Photokatalyse .....	69
<b>Tab. 6.-2</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauprobe mit variierender Titandioxidkonzentration.....	76
<b>Tab. 6.-3</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Laborversuche ohne Titandioxid .....	80
<b>Tab. 6.-4</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Laborversuche mit Titandioxid .....	82
<b>Tab. 6.-5</b>	Absolute Adsorption von Pirimicarb an Titandioxid.....	83
<b>Tab. 6.-6</b>	Absolute Adsorption von Imidacloprid an Titandioxid .....	84
<b>Tab. 6.-7</b>	Adsorption von Pirimicarb und Imidacloprid an Titandioxid Korrelationskoeffizienten ( $r^2$ ) der Henry- und Freundlich-Isothermen .....	85
<b>Tab. 7.-1</b>	Probenauswahl für den Leuchtbakterien- und Daphnien-Test.....	89
<b>Tab. 7.-2</b>	Angabe der G <sub>D</sub> -Werte für den Daphnien-Test .....	90
<b>Tab. 7.-3</b>	Bewertung der biochemischen Abbaubarkeit.....	92
<b>Tab. 7.-4</b>	Quotient von BSB <sub>5</sub> und CSB zur Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit von Pirimicarb .....	94
<b>Tab. 7.-5</b>	Quotient von BSB <sub>5</sub> und CSB zur Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit von Imidacloprid.....	95

<b>Tab. 8.-1</b>	HPLC-Retentionszeiten von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten .....	102
<b>Tab. 8.-2</b>	HPLC-Retentionszeiten von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten.....	106

## Abkürzungsverzeichnis

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Größen und Einheiten basieren auf dem SI-Einheiten-System [AYLWARD 1981].

Darüber hinaus wurden folgende Abkürzungen verwendet :

Symbol	Bedeutung	Einheit / Wert
A	photochemisch aktiver Stoff	-
$A_{\text{ads.}}$	adsorbierter Stoff	-
Äq.	Äquivalent / Äquivalente	-
AU	Absorptionseinheiten (HPLC)	-
BSB <sub>5</sub>	Biologischer Sauerstoffbedarf (in fünf Tagen)	mg·dm <sup>-3</sup>
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
$c_{\text{A, gl.}}$	Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats	mg·dm <sup>-3</sup>
$c_x / c_{x0}$	Konzentration von x zum Zeitpunkt t bzw. t=0	mg·dm <sup>-3</sup>
CPC	Compound Parabolic Reaktor	-
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg·dm <sup>-3</sup>
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan (Insektizid)	-
DIN	Deutsche Industrie Norm	-
DNS	Desoxyribonukleinsäure	-
E	Energie	J bzw. eV
$E_A$	Aktivierungsenergie	J·mol <sup>-1</sup>
$E_B$	Bandlücke	V
$E^0 / E^{14}$	Standartoxidationspotential gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode bei pH=0 bzw. pH=14	V
$E_B^0$	Bandlücke bei pH=0	V
$E_{\text{LB}}^0 / E_{\text{LB}}^{14}$	energetische Leitungsbandkante bei pH=0 bzw. pH=14	V
$E_{\text{VB}}^0 / E_{\text{VB}}^{14}$	energetische Valenzbandkante bei pH=0 bzw. pH=14	V
$E_{\text{VB}}^+$	Oxidationspotential der sog. Löcher	V
$e_{\text{LB}}^-$	Elektron im Leitungsband	-
$E_{\text{LB}}^-$	Reduktionspotential der Leitungsbandelektronen	V
$\epsilon_\lambda$	molarer Extinktionskoeffizient	mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>
$E_{p\lambda}$	molare Einstrahlung	mol(hv)·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup>
eV	Elektronenvolt	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
$\Delta E^{\text{pH}}$	pH-Abhängige Potentialänderung	V
$\Phi$	Strahlungsleistung	W
$\Phi_i$	partielle photochemische Quantenausbeute	-
F	Faradaykonstante	$9,6485 \cdot 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
GC	Gaschromatograph / Gaschromatographie	-
h	Planksche Konstante	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$h_{\text{VB}}^+$	Fehlstelle im Valenzband	-

Symbol	Bedeutung	Einheit / Wert
Hg-Hd	Quecksilber-Hochdruck (Strahler)	-
Hg-Nd	Quecksilber-Niederdruck (Strahler)	-
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatograph / Hochdruckflüssigkeitschromatographie	-
$I_{abs, i}$	absorbierte Lichtmenge	-
$I_0$	molarer Quantenfluß	Einstein $\cdot$ s <sup>-1</sup>
$k_A$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (1. Ordnung)	s <sup>-1</sup>
$k_q$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (in Anlehnung an eine Kinetik 1. Ordnung)	dm <sup>3</sup> ·W <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$K_{F1}$	Freundlich-Konstante 1	-
$K_{F2}$	Freundlich-Konstante 2	-
$K_H$	Henry-Konstante	-
$\lambda$	Wellenlänge	m
LB	Leitungsband	-
ln	natürlicher Logarithmus	-
log	Logarithmus allgemein	-
MESZ	Mitteleuropäische Sommerzeit	-
MS	Massenspektrometer / Massenspektrometrie	-
n	Anzahl von Ladungen	-
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode	-
n(x <sub>ads.</sub> )	adsorbierte Stoffmenge von x	mg·dm <sup>-3</sup>
$\theta_x$	Bedeckungsgrad des Photokatalysators mit Substanz x	-
$\rho$	Dichte	kg·dm <sup>-3</sup>
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	-
pH <sub>zpc</sub>	Isoelektrischerpunkt ( <i>zero point of charge</i> )	-
pKs	Säurekonstante	-
PSA	Plataforma Solar de Almería	-
$Q_g$	Gesamtstrahlungsfluß	W·s·dm <sup>-3</sup>
R	allgemeine Gaskonstante	8,314 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
RF	Reflektivität	in %
$r^2$	Korrelationskoeffizient	-
StAbwn	Standardabweichung	in %
t	Zeitpunkt t	-
t <sub>1/2</sub>	Halbwertszeit (nach 1. Ordnung)	s
T	Temperatur	K bzw. °C
TR	UV-Durchlässigkeit	in %
UV	Ultraviolett	-
$\nu$	Frequenz	s <sup>-1</sup>
VB	Valenzband	-
v/v	Volumenprozent zu Volumenprozent	-

## **1 Einleitung und Problemstellung**

### **1.1 Einleitung**

Die uns umgebende Industriegesellschaft hat aufgrund steigender Produktivität und Leistungsfähigkeit der wachstumsorientierten Wirtschaftssysteme zunehmend mit Problemen des Energiehaushaltes und der Belastung der Umwelt durch Schadstoffe zu kämpfen. Durch den sogenannten produktintegrierten Umweltschutz wird in modernen Produktionsprozessen durch konsequente Abfall- und Abwasservermeidung zunehmend auf eine Verringerung der Belastung der Umwelt geachtet. Die Reinigung verschmutzter Grund- und Abwässer bleibt aber dennoch ein ernstzunehmendes Problem, welches sich unserer Gesellschaft in zunehmendem Maße stellt.

Auch ist die Belastung von Boden und Trinkwasser durch Altlasten zum Teil so hoch, daß eine akute Bedrohung für die Gesundheit von Mensch und Tier gegeben ist.

Neben anfallenden Prozessabwässern sind mit dem technologischen Fortschritt und dem wirtschaftlichen Wachstum auch vermehrt synthetische Chemikalien in die Umwelt eingebracht worden, die in der Biosphäre natürlicherweise nicht vorkommen. Darunter kommt unter anderen den organischen Schädlingsbekämpfungsmitteln eine große wirtschaftliche und gesundheitspolitische Bedeutung zu.

Pflanzenschutzmittel sollen in der Natur, nachdem sie ihre Wirkung entfaltet haben, im wesentlichen auf mikrobiologischem, chemischem oder photochemischem Weg auf der Pflanze oder im Boden abgebaut werden. Es ist jedoch bekannt, daß Pflanzenschutzmittel beim Ausbringen durch Abdrift in die Luft gelangen und mit Niederschlägen wieder ausgewaschen werden, daß teilweise gebundene Pflanzenschutzmittel-Rückstände auf der Pflanze verbleiben und daß die Wirkstoffe und ihre Abbauprodukte so in Grund- und Oberflächenwasser gelangen können. Auch fallen bei der Reinigung von Spritzgeräten pflanzenschutzmittelhaltige Spülwässer an. Die Belastung von Grund- Oberflächen- und Abwässern mit Pflanzenschutzmitteln, insbesondere chlorierter Verbindungen, stellt ein Problem dar, da sich diese mit einer herkömmlichen biologischen Wasser-Reinigungsstufe nur sehr bedingt abbauen lassen. Analysen von Grund-, Oberflächen- und Trinkwasserproben auf Rückstände von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln ergeben so immer wieder Überschreitungen der seit 1.10.1989 in der Trinkwasserverordnung [TRINKWV 1990] festgeschriebenen Grenzwerte [MULL 1995; UBA 1993 und 1992].

Nur sehr vereinzelt können diese eigentlich wasserfremden Stoffe ökonomisch sinnvoll aus einem Produktionsabwasser bzw. einem Rohwasser zur Trinkwassergewinnung zurückgewonnen und gegebenenfalls verwendet werden. Der Großteil der Abwasserbehandlungsmöglichkeiten beschränkt sich demnach auf eine Entfernung von Abwasserinhaltsstoffen.

Die Einhaltung von geforderten Grenzwerten ist dabei oftmals nicht in einem einzigen Behandlungsschritt zu erreichen, so daß meistens mehrstufige Reinigungsverfahren zur

Anwendung gelangen. Stand der Technik ist hierbei in der Regel zunächst die Entfernung von biologisch abbaubaren Substanzen mit Hilfe von Belebtschlammverfahren. Für die weitere Behandlung sind chemisch-physikalische Verfahren wie die

- Fällung / Flockung
- Ultrafiltration / Umkehrosmose
- Adsorption an Aktivkohle
- Eindampfung / Verbrennung und
- chemische Oxidation

in der Anwendung, die zur Einhaltung von Grenzwerten zum Teil kombiniert eingesetzt werden müssen [WEICHHREBE 1994, S. 11 f].

Von den oben genannten Verfahren gewinnen die chemisch-oxidativen Verfahren zunehmend an Bedeutung, da sie zu einem vollständigen Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe führen können.

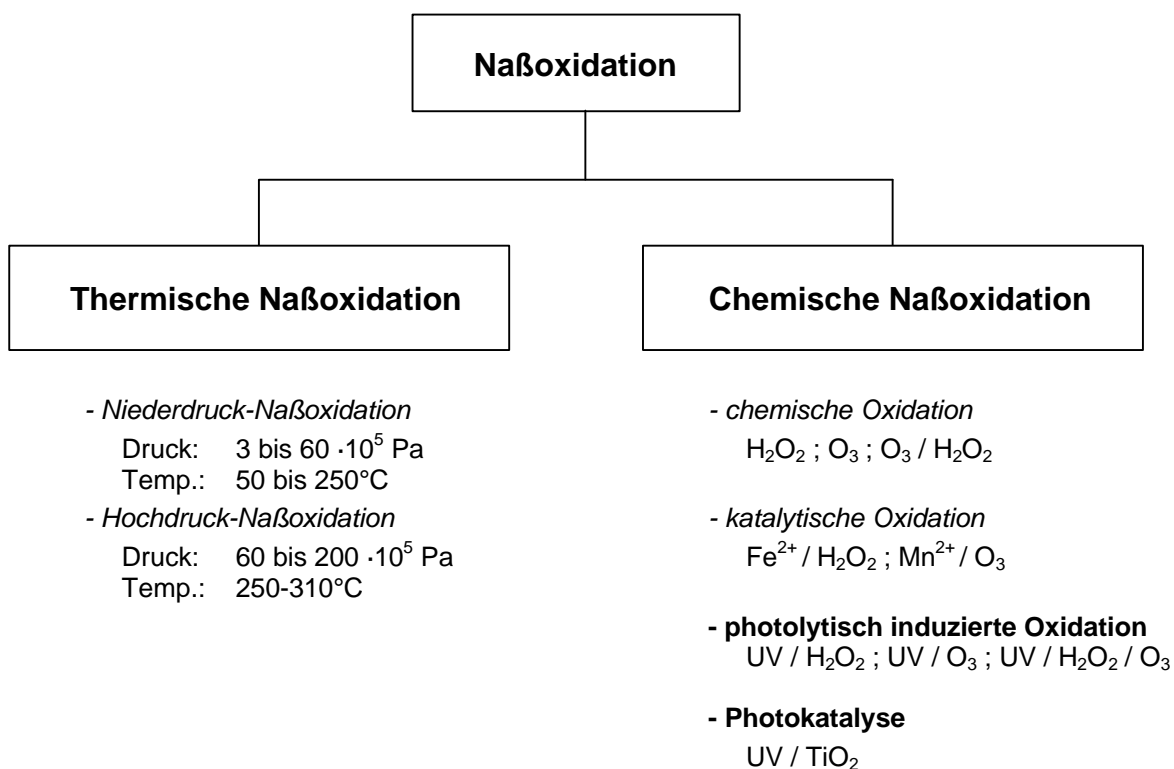
Im Gegensatz zur Adsorption an Aktivkohle oder der Eindampfung fallen so weder kontaminierte Schlämme noch Konzentrate an, die ihrerseits einer weiteren Behandlung bzw. Endlagerung zugeführt werden müssen.

## **1.2 Erkenntnisstand und Verfahrensüberblick**

Zur Reinigung von Abwässern wird die Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation von Schadstoffen immer mehr berücksichtigt. Eine vollständige Umsetzung von organischen Abwasserinhaltsstoffen zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsäuren kann dabei mit Hilfe der chemischen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation erfolgen. Insbesondere bei der Behandlung industrieller Abwasserteilströme mit refraktären und/oder toxischen Inhaltsstoffen reichen konventionelle Oxidationsverfahren oftmals nicht aus, die Schadstoffe vollständig zu eliminieren bzw. in biologisch abbaubare Verbindungen umzuwandeln. Hier bieten sich die Anwendungen der chemischen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation an, bei denen oftmals reaktive OH-Radikale an den Oxidationsprozessen beteiligt sind [LEGRINI 1993].

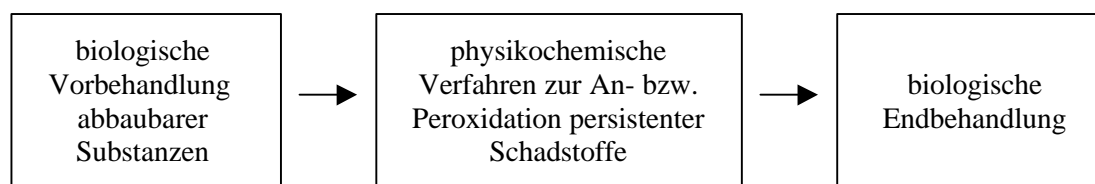
Verfahrenstechnisch unterscheidet man zwischen der thermischen und der chemischen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation. Die einzelnen Behandlungsverfahren der Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation sind in Abbildung 1.-1 zusammengestellt.





**Abb. 1.-1** Behandlungsverfahren der Naßoxidation [BACHMANN 1996, S. 3 f]

Wegen des teilweise erheblichen Energieaufwandes dieser Verfahren sollten sie sinnvollerweise nur als ein Teilschritt einer Behandlungskette eingesetzt werden. Der Ablauf einer Abwasserbehandlung könnte demnach wie in dem folgenden Schema gestaltet werden:



Im folgenden stehen die Behandlungsverfahren der chemischen Naßoxidation im Mittelpunkt, wobei ein kurzer Überblick der einzelnen Verfahren gegeben werden soll [WABNER 1997]. Theoretische Grundlagen werden hierbei nicht einbezogen. Für die schwerpunktmäßig in dieser Arbeit genutzten Verfahren der *photolytisch induzierten Oxidation* und der *Photokatalyse* werden die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 ausführlich diskutiert.

### 1.2.1 Chemische Naßoxidation

Unter dem Begriff der chemischen Naßoxidation werden im allgemeinen die folgenden Oxidationsprozesse zusammengefaßt :

#### - chemische Oxidation

Die technisch einfachsten Verfahren der chemischen Naßoxidation stellen die direkten Oxidationen von Abwasserinhaltsstoffen mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Ozon ( $\text{O}_3$ ) dar. Bereits seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts wird die chemische Oxidation mit Chlor und Ozon zu Zwecken der Desinfektion von Trinkwasser eingesetzt [CAMEL 1998; BLANKENFELDT 1993]. Besonders Ozon wirkt hierbei sehr selektiv und erweist sich daher in der alleinigen Anwendung nur für spezielle Abwässer als starkes Oxidationsmittel [HOIGNÉ 1983].

#### - katalytische Oxidation

Durch Zusatz von aktivierenden Metallsalzen werden aus Wasserstoffperoxid OH-Radikale erzeugt, so daß sich weitere Anwendungsmöglichkeiten, auch zur Umwandlung von Stoffen ergeben, die einer Oxidation durch Wasserstoffperoxid alleine nicht zugänglich sind. Schon im Jahre 1894 wurden von *Fenton* Eisen-(II)-Salze in Kombination mit Wasserstoffperoxid eingesetzt (sog. *Fenton's Reagenz*) [RÖMPP 1995; SCHWARZER 1988; GILBERT 1984].

Bei der Umsetzung gebildetes Fe-(III) wird durch weitere Reaktion mit Wasserstoffperoxid wieder zu Fe-(II) reduziert. Durch zusätzliche Bestrahlung mit Licht im Spektralbereich von 360 bis 450 nm werden Fe-(III)-hydroxid-komplexe auch auf photochemischem Weg wieder reduziert, so daß relativ große  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen erreicht werden können, die eine schnelle Zersetzung des Wasserstoffperoxids gewährleisten [BRAUN 1991].

#### - photolytisch induzierte Oxidation

Die Kombination von Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid und Ozon mit UV-Licht kann zur vollständigen Entfernung von Abwasserinhaltsstoffen führen. Dabei werden aus Wasserstoffperoxid und/oder Ozon durch UV-Bestrahlung OH-Radikale erzeugt (siehe Kap. 2.3 und 2.4) [LEGRINI 1993; KÖPPKE 1991a; GILBERT 1984].

### 1.2.2 Photokatalyse

Eine relativ neue Technologie zur Behandlung von Abwässern ist die Photokatalyse mit Hilfe von Halbleiterteilchen, wie z.B. Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Durch Absorption von Lichtquanten werden im Halbleiterpartikel Ladungsträger, sog. Elektron/Lochpaare erzeugt. Die Löcher, die sich durch ein hohes Oxidationspotential auszeichnen, können durch Redox-Reaktionen an der Katalysatoroberfläche zum Abbau adsorbierter organischer Abwasserinhaltsstoffe führen. Zudem entstehen an der Katalysatoroberfläche in der wäßrigen Lösung OH-Radikale, die ihrerseits zum weiteren Abbau von Schadstoffen beitragen können. Titandioxid benötigt

zur Anregung Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda \leq 380$  nm, so daß neben künstlicher UV-Bestrahlung auch die Nutzung von Sonnenlicht möglich ist (siehe Kap. 2.5) [BAHNEMANN 1999; MALATO 1997a; CAREY 1976].

In den USA, Australien, Südamerika und Nordafrika sind bereits technische Anlagen zur Behandlung von Abwässern mittels Photokatalyse erprobt worden [DILLERT 1998; CRITTENDEN 1996]. Bezüglich der Ausnutzung von Sonnenlicht zur Photokatalyse werden in Europa Solarversuche an den technischen Anlagen der Plataforma Solar de Almería (PSA), in Südspanien durchgeführt. Hierbei werden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen untersucht, zum einen das Arbeiten mit Katalysator-Suspensionen, zum anderen das Arbeiten mit fixiertem Katalysator [RAY 1998; BAHNEMANN 1992; BLANCO 1991].

Für Versuche mit suspendiertem Katalysator stehen auf der Plataforma Solar de Almería zwei unterschiedliche Suspensions-Reaktoren zur Verfügung. Bei dem installierten Parabolrinnenreaktor des Typs „HELIOMAN“ handelt es sich um das Sonnenlicht konzentrierende Parabolspiegelmodule, die der Sonnenbahn zweiachsig nachgeführt werden. Das Sonnenlicht wird dabei auf ein in der Brennpunktlinie befindliches Borosilikatglasrohr fokussiert, durch welches die Abwasser-Titandioxid-Suspension fließt. Als weiterer Reaktor ist ein, das Sonnenlicht nur schwach konzentrierender, sog. Compound Parabolic Reaktor (CPC-Reaktor) auf der PSA verfügbar [MINERO 1993; BLANCO 1991].

Ein weiterer Ansatz im Photoreaktordesign wird von der Arbeitsgruppe um *Bahnemann* verfolgt. Hier wird versucht, einen wesentlichen Schwachpunkt der auf der PSA installierten Reaktoren, das Arbeiten mit nur schwer aufzuarbeitenden Titandioxid-Suspensionen, zu beseitigen. Dies soll mit einem sog. Dünnfilm-Festbettreaktor erreicht werden. Kernstück des Dünnfilm-Festbettreaktors bildet eine horizontal geneigte Trägerplatte, die nach einem neu-entwickelten Verfahren mit Titandioxid als Photokatalysator beschichtet wird. Diese mikroporöse Photokatalysatorschicht läßt sich von wäßrigen Lösungen hervorragend benetzen, so daß im Filmreaktor ein dünner, gleichmäßiger Rieselfilm gebildet wird.

Vergleichende Versuche des Dünnfilm-Festbettreaktors mit den Reaktoren der PSA haben ergeben, daß die Effektivität des Festbettreaktors beim Abbau der Modellsubstanz Dichloressigsäure als der Suspension überlegen einzustufen ist [BAHNEMANN 1999; 1994; 1993 und 1992; WENZEL 1999].

### 1.3 Pflanzen- und Gewässerschutz

In der Bundesrepublik Deutschland stellt das Grundwasser mit einem Anteil von 75% die bedeutendste Quelle für die Trinkwassergewinnung dar [BACKHAUS 1998]. Die zunehmende Gefährdung dieser Trinkwasserressource durch in die Umwelt eingebrachte Chemikalien ist in den letzten Jahren verstärkt in das Bewußtsein der Öffentlichkeit gelangt.

Allein durch die Landwirtschaft kann Grundwasser starken Belastungen ausgesetzt werden. Neben Nitrat aus übermäßiger bzw. zum falschen Zeitpunkt erfolgter Düngung gelangen auch nicht unerhebliche Mengen an Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukte ins Grundwasser. Einige unter ihnen sind sehr beständig und auch noch Jahre nach erteilten Anwendungsverböten in Boden und Wasser Nachweisbar (z.B. DDT, Atrazin) [MfLFN 1998; BBA 1990].

Auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln untersuchte Proben von Grund-, Oberflächen und Trinkwasser ergeben immer wieder Überschreitungen der in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte. Diese Grenzwerte betragen  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  je Einzelsubstanz und  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  für die Summe aller Pflanzenschutzmittel [UBA 1993 und 1992; TRINKWV 1990]. Im Sinne eines umfassenden Gewässerschutzes ist es demnach unbedingt erforderlich, den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Umwelt möglichst zu vermeiden bzw. weitestgehend zu reduzieren.

Im Zusammenhang mit der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft sind hauptsächlich die folgenden Eintragspfade in Oberflächen- und Grundwasser von Bedeutung [SCHLICHTIG 1996, S. 1 ff]:

- der direkte Oberflächenabfluß von behandelten Flächen
- der sog. Abdrift beim Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln
- die Abflüsse pflanzenschutzmittelhaltiger Niederschläge sowie durch Niederschläge ausgewaschene Pflanzenschutzmittel-Depositionen von befestigten Flächen
- die unsachgemäße Entsorgung von Spritzbrühresten und Spülwässern aus der Behälter- und Spritzgerätereinigung.

Von den genannten Pflanzenschutzmittel-Eintragsquellen der Landwirtschaft sind insbesondere diejenigen schwierig zu entsorgen, die in wäßriger Form als Spritzbrühreste und Spülwasser aus der Reinigung der Spritzgeräte und Verpackungen anfallen. Die hierbei anfallenden Wässer enthalten nicht selten Gemische von Pflanzenschutzmittelresten mit Konzentrationen im  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ -Bereich. In diesem Zusammenhang berichten *Hoof* und *Schlett* von Waschwässern aus der Spritzgerätereinigung die im Durchschnitt mit  $12,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff belastet sind, als Maximalwert ergab sich aus diesen Untersuchungen ein Wirkstoffgehalt von  $85,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  [HOOF 1995].

Bei einer unsachgemäßen Entsorgung dieser hochbelasteten Spülwässer muß damit gerechnet werden, daß die Restmenge auf Brachland ausgebracht oder direkt dem Abwasser beigegeben wird, was neben einer Kontamination von Böden, Grund- und Oberflächenwasser auch zu einer Gefährdung der biologischen Reinigungsfunktion von Kläranlagen führen kann [HERRMANN 1992].

Die oben gezeigten Konzentrationsangaben machen deutlich, daß eine Aufarbeitung dieser zum Teil hochbelasteten Reinigungswässer unumgänglich ist.

#### 1.4 Problem- und Aufgabenstellung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung von insektizidhaltigen Modellwässern bei verschiedenen Prozessen der chemischen Na<sub>2</sub>Oxidation. Hierzu ausgewählt wurden die photolytisch induzierten Oxidationen mit Wasserstoffperoxid bzw. Ozon und UV-Licht sowie die Photokatalyse mit UV-Licht und Titandioxid als Photokatalysator.

Um die Möglichkeiten zur Reinigung von pflanzenschutzmittelbelasteten Wässern zu untersuchen, wurden von mir die in Kapitel 2.6 vorgestellten Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid als zwei typische Vertreter von im großen Maßstab eingesetzten Insektiziden in ihrem Verhalten bei der chemischen Na<sub>2</sub>Oxidation näher betrachtet. Es sollten die für das Abbauverhalten günstigsten Reaktionsbedingungen bestimmt werden. Hierzu wurden die Prozeßparameter

- Reaktionstemperatur
- Oxidationsmittel- bzw. Katalysator-Zusatz
- pH-Wert der zu behandelnden Lösung
- Anfangskonzentration der eingesetzten Insektizide

systematisch variiert.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob und wie weit durch die oxidative Behandlung chemische Veränderungen der eingesetzten Insektizide erzielt werden können, welche Art von Abbauprodukten entstehen und welche Gesetzmäßigkeit der Kinetik dem Abbau zugrunde liegt.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Einschätzung von Toxizitäten der unterschiedlichen Wässer vor und nach der oxidativen Behandlung anhand von biologischen Kurzzeit-Tests (Leuchtbakterien- und Daphnien-Test) bilden.

Ferner sollte untersucht werden, inwieweit eine Kombination der chemischen Na<sub>2</sub>Oxidation mit einer biologischen Nachbehandlung sinnvoll erscheint. Hierzu sollte über die Bestimmung der Summenparameter Biologischer- und Chemischer Sauerstoffbedarf eine eventuelle Änderung der biochemischen Abbaubarkeit bewertet werden.



## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 UV-Strahlung und Photoreaktionen

Photochemische Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß die für eine Umsetzung chemischer Verbindungen erforderliche Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern in Form von sichtbarem bzw. ultraviolettem Licht zugeführt wird. Dabei hat die Wellenlänge  $\lambda$  und die daraus resultierende Energie des zugeführten Lichtes einen wesentlichen Einfluß.

Das für das menschliche Auge nicht sichtbare ultraviolette Licht wird nach seiner unterschiedlichen chemischen und biologischen Wirkung in drei Wellenlängenbereiche unterteilt, den sog. UV-A-Anteil (400 – 320 nm), den UV-B-Anteil (320 – 280 nm) und den UV-C-Anteil (Wellenlängen unter 280 nm) [KIEFER 1976, S. 2 ff].

Die physikalischen Eigenschaften der UV-Strahlung lassen sich – wie allgemein bei elektromagnetischen Strahlen – sowohl als Wellenfunktion wie auch als Energieteilchen (Photonen) darstellen. Dementsprechend behalten die grundlegenden optischen Gesetzmäßigkeiten wie beispielsweise Reflexion, Streuung und Transmission auch für die UV-Strahlung ihre Gültigkeit [SKOOG 1996, S. 62 ff; HESSE 1987, S. 1 ff].

Charakterisiert wird elektromagnetische Strahlung im allgemeinen durch die Wellenlänge  $\lambda$  bzw. durch die Frequenz  $\nu$ :

$$\nu \cdot \lambda = c_0 \quad (2.-1)$$

$\nu$  = Frequenz der Strahlung in  $s^{-1}$

$\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung in m (Angabe meistens in nm)

$c_0$  = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Nach *Planck* strahlen Körper Energie nicht kontinuierlich sondern in diskreten Energiepaketen aus. Jedes dieser Pakete stellt ein sog. Energiequant dar und wird durch die Plancksche Formel wie folgt beschrieben:

$$E = h \cdot \nu \quad (2.-2)$$

$E$  = Energie des Lichtquants in J

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

Mit Beziehung 2.-1 und 2.-2 läßt sich so die zu jeder Wellenlänge entsprechende Energie berechnen.

In Tabelle 2.-1 sind die Energien für verschiedene UV-Wellenlängen dargestellt.

**Tab. 2.-1** Energie des UV-Lichtes

Wellenlänge in nm	Energie der Photonen	
	in eV	in kJ · mol <sup>-1</sup>
100	12,4	1196
200	6,19	598
254	4,88	471
280	4,43	427
315	3,94	380
365	3,4	328
380	3,26	315

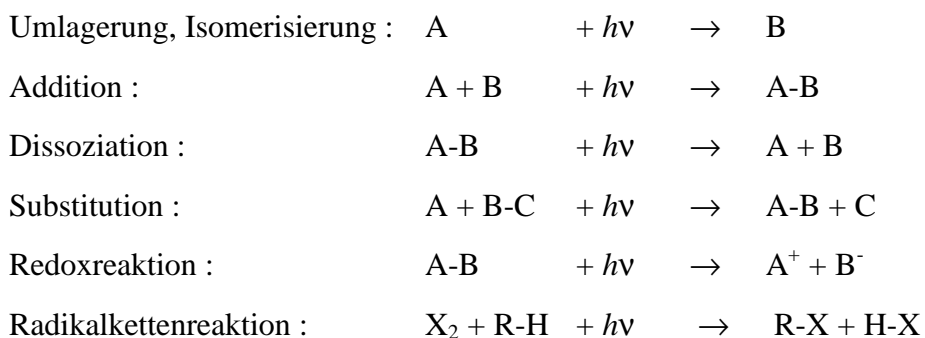
Trifft ein Photon ausreichender Energie auf eine chemische Verbindung, so werden Elektronen auf energiereichere Elektronenpotentiale angehoben und gehen damit in einen neuen, den sog. angeregten Zustand über. Da die Absorption elektromagnetischer Strahlung immer nur Übergänge zwischen bestimmten Elektronenpotentialen zuläßt, werden nur die Lichtquanten bestimmter Energie absorbiert. Das führt dazu, daß chemische Verbindungen nur das Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren [DEMUTH 1977, S. 25 ff].

Vergleicht man die angegebenen Energien aus Tabelle 2.-1 mit den Energien einiger typischer chemischer Bindungen (C-C: 341 kJ·mol<sup>-1</sup> ; C-H: 413 kJ·mol<sup>-1</sup> ; H-H: 436 kJ·mol<sup>-1</sup> ; C-Cl: 328 kJ·mol<sup>-1</sup>), so zeigt sich, daß ein Photon von der Thermodynamik her sehr wohl in der Lage ist, gegebenenfalls eine chemische Bindung zu spalten [WÖHRLE 1998, S. 7].

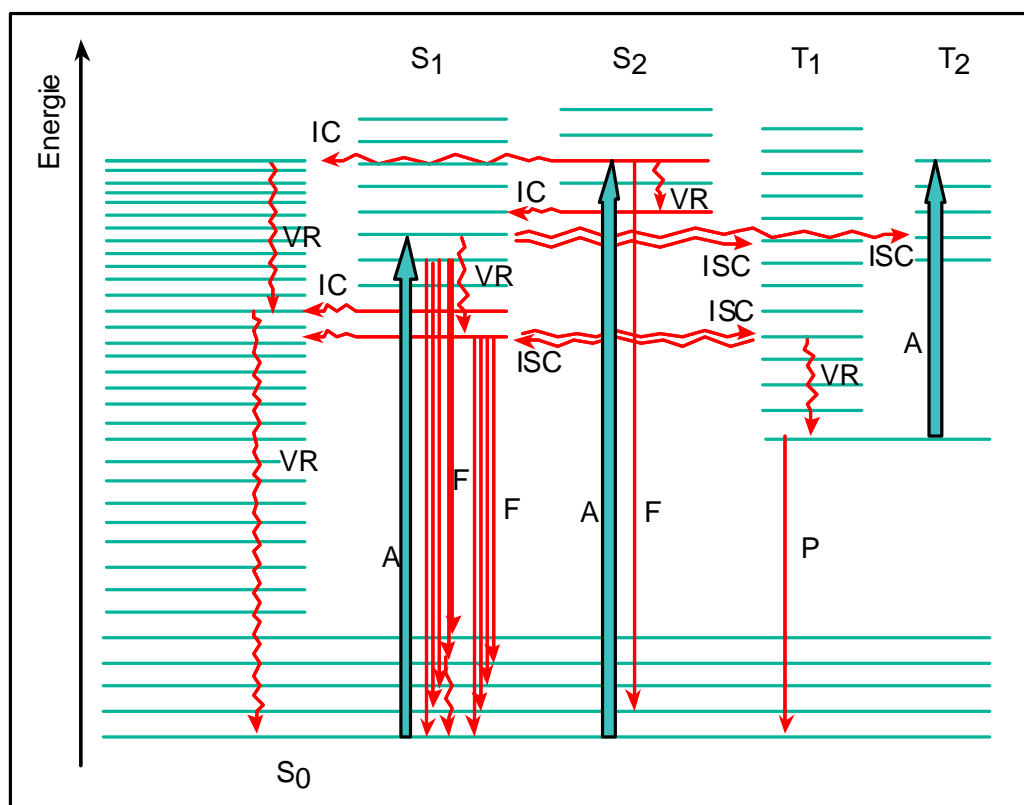
Die sich an die primäre Anregung in den angeregten Zustand anschließenden Folgeprozesse können anhand eines sog. *Jablonski-Diagrammes* (siehe Abb. 2.-1) dargestellt werden.

Das Jablonski-Diagramm zeigt, daß neben der gewünschten photochemischen Reaktion auch photophysikalische Prozesse wie z.B. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz stattfinden können. Wie wahrscheinlich welcher Vorgang abläuft, hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Vorgänge ab [WÖHRLE 1998, S. 63 ff].

Kommt es zu einer Reaktion, so können auf photochemischem Weg folgende Elementarreaktionen initiiert werden [SCHLICHTIG 1996, S. 36] :







**Abb. 2.-1** Vereinfachtes Jablonski-Diagramm. (Abk.: A = Absorption, Anregung, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, VR = Vibrationsrelaxation, IC = innere Umwandlung, ISC = Interkombinationsübergänge) [RÖMPP 1995]

## 2.2 Strahlungsquellen

Die für photochemische Oxidationsprozesse zur Aktivierung der Oxidationsmittel benötigte UV-Strahlung wird im Labor häufig mit Hilfe von Gasentladungsstrahlern bereitgestellt.

Bei der zur Photokatalyse benötigten UV-Strahlung stellt das auf der Erdoberfläche einfallende Sonnenlicht ausreichend Photonen geeigneter Wellenlänge zur Verfügung, die in speziellen Reaktoren genutzt werden können [BAHNEMANN 1992].

### 2.2.1 Quecksilberdampfdruckstrahler

Bei den im Labor zur UV-Licht Produktion eingesetzten Strahlern handelt es sich überwiegend um Quecksilberdampf-Entladungsstrahler. Je nachdem wie hoch der Quecksilberdampfdruck im Inneren des Strahlers ist, unterscheidet man zwischen Quecksilber-Niederdruckstrahlern (Hg-Nd-Strahler) und Quecksilber-Hochdruckstrahlern (Hg-Hd-Strahler) [SKOOG 1996, S. 86 ff; KIEFER 1976, S. 59 ff].

Ein Hg-Nd-Strahler emittiert nahezu monochromatisch die Quecksilberresonanzlinie von 254 nm. Der Wirkungsgrad dieser Strahler im UV-C-Bereich liegt zwischen 15 und 30 %. Da Bakterien und Viren durch photochemische Reaktionen der DNS bei dieser Wellenlänge desaktiviert werden, ist der Hg-Nd-Strahler sehr gut als Entkeimungsstrahler geeignet [HERAEUS 1995; GELZHÄUSER 1989].

Ein Hg-Hd-Strahler hingegen emittiert ein breites Linienspektrum, das vom UV-C-Bereich bis zu einem hohen Anteil an Infrarotstrahlung reicht. Auch beim Hg-Hd-Strahler werden ca. 15 bis 20 % der aufgenommenen elektrischen Leistung in UV-C-Strahlung umgesetzt. Die Hauptlinien der spektralen Energieverteilung liegen bei 254, 300, 315, 366 und 440 nm. Die emittierte Strahlung im längerwelligen Bereich führt zu einer deutlichen Erwärmung, so daß die Hg-Hd-Strahler während des Betriebes gekühlt werden müssen [HERAEUS 1995].

Welcher Strahler zur Durchführung einer bestimmten photochemischen Reaktion am besten geeignet ist, hängt in erster Linie vom Absorptionsspektrum des eingesetzten Oxidationsmittels ab. So wird für die Spaltung von Wasserstoffperoxid in OH-Radikale Strahlung mit einer Wellenlänge unter 280 nm benötigt, für die Anregung von Ozon Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm (siehe Kap. 2.3.1 und 2.4.1).

### 2.2.2 Die Sonne als Strahlungsquelle

Bei der Photokatalyse ist zur Anregung des in den meisten Fällen als Katalysator benutzten Halbleiters Titandioxid Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner 388 nm erforderlich. Die auf der Erdoberfläche auftreffende Sonnenstrahlung stellt in diesem Wellenlängenbereich ausreichend nutzbare Strahlung zur Verfügung [BAHNEMANN 1992].

Das von der Sonne ausgestrahlte Licht trifft im Mittel mit einer Intensität von  $1400 \text{ W} \cdot \text{m}^2$  auf die Erdatmosphäre [ESSER 1994]. Bei seinem Weg durch die Atmosphäre wird es in seiner Intensität und spektralen Verteilung verändert. Es ist ursprünglich sehr reich an UV-Strahlung, doch gelangt nur ein geringer Anteil der UV-Strahlung auf die Erdoberfläche, da diese in ca. 20–30 km Höhe von Ozon ( $< 290$  nm) und vom Sauerstoff ( $< 200$  nm) der Lufthülle stark absorbiert wird. Als direkte Einstrahlung bleiben somit auf der Erdoberfläche nur ca. 60-70 % der extraterrestrischen Strahlung erhalten [GOETZBERGER 1989].

Beispielhaft sind im folgenden die Strahlungsdaten für den 28. September 1992 (wolkenlos, 12.00 Uhr MESZ), aufgenommen auf der Plataforma Solar de Almería, Spanien, angeführt [ESSER 1994]:

Direkte Einstrahlung :	892	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
Strahlung bis $\lambda = 385$ nm :	39	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$

Man erkennt, daß bei der Verwendung von Titandioxid als Photokatalysator von der gesamten Strahlung nur maximal ca. 4,5 % für photokatalytische Prozesse nutzbar gemacht werden können.

Weiter interessiert, wieviel Photonen ausreichender Energie zur Verfügung stehen. Dazu wurde für den Versuchstag auf der Plataforma Solar de Almería aus der Sonneneinstrahlung die molare Einstrahlung  $E_{p\lambda}$  berechnet. Bis zu einer Wellenlänge von 385 nm betrug diese  $0,38 \text{ mol } (h\nu) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , die in geeigneten Reaktoren zur Beseitigung von Schadstoffmolekülen genutzt werden kann [ESSER 1994].

Aus Laborstudien ist bekannt, daß photokatalytische Abbaureaktionen an belichteten Titandioxid-Oberflächen Quantenausbeuten zwischen 0,1 und 10 % besitzen. Bei einer mittleren Quantenausbeute von 1 % bedeutet dies, daß bei vollständiger Absorption der UV-Solarstrahlung nur etwa 2-3 mmol Schadstoffmoleküle pro  $\text{m}^2$  bestrahlter Fläche und Stunde abgebaut werden können [BAHNEMANN 1994].

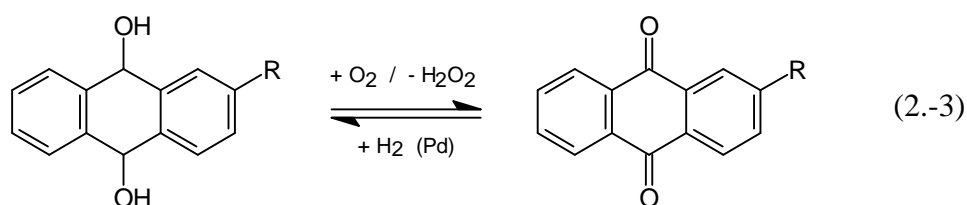
## 2.3 Photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die photolytisch induzierte Oxidation mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wendet man in der Abwasserbehandlung seit den achtziger Jahren an. Dabei wird zur Elimination organischer Abwasserinhaltsstoffe das hohe Oxidationspotential der durch UV-Strahlung aus Wasserstoffperoxid erzeugten OH-Radikale genutzt [BISCHOF 1994; BANDEMER 1987].

### 2.3.1 Darstellung und Eigenschaften von Wasserstoffperoxid

Im Wasserstoffperoxid, welches 1818 von dem französischen Chemiker *L. J. Thénard* entdeckt wurde, sind die beiden Sauerstoffatome als Peroxy-Gruppe verbunden, was zur Namensgebung der Verbindung führte.

Das heute neben der katalytischen Hydrierung von Sauerstoff am weitesten verbreitete Darstellungsverfahren für Wasserstoffperoxid ist das sog. *Anthrachinon-Verfahren* (BASF). Hierbei wird Anthrahydrochinon in organischer Phase mit Sauerstoff dehydriert. Das neben dem Wasserstoffperoxid gebildete Anthrachinon wird katalytisch (Pd-Katalysator) mit Wasserstoff zu Anthrahydrochinon rückhydriert [RÖMPP 1995].



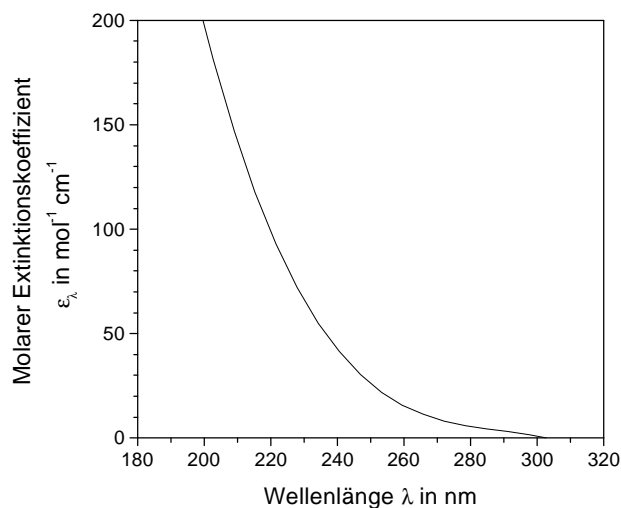
Zur Abwasserbehandlung fand Wasserstoffperoxid als sog. *Fenton's Reagenz* (in Kombination mit Fe-(II)-Salzen) erst in den sechziger Jahren größere Anwendung, obwohl *H. J. H. Fenton* diese Kombination als stark wirkendes Oxidationsmittel bereits 1894 publizierte [SCHWARZER 1988].

Wasserstoffperoxid ist in reinem Zustand eine nahezu farblose, blaß-bläuliche reaktionsfreudige Flüssigkeit. Es zeigt großes Bestreben, unter großer Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen.



Da dieses Bestreben durch diverse Stoffe katalysiert werden kann, stabilisiert man Wasserstoffperoxid-Lösungen häufig durch Zusatz von geeigneten Inhibitoren [HOLLEMANN 1985, S.464 ff].

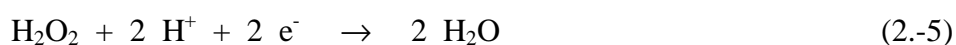
Das Absorptionsspektrum von Wasserstoffperoxid ist in Abbildung 2.-2 zu sehen, aufgetragen ist der molare Extinktionskoeffizient von flüssigem Wasserstoffperoxid im Bereich von 200-300 nm.



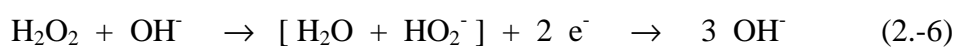
**Abb. 2.-2** Absorptionsspektrum von Wasserstoffperoxid [MORGAN 1988]

Man erkennt, daß der molare Extinktionskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge rasch abnimmt. Für die Erzeugung von OH-Radikalen ist Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda < 280$  nm notwendig.

Das Normalpotential für Wasserstoffperoxid ergibt sich für ein saures Milieu aus der Reaktion



zu  $E^0 = 1,77$  V für pH=0 und für den alkalischen Bereich aus der Gleichung



bei pH=14 zu  $E^{14} = 0,867$  V [BARD 1990].

Diese hohen Potentiale verdeutlichen die starke Oxidationswirkung von Wasserstoffperoxid. Sie sind jedoch um einiges geringer als das Potential von Ozon oder von OH-Radikalen. Zum Vergleich sind in Tabelle 2.-2 die Oxidationspotentiale (Normalpotentiale) verschiedener Oxidationsmittel für pH=0 und pH=14 gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) angegeben.

**Tab. 2.-2** Oxidationspotentiale verschiedener Oxidationsmittel gemessen gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode [BARD 1990; GREENWOOD 1988]

Oxidationsmittel		Normalpotential	
		E <sup>0</sup> in V	E <sup>14</sup> in V
Fluor	F	3,06	2,87
Hydroxylradikal	OH <sup>•</sup>	2,80	1,98
Permanganat	MnO <sub>4</sub>	2,26	0,56
Ozon	O <sub>3</sub>	2,07	1,24
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77	0,87
Chlor	Cl <sub>2</sub>	1,63	0,42

### 2.3.2 Reaktionsmechanismus

Wie aus Abbildung 2.-2 ersichtlich wird, absorbiert Wasserstoffperoxid Licht im kurzwelligen UV-Bereich und ist in der Lage OH-Radikale zu bilden :

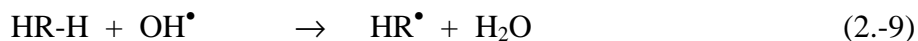


Diese stellen ihrerseits mit ihrem hohen Oxidationspotential von 2,80 V (pH=0) ein starkes Oxidationsmittel dar und reagieren mit organischen Verbindungen bevorzugt folgendermaßen [SCHLICHTIG 1996, S. 37] :

- Addition an eine C=C-Doppelbindung unter Bildung eines organischen Radikals



- Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einer C-H-Einfachbindung (R=org. Rest)



- Halogenabspaltung (R=org. Rest; Hal=Halogen)

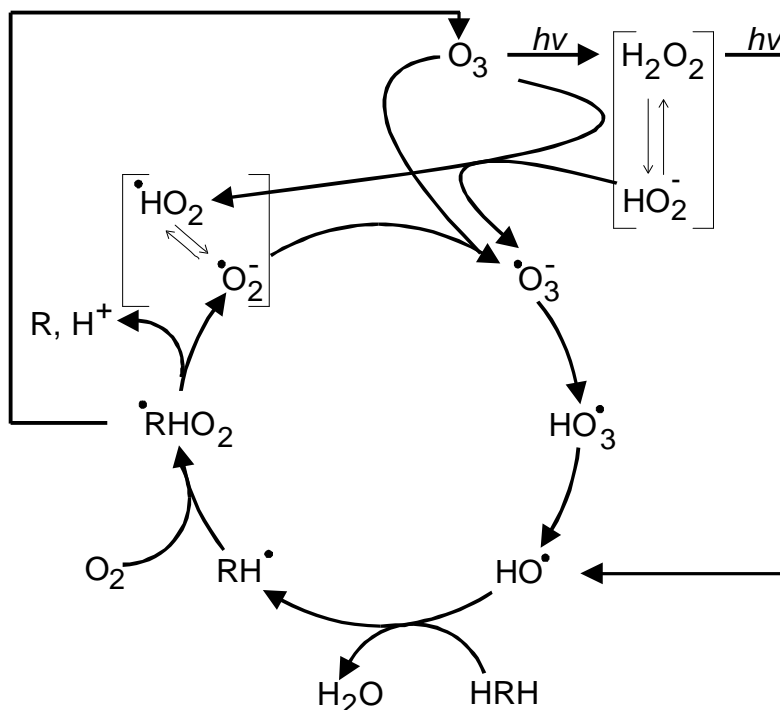


Aufgrund der hohen Reaktivität der OH-Radikale verlaufen diese Reaktionen jedoch meist nur recht wenig selektiv [LEGRINI 1993].

Wird durch ein OH-Radikal Wasserstoff aus einem organischen Molekül abstrahiert (Gl. 2.-9) so kann damit eine Kettenreaktion gestartet werden. In Folge dieser Kettenreaktion laufen

Reaktionen mit Molekülen, die eine funktionelle Gruppe tragen, schneller ab als Reaktionen mit unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen [DORFMANN 1973].

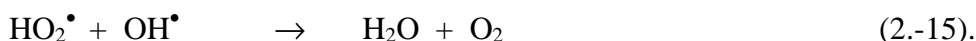
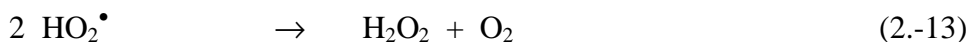
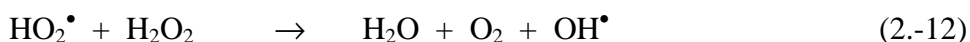
Ein Überblick der möglichen Reaktionen von OH-Radikalen mit organischen Molekülen ist nach einem Modell von *Peyton* in Abbildung 2.-3 dargestellt.



**Abb. 2.-3** Reaktionsmechanismus der photolytisch induzierten Oxidation [PEYTON 1988] (R=org. Rest)

Findet, wie in Abbildung 2.-3 gezeigt, eine Reaktion photochemisch erzeugter Schadstoffradikale mit molekularem Sauerstoff statt, so werden Peroxyradikale ( $\text{RHO}_2^\bullet$ ) gebildet, die über weitere Kettenreaktionen zu einem beschleunigten oxidativen Abbau der vorhandenen Schadstoffmoleküle führen können.

Unter ungünstigen Bedingungen können neben den in Abbildung 2.-3 dargestellten gewünschten Reaktionen auch die im folgenden dargestellten, nicht gewollten Rekombinationsreaktionen stattfinden [SCHLICHTIG 1996, S. 38; VON SONNTAG 1993]:



Auch kann es zu ungewünschten Reaktionen mit den als „Radikalfängern“ (Scavenger) bezeichneten und häufig in Abwässern vorhandenen Verbindungen Carbonat und Hydrogencarbonat kommen [HOIGNÉ 1977] :



### 2.3.3 Kinetische Betrachtung

Die zeitliche Konzentrationsabnahme eines photochemisch aktiven Stoffes  $A$  ist unter bestimmten Voraussetzungen (homogene Lösung, monochromatisches Licht, keine Reflexionsverluste etc.) zu

$$-I_{abs,i} \cdot \Phi_i = \frac{dc_A}{dt} \quad (2.-18)$$

gegeben, mit der wahren differentiellen partiellen photochemischen Quantenausbeute  $\Phi_i$  und der durch den Stoff absorbierten Lichtmenge  $I_{abs,i}$ .

Da die absorbierte Lichtmenge bei einer photochemischen Reaktion ebenfalls von der Zeit abhängig ist, ist es im Gegensatz zu thermischen Reaktionen selbst im einfachsten Fall nicht mehr möglich, die Differentialgleichungen, die die Zeitgesetze beschreiben, exakt zu lösen.

Um Abbaugeschwindigkeiten miteinander vergleichen zu können, sind trotzdem einfache kinetische Ansätze wie sie für thermische Reaktionen üblich sind, verwendet worden. Bei der Interpretation der aus den Versuchen resultierenden kinetischen Daten handelt es sich somit um Abschätzungen der Reaktionsgeschwindigkeiten [MÜLLER 1998, S. 16].

Zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit organischer Abwasserinhaltsstoffe  $A$  nach der Reaktion



und unter der Voraussetzung, daß Sauerstoff in ausreichender Menge gelöst vorliegt, kann bei der photolytisch induzierten Oxidation der allgemeine Ansatz

$$\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^m \cdot c_{OH}^n \quad (2.-20)$$

mit der Konzentration  $c_A$  der abzubauenen Substanz und der Konzentration der OH-Radikale  $c_{OH}$ , die das Oxidationsmittel darstellen, benutzt werden. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante wird durch  $k_A$  wiedergegeben.

Bei den Abbauprobungen finden wir überwiegend quasi-stationäre Bedingungen vor. Das Oxidationsmittel wird dem Reaktor kontinuierlich zugeführt bzw. nachgebildet, während das zu behandelnde Abwasser einmal zu Beginn des Abbauprobuches in den Reaktor gegeben und im Batchbetrieb behandelt wird. Somit bleibt die Konzentration des Oxidationsmittels im Reaktor nahezu konstant, und die Konzentration der zu eliminierenden organischen Abwasserinhaltsstoffe  $c_A$  nimmt mit der Versuchszeit ab. In anderen Worten, in Gleichung 2.-18 wird  $\Phi_i$  konstant gehalten, während  $I_{abs,i}$  proportional zu  $k_A \cdot c_A$  gesetzt wird.

Gut beschreiben lässt sich die Abbaugeschwindigkeit eines photochemisch aktiven Stoffes A dann mit einer Kinetik 1. Ordnung [CRITTENDEN 1999; MÜLLER 1998, S. 17; LOGAN 1997, S. 6]:

$$c_A = c_{A0} \cdot e^{-k_A t} \quad \Leftrightarrow \quad \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = k_A \cdot t \quad (2.-21)$$

$c_A$  = Konzentration der Verbindung A zum Zeitpunkt t

$c_{A0}$  = Konzentration der Verbindung A zum Zeitpunkt t=0

$k_A$  = Geschwindigkeitskonstante in  $s^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_A$  lässt sich bestimmen, indem man den  $\ln(c_{A0}/c_A)$  graphisch gegen die Zeit t aufträgt. Aus der Auftragung resultiert eine Gerade mit der Steigung  $k_A$ . Die Halbwertszeit, die Zeit bei der die Konzentration der bestrahlten Substanz auf die Hälfte der Anfangskonzentration gesunken ist, berechnet sich für eine Reaktion 1. Ordnung wie folgt:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} \quad (2.-22).$$

## 2.4 Photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon

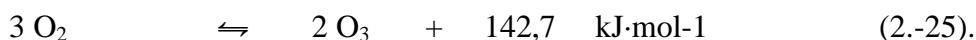
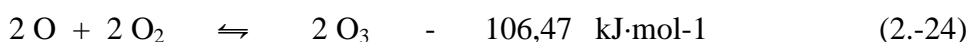
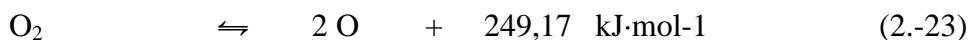
Ozon hat sich in unserem Jahrhundert aufgrund seines hohen Oxidationspotentials und, da es verglichen mit anderen Oxidationsmitteln, wie z.B. Chlor, kaum toxische Rückstände hinterlässt, zu einem der wichtigsten Oxidationsmittel entwickelt. Zur Reinigung von Trinkwasser wurde Ozon als Oxidationsmittel bereits Anfang des 20. Jahrhunderts verwendet [CAMEL 1998; BLANKENFELDT 1993].

### 2.4.1 Darstellung und Eigenschaften von Ozon

Als Ozon bezeichnet man die dreiatomige, energiereiche Form des Sauerstoffs. Es ist ein instabiles, blaues und diamagnetisches Gas von charakteristisch stechendem Geruch. Der Geruch von Ozon wurde bereits im 18. Jahrhundert beobachtet, aber erst 1840 wurde Ozon von C. F. Schönbein als eine neuartige Verbindung erkannt, zu deren Reindarstellung und Festlegung der Strukturformel noch weitere Jahrzehnte vergingen.



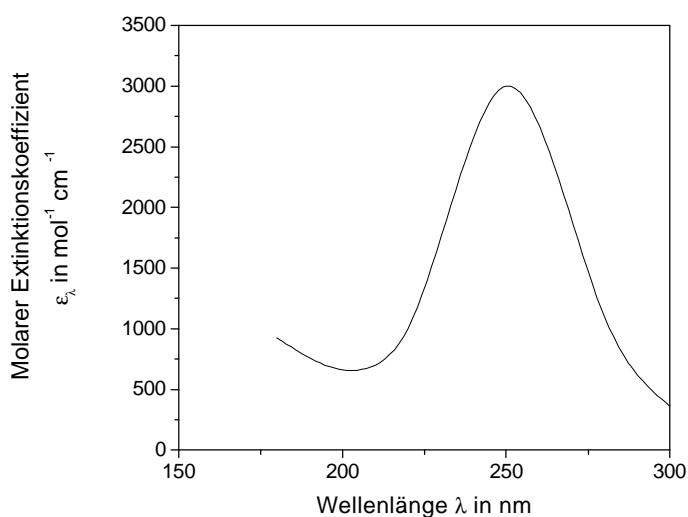
Darstellen läßt sich Ozon durch die stark endotherme Rekombinationsreaktion eines Sauerstoffmoleküls mit einem Sauerstoffatom (Gl. 2.-24). Bereitgestellt werden müssen Sauerstoffatome, die durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen oder durch Abspaltung von Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugt werden [HOLLEMANN 1985, S. 457 ff]:



Die in Gleichung 2.-23 dargestellte Reaktion erfordert Energie, die in Form von Wärme, Strahlung oder elektrischer Energie zugeführt werden kann. Ein Teil dieser Energie wird bei der Rekombination zum Ozon-Molekül (Gl. 2.-24) als Wärme wieder freigesetzt, der andere Teil ist im energiereichen und daher instabilen Ozon-Molekül enthalten.

Zur Ozonerzeugung im technischen Maßstab wird zur Spaltung der Sauerstoffmoleküle die stille elektrische Entladung angewendet. Bei diesem Verfahren können ca. 4-10 % der eingespeisten Energie zur Erzeugung von Ozon genutzt werden, der restliche Teil wird in Form von Wärme freigesetzt. Um nicht den sofortigen Zerfall des gebildeten Ozons zu bewirken, muß diese Wärme umgehend abgeführt werden [BLANKENFELDT 1993].

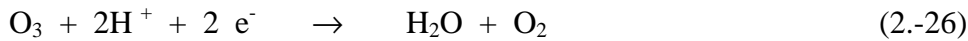
Das Absorptionsspektrum von Ozon ist in Abbildung 2.-4 zu sehen, aufgetragen ist der molare Extinktionskoeffizient von Ozon im Bereich von 150–300 nm.



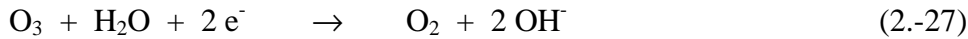
**Abb. 2.-4** Absorptionsspektrum von Ozon [HART 1983]

Man erkennt das charakteristische Absorptionsspektrum des Ozons im Bereich von 200-300 nm mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Im sauren Milieu ergibt sich das Oxidationspotential von Ozon aus der irreversiblen Redoxreaktion



zu  $E^0 = 2,07\text{ V}$  für  $\text{pH}=0$ . In alkalischen Lösungen mit  $\text{pH}=14$  ist das Oxidationspotential nach der Reaktionsgleichung



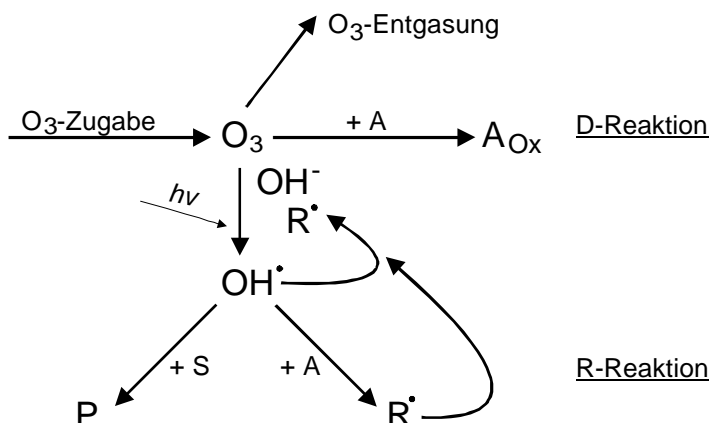
mit  $E^{14} = 1,246\text{ V}$  deutlich geringer [BARD 1990].

Ozon stellt demnach eines der stärksten Oxidationsmittel dar (siehe auch Tab. 2.-2), welches besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit nahezu alle Metalle mit Ausnahme von Gold, Platin und Iridium zu ihren Oxiden der höchsten Oxidationsstufe oxidiert.

#### 2.4.2 Reaktionsmechanismus

Oxidationsreaktionen, die in wässriger Lösung durch Ozon initiiert werden, sind sehr komplex. Im Wasser reagiert nur ein Teil des Ozons direkt mit den organischen Inhaltsstoffen, der andere zerfällt vor der Reaktion.

Aus den Zerfallsreaktionen können zum einen Sekundär-Oxidationsmittel (z.B. OH-Radikale) hervorgehen, zum anderen kann es zu einem wirkungslosen Abbau des Ozons kommen. Die Geschwindigkeit des Ozonverbrauchs wird also nicht nur durch die direkten Reaktionen des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen (D-Reaktion), sondern zusätzlich durch ozonverbrauchende, radikalische Kettenreaktionen (R-Reaktion), sowie, wie in unserem Falle, durch photolytisch induzierte Kettenreaktionen bestimmt. In Abbildung 2.-5 ist schematisch der Reaktionsmechanismus von Ozon mit Abwasserinhaltsstoffen dargestellt.

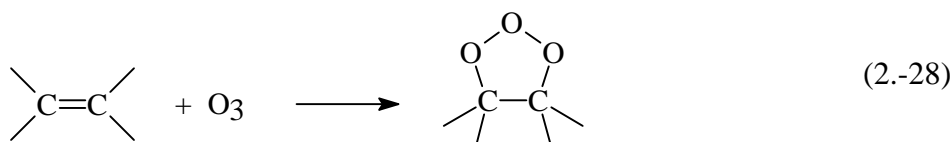


**Abb. 2.-5** Reaktionsmechanismus von Ozon mit Abwasserinhaltsstoffen [HOIGNÉ 1978]  
(A=Abwasserinhaltsstoff; S=Scavenger; P=Produkt; R•=Molekülradikal)

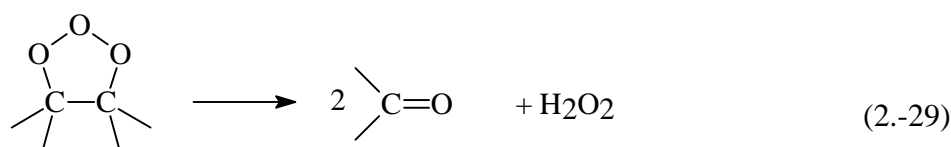
Die Reaktionsmechanismen stellen sich wie folgt dar :

### - Direktreaktion mit organischen Verbindungen (D-Reaktion)

Die Direktreaktion von Ozon mit organischen Wasserinhaltsstoffen ist relativ langsam und selektiv [HOIGNÉ 1983]. Aufgrund seiner dipolaren Struktur lagert sich das Ozonmolekül zyklisch an ungesättigte Bindungen von Wasserinhaltsstoffen an, gebildet wird ein sog. Primärozonid.



Dies ist aufgrund der energiereichen O-O-O -Bindung und der Spannungen innerhalb des Rings nur wenig stabil und zerfällt daher leicht [VOLLHARDT 1988, S. 492 ff].

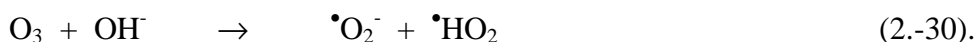


Nur wenn die im folgenden beschriebenen radikalischen Reaktionen des Ozons unterbunden werden kommt der direkten Ozonung eine übergeordnete Rolle beim Abbau von organischen Wasserinhaltsstoffen zu [GOTTSCHALK 1997].

### - Zerfall und Radikal-Kettenreaktionen (R-Reaktion)

Die indirekte Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe verläuft über eine radikalische Kettenreaktion. Der Radikalbildung geht ein Ozonzerfall voraus. In den auf die Initiierung folgenden Reaktionen werden OH-Radikale gebildet, die schnell und unselektiv organische Wasserinhaltsstoffe oxidieren können [HOIGNÉ 1983].

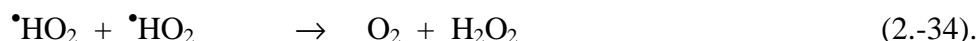
Nach einem von *J. Weiss* bereits im Jahre 1935 vorgeschlagenen Mechanismus ist der Ozonzerfall durch Hydroxylionen (OH<sup>-</sup>) induziert [WEISS 1935]:



Das aus der Reaktion hervorgehenden Hyperoxidradikalanionen  $\cdot\text{O}_2^-$  und das Perhydroxidradikal  $\cdot\text{HO}_2$  stehen miteinander in einem Säure-Base-Gleichgewicht

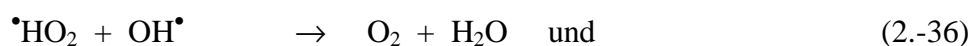


An die Reaktion nach Gleichung 2.-31 schließt sich eine durch das OH-Radikal getragene Kettenreaktion an [WEICHHREBE 1994, S. 32 ff]:



Wie beim Wasserstoffperoxid bereits erwähnt, können auch bei der Radikalkettenreaktion mit Ozon Carbonat und Hydrogencarbonat als Scavenger wirken. Zum Abbruch der Radikalkette kommt es, wenn Scavenger mit OH-Radikalen reagieren und dabei kein  $\cdot\text{HO}_2$  /  $\cdot\text{O}_2^-$  nachliefern.

Nach Weiss sind eine Vielzahl von Abbruchreaktionen möglich, von denen



am wahrscheinlichsten sind [WEISS 1935].

### - photolytisch induzierte Kettenreaktion

Der Mechanismus der Photolyse von Ozon wurde bereits 1957 von *H. Taube* aufgestellt [TAUBE 1957]. Durch UV-Bestrahlung von Ozon wird im ersten Schritt atomarer Sauerstoff abgespalten



Während der gebildete atomare Sauerstoff in der Gasphase mit Luftfeuchtigkeit OH-Radikale bildet



entsteht in der Flüssigphase Wasserstoffperoxid



Das so entstandene Wasserstoffperoxid dissoziiert gemäß seinem Säure-Base-Gleichgewicht zu

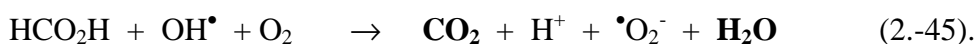


und durch das Perhydroxylion  $\text{HO}_2^-$  wird der weitere Zerfall von Ozon in OH-Radikale initiiert. Bei der direkten Photolyse des gebildeten Wasserstoffperoxids entstehen ebenfalls OH-Radikale



Wie in Abbildung 2.-3 dargestellt, wird durch die Reaktion der OH-Radikale mit den organischen Wasserinhaltsstoffen eine Kettenreaktion in Gang gesetzt. Voraussetzung für die Aufrechterhaltung der Kettenreaktion ist die Anwesenheit von Sauerstoff. Ist für die Oxidation kein ausreichender Sauerstoff vorhanden, rekombinieren oder disproportionieren die organischen Radikale und es findet kein Abbau statt bzw. die Kette wird unterbrochen.

Im Idealfall werden die organischen Abwasserinhaltsstoffe über diverse Schritte zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsalzen aufoxidiert. Eine derartige Reaktion sei am Beispiel von Methanol aufgezeigt, das über Formaldehyd und Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser reagiert [WEICHHREBE 1994, S. 42]:



Wie gezeigt, entsteht in Anwesenheit von Wasser bei der Photolyse von Ozon Wasserstoffperoxid, woraus durch Bestrahlung OH-Radikale entstehen. Das bei der photolytisch induzierten Oxidation neben Wasserstoffperoxid auch Ozon gezielt zum Einsatz kommt, ist zum einen durch die Direktreaktion des Ozons mit einigen organischen Stoffen und zum anderen durch die höhere OH-Radikal-Ausbeute des Ozons begründet. Diese ergibt sich aus dem unterschiedlichen Absorptionsvermögen der Oxidationsmittel.

Während Ozon bei einer Wellenlänge von  $\lambda=254$  nm seinen Maximalwert mit einem molaren Absorptionskoeffizient  $\epsilon_\lambda=3.300 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  aufweist (s. Abb. 2.-4), vermag Wasserstoffperoxid bei dieser Wellenlänge mit  $\epsilon_\lambda=20 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  nur 0,6 % der von Ozon aufgenommenen Strahlung zu absorbieren (s. Abb. 2.-2) [SCHULZ 1993].

Bezogen auf die stöchiometrischen Verhältnisse



und

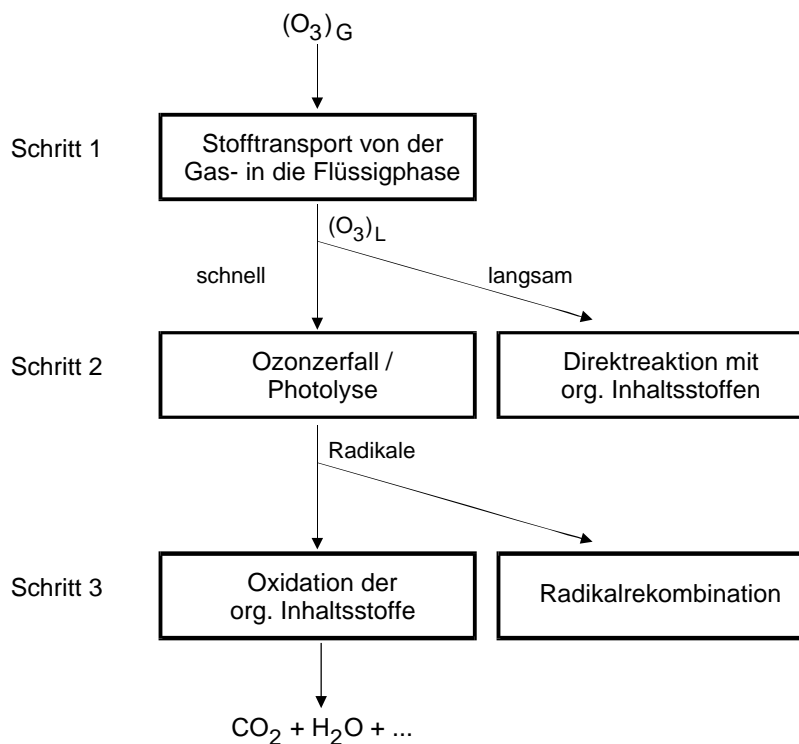


werden daher bei dieser Wellenlänge 20 mal mehr OH-Radikale aus Ozon als aus Wasserstoffperoxid gebildet [GLAZE 1987].

### 2.4.3 Kinetische Betrachtung

Bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon muß zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe das Oxidationsmittel erst in flüssiger Phase gelöst vorliegen, bevor es durch UV-Bestrahlung in OH-Radikale überführt werden kann.

In Abbildung 2.-6 sind die einzelnen Schritte der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon exemplarisch dargestellt.



**Abb. 2.-6** Reaktionsschema für die photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon und UV-Licht [LEE 1981]

Für die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid ergibt sich prinzipiell das gleiche Reaktionsschema. Es entfällt jedoch der Stofftransport in die Flüssigphase (Schritt 1), da Wasserstoffperoxid als Flüssigkeit unbegrenzt in Wasser löslich ist.

Die durch Direktreaktion von Ozon verbrauchte Oxidationsmittelmenge ist so gering, daß die Geschwindigkeit des Oxidationsmittelverbrauchs maßgeblich durch die Zerfalls- und die Photoreaktion bestimmt wird.

Demnach können für die Oxidationsversuche mit Ozon die gleichen kinetischen Ansätze, wie sie schon für die Oxidationsversuche mit Wasserstoffperoxid beschrieben worden sind, (s. Kap. 2.3.3) verwendet werden.

## 2.5 Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator

Neben den zur Abwasserreinigung angewendeten naßchemischen Oxidationsmethoden mit den Oxidationsmitteln Wasserstoffperoxid, Ozon und Fenton's Reagenz stellt die Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator eine noch relativ junge, seit 1976 diskutierte Methode zur Abwasserreinigung dar [CAREY 1976].

### 2.5.1 Darstellung und Eigenschaften von Titandioxid

In der Natur kommt Titan in relativ großen Mengen vor allem als Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ , ca 90 % der Ti-Mineralien), aber auch als Titanit ( $\text{CaTiOSiO}_4$ ), Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) vor. Es zeigt sich eine besonders hohe Stabilität von Ti-(IV)-Verbindungen, sowie eine hohe Affinität von Titan zu Sauerstoff [HOLLEMANN 1985, S. 1060 ff].

Trotz des natürlichen Vorkommens von Titandioxid wird dieses industriell, ausgehend von Titandioxid und Ilmenit, in großem Maßstab aufgearbeitet bzw. hergestellt. Beim überwiegend angewendeten sog. *Sulfat-Verfahren* wird Ilmenit zunächst mit Koks zu Titanschlacke reduziert und dann mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $100\text{-}180^\circ\text{C}$  aufgeschlossen. Nach dem Auflösen in Wasser wird durch Zugabe von Lauge Titanoxidhydrat ausgefällt und durch Trocknen bei  $80^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$  in Titandioxid überführt. In Abhängigkeit von der Temperatur erhält man Titandioxid in sehr reiner Anatas- bzw. Rutil-Modifikation.

Vorkommen kann Titandioxid in drei verschiedenen Kristall-Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit. Unter Normalbedingungen ist Rutil die thermodynamisch stabile Modifikation, Anatas ist aber kinetisch stabil. Eine Phasenumwandlung von reinem Anatas in Rutil erfolgt erst ab  $1070^\circ\text{C}$ . In ihren physikalisch chemischen Eigenschaften weisen Anatas und Rutil Unterschiede auf. Beide sind jedoch sog. n-leitende Halbleiter mit einer Bandlücke  $E_B$  von 3,0 V bzw. 3,2 V für Rutil und Anatas (s. Abb. 2.-8) [SCLAFANI 1990; HOLLEMANN 1985, S. 1060 ff].

Wird Titandioxid wie in der Photokatalyse als Katalysator eingesetzt, so stellt die Partikelgröße und die daraus resultierende Oberfläche der Titandioxid-Partikel einen entscheidenden Parameter dar. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Titandioxid P25 der Fa. Degussa AG handelt es sich um eine Mischmodifikation von Titandioxid, die sich zu ca. 80 % aus der Anatas- und zu 20 % aus der Rutil-Modifikation zusammensetzt. Die durchschnittliche Teilchengröße der Titandioxid-Partikel beträgt 20 nm, die Oberfläche beträgt ca.  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [BICKLEY 1991; DEGUSSA 1988; DEGUSSA 1984].

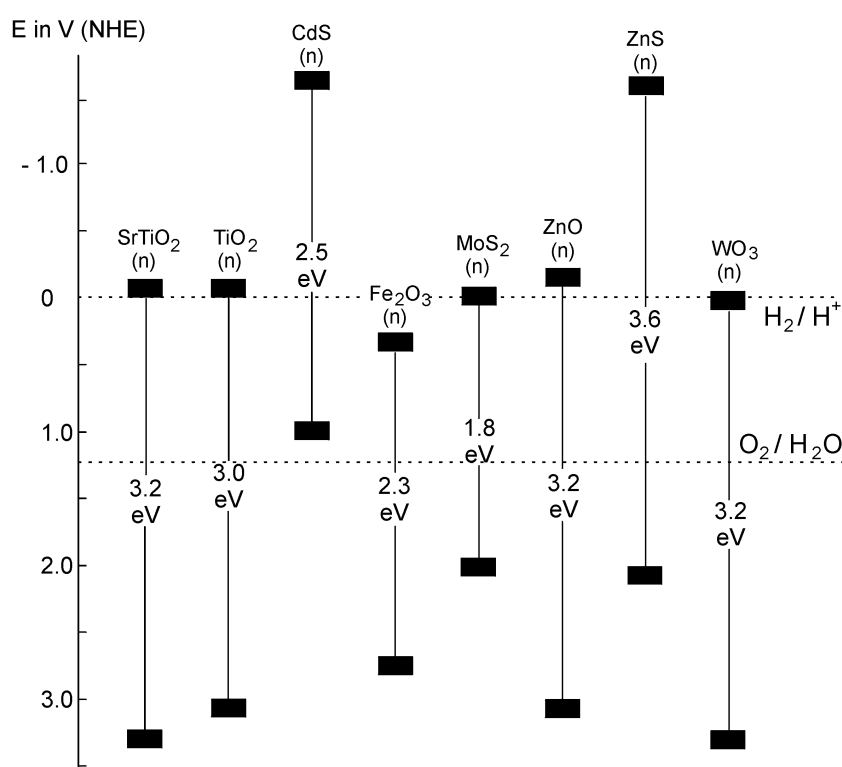
### 2.5.2 Grundlagen der Photokatalyse

Bei der Photokatalyse werden Metalloxide mit Halbleitereigenschaften als Katalysatoren eingesetzt, die durch elektromagnetische Strahlung aktiviert werden. Ein entscheidendes Kriterium eines Halbleiters liegt in seiner Energielücke zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband, der sog. Bandlücke. Durch thermische oder lichtinduzierte Anregung können Elektronen aus dem gefüllten Valenzband die Bandlücke überwinden und in das leere Leitungsband übergehen. Die im Valenzband entstehende Fehlstelle, auch Loch genannt, stellt eine positive Ladung  $h^+_{\text{VB}}$  dar. Das ins Leitungsband übergegangene Elektron stellt eine negative Ladung  $e^-_{\text{LB}}$  dar. Die bei der Photokatalyse lichtinduziert generierten Ladungen sind freibeweglich und können zur Halbleiteroberfläche diffundieren. In geeigneten

Redoxsystemen können sie dort als Oxidations- bzw. als Reduktionsmittel wirken [BAHNEMANN 1994; MEMMING 1994].

Aus thermodynamischen Gründen können die Redoxreaktionen jedoch nur dann stattfinden, wenn die Redoxpotentiale von Elektronenakzeptor und -donator innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen. Stehen keine geeigneten Reaktionspartner zur Verfügung so kommt es zu einer Rekombination des Elektron/Loch-Paares. Die freiwerdende Energie wird in Form von Wärme oder Fluoreszenz-Strahlung abgegeben [WEICHHREBE 1994, S. 51 ff].

Wichtig für die Photokatalyse ist die Lage der Leitungsbandkante  $E_{LB}^0$  und der Valenzbandkante  $E_{VB}^0$  an der Halbleiter/Elektrolytgrenzfläche. Diese bestimmen energetisch die Breite und die Lage der Bandlücke  $E_B$  und somit die Redox Eigenschaften der Ladungsträger. Diese können als Potentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode, d.h. als Oxidationspotentiale angegeben werden. In Abbildung 2.-7 sind die energetischen Lagen der Bandkanten an der Halbleiteroberfläche für diverse halbleitende Metalloxide und -sulfide dargestellt.



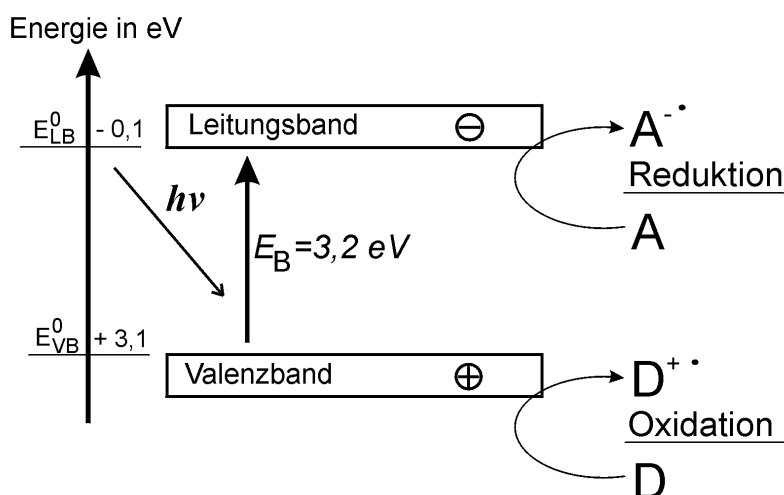
**Abb. 2.-7** Energetische Lage der Bandkanten an der Halbleiteroberfläche im wässrigen Elektrolyt bei pH=0 [BOCKELMANN 1993, S. 27]

Es ist ersichtlich, daß bei den meisten halbleitenden Metalloxiden die Oberkante ihres Valenzbandes bei Potentialen größer als 2,5 V gegenüber NHE liegt. Demnach reicht das Potential der gebildeten Löcher aus, nahezu alle im Wasser befindliche organischen Moleküle bis zur Stufe des Kohlendioxids zu oxidieren.



Titandioxid hat sich gegenüber anderen Halbleitern mit ähnlicher Bandlücke, wie z.B. Zinnoxid, Wolframoxid oder Zinksulfid als aktivster Photokatalysator erwiesen. Titandioxid besitzt eine hohe Langzeitstabilität, da es in wässriger Lösung auch unter Bestrahlung nicht korrodiert. Daneben gilt es als nicht toxisch, umweltverträglich, leicht verfügbar sowie kostengünstig in der Herstellung [OLLIS 1987; OKAMOTO 1985a].

In Abbildung 2-8 ist die Photokatalyse schematisch an einem belichteten Titandioxid Halbleiterteilchen anhand des Bändermodells dargestellt.



**Abb. 2-8** Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Titandioxid Halbleiterteilchen

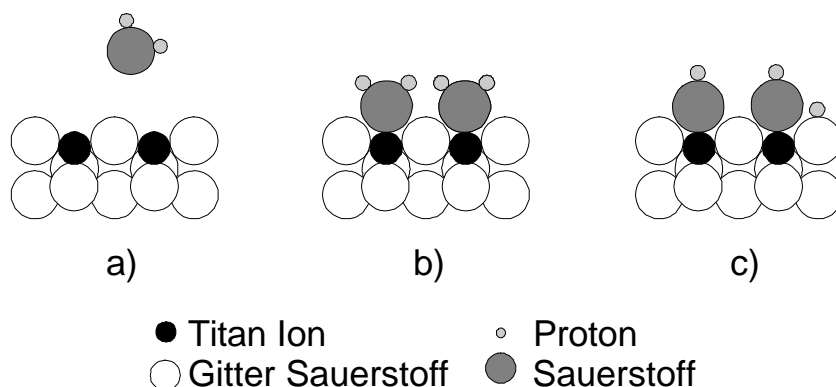
Bei einem pH-Wert von 0 liegen die Bandkanten bei  $E_{LB}^0 = -0,1$  V und  $E_{VB}^0 = +3,1$  V, so daß sich für die Bandlücke von Titandioxid der Anatas-Modifikation  $E_B^0 = 3,2$  V ergibt. Nach Gleichung 2-2 ergibt sich die Wellenlänge der zur Überwindung notwendigen Strahlungsenergie zu  $\lambda \leq 380$  nm. Licht mit größeren Wellenlängen führt bei Titandioxid nicht zur Ladungstrennung und geht somit für den Prozeß verloren.

Wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt stellt die Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche ausreichend Strahlung im Wellenlängenbereich bis  $\lambda \leq 380$  nm zur Verfügung, die in geeigneten Reaktoren zur solaren Photokatalyse nutzbar gemacht werden kann [LINDNER 1997, S. 3 ff].

### 2.5.2.1 Oberflächenverhalten von Metalloxiden

Da sowohl die Titan- als auch die Sauerstoff-Koordinationssphäre an der Oberfläche der Titandioxid-Teilchen nicht abgesättigt sind, können in wässrigem Medium Wassermoleküle dissoziativ adsorbiert werden. Dabei entstehen oberflächenständige Hydroxylgruppen, die Lewisäure- und Lewisbase-Eigenschaften besitzen. Je nach pH-Wert der Lösung werden  $H^+$  - oder  $OH^-$  -Ionen aufgenommen oder abgegeben.

Das vom pH-Wert abhängige Oberflächenverhalten von Titandioxid ist in Abbildung 2.-9 dargestellt.



**Abb. 2.-9** Oberflächenverhalten des Titandioxid-Kristalls a) hydroxylfreie Oberfläche, b) koordinative Bindung von Wassermolekülen, c) Chemisorption von  $\text{OH}^-$  [AUGUSTYNSKI 1988]

Bei niedrigem pH-Wert sind die Sauerstoffatome des Titandioxid in der Lage  $\text{H}^+$ -Ionen zu binden, die Oberfläche des Halbleiterpartikels lädt sich positiv auf



Moleküle mit negativ geladenen funktionellen Gruppen, wie z.B. die Carbonylgruppe von Carbonsäuren, können an der positiv geladenen Oberfläche gut elektrostatisch adsorbiert werden, wogegen Moleküle mit positiv geladenen funktionellen Gruppen abgestoßen werden.

Bei höherem pH-Wert hingegen sind die Oberflächen-Hydroxylgruppen in der Lage Protonen abzugeben, so daß sich die Oberfläche negativ auflädt



Bei dem pH-Wert, bei dem gleich viele negative wie positive Oberflächenladungen existieren,



ist die Ladung an der Halbleiteroberfläche ausgeglichen. Dieser pH-Wert wird als *isoelektrischer-Punkt* ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) bezeichnet und stellt eine materialspezifische Konstante dar. Für Titandioxid P25 liegt  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ca. bei  $\text{pH}=6,2$  [HILGENDORFF 1996, S. 18 ff]. Beeinflußt wird  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  jedoch von dem umgebenden Medium, wenn eine spezifische Adsorption von Molekülen an der Titandioxid-Oberfläche vorliegt.

Ändert sich aufgrund des pH-Wertes die Oberflächenladung des Titandioxids, so ändern sich ebenfalls die energetischen Lagen der Bandkanten. Dies hat Einfluß auf die photokatalytischen Redox Eigenschaften des Katalysators.

Nach *Stumm* ergibt sich in Analogie zur *Nernstschen* Gleichung für die Potentialänderung  $\Delta E^{\text{pH}}$  [STUMM 1981]:

$$\Delta E^{\text{pH}} = -2,303 \frac{RT}{F} \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{\text{ZPC}}) \quad (2.-51).$$

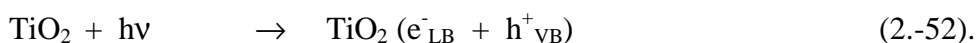
Unter Standardbedingungen verschiebt sich die Lage der Bandkanten mit zunehmenden pH-Wert um 59 mV pro pH-Einheit in negative Richtung. Das Reduktionspotential der Leitungsbandelektronen  $e^-_{\text{LB}}$  wird somit stärker und steigt bei pH 14 auf  $E^-_{\text{LB}} = -0,926 \text{ V}$  an. Das Oxidationspotential der Löcher dagegen fällt auf  $E^+_{\text{VB}} = +2,27 \text{ V}$  ab.

### 2.5.2.2 Reaktionsmechanismus

Bei der photokatalytischen Reaktion mit Titandioxid treten im wesentlichen die folgenden Reaktionen auf [BAHNEMANN 1999; LEGRINI 1993; TURCHI 1990]:

- Anregung des Halbleiters durch Lichtenergie
- Rekombination der Elektron/Loch-Paare
- Redoxreaktion der Elektron/Loch-Paare
- Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ -Ionen und OH-Radikalen sowie organischen Substanzen
- Radikalerzeugung und
- Radikalreaktionen.

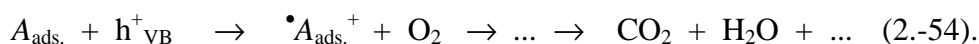
Durch Anregung der Titandioxid-Teilchen mit elektromagnetischer Strahlung ausreichender Energie ( $\geq 3,2 \text{ V}$ ) bilden sich Elektronen/Loch-Paare



Diese können rekombinieren



oder an die Oberfläche des Halbleiters diffundieren und dort direkt mit an Titandioxid adsorbierten Schadstoffen  $A_{\text{ads.}}$  reagieren. Für die Oxidation der adsorbierten organischen Schadstoffmoleküle sind die Löcher im Valenzband  $h^+_{\text{VB}}$  verantwortlich. Im Idealfall verläuft die Oxidation der Schadstoffe vollständig zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsalzen



Parallel zur Oxidation findet eine Reduktion der Leitungsbandelektronen  $e^-_{\text{LB}}$  statt. Hierzu müssen dem System geeignete Akzeptoren, wie z.B. Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid, zugeführt werden



Steht Sauerstoff als Akzeptor zur Verfügung, so entstehen wie bei der Behandlung mit Ozon oder Wasserstoffperoxid Superoxidradikale ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), die an die bei der Oxidation entstehenden organischen Radikalkationen  $\cdot\text{A}_{\text{ads}}$  addiert werden und so ebenfalls zur vollständigen Oxidation beitragen.

Wie bei den Abbaureaktionen mit Ozon und Wasserstoffperoxid leisten auch bei der Photokatalyse OH-Radikale den entscheidenden Beitrag zum Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe. Auf Grund des extrem hohen Oxidationspotentials der Löcher im Valenzband ist es thermodynamisch möglich, die an der Halbleiteroberfläche durch Chemisorption gebundenen OH<sup>-</sup>-Ionen (Ti-OH<sup>-</sup>) oder adsorbiertes Wasser (Ti~H<sub>2</sub>O) unter Bildung von OH-Radikalen (Ti~OH $\cdot$ ) zu oxidieren, die dann ebenfalls an der Oberfläche adsorbiert vorliegen



Die OH-Radikale reagieren mit adsorbierten oder frei in der Lösung vorliegenden organischen Inhaltsstoffen entweder während sie selbst noch an der Oberfläche adsorbiert oder aber nachdem sie bereits in die flüssige Phase diffundiert sind [WEICHHREBE 1994, S. 56].

### 2.5.2.3 Kinetische Betrachtung

Will man bei Bestrahlungsversuchen mit UV-Lampen die zeitliche Konzentrationsabnahme der Edukte kinetisch beschreiben, so erfolgt die Berechnung der Abbaugeschwindigkeit oftmals nach einer Kinetik erster Ordnung (s. Kapitel 2.3.3).

Arbeitet man wie bei der Photokatalyse hingegen mit Solarstrahlung, die im Gegensatz zu einem UV-Strahler keinen konstanten Strahlungsfluß über die gesamte Versuchsdauer aufweist, so ist die Anwendung des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung natürlich nur bedingt möglich [KOSANIC 1998; OKAMOTO 1985b]. Um die Ergebnisse der einzelnen durchgeführten Versuche auf der Plataforma Solar de Almería besser miteinander vergleichbar zu machen wurde jedoch versucht, die Auswertung in Anlehnung an die Gesetzmäßigkeit einer Kinetik 1. Ordnung vorzunehmen.

Da es zur Herleitung der kinetischen Gleichungen hilfreich ist, das Aussehen und den Aufbau des Photoreaktors genauer zu kennen, erfolgt die Ableitung der kinetischen Gleichungen in Kapitel 6.2.1.3, im Anschluß an die Darstellung des Versuchsaufbaus des Photoreaktors auf der Plataforma Solar de Almería.

#### 2.5.2.4 Adsorptionsverhalten des Photokatalysators

Von Metalloxiden ist bekannt, daß sie in wäßriger Lösung in der Lage sind organische Wasserinhaltsstoffe auf ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Auch das bei der Photokatalyse verwendete Titandioxid zeigt diese, für den Reaktionsmechanismus der Photokatalyse sehr wichtige Eigenschaft. [KÜMMEL 1990, S. 58 ff; HOLLEMANN 1985, S. 708 ff].

Diffundieren die bei der Photokatalyse gebildeten Ladungsträger an die Oberfläche des Halbleiters, so können sie dort direkt mit den am Titandioxid adsorbierten Schadstoffen  $A_{\text{ads}}$  reagieren. Die im Valenzband entstandenen Löcher  $h^+_{\text{VB}}$  sind hierbei für die Oxidation der adsorbierten organischen Schadstoffe verantwortlich (s. Gl. 2.-54).

#### 2.5.2.5 Kinetische Betrachtung der Adsorption

Der Reaktionsmechanismus der Photokatalyse setzt sich aus mehreren Schritten zusammen. So sind neben der eigentlichen chemischen Abbaureaktion (Redoxreaktion) Diffusions-, Adsorptions- sowie Desorptionsvorgänge von Bedeutung. Charakterisiert werden kann die Photokatalyse durch die folgenden Teilschritte [HILGENDORFF 1996, S. 14 ff; BEARNS 1992, S. 45 ff]:

- Diffusion der Schadstoffe zur Halbleiteroberfläche
- Adsorption der Schadstoffe an der Oberfläche
- Oxidation der adsorbierten Schadstoffe
- Reduktion der Elektronenlöcher
- Desorption der Reaktionsprodukte und
- Diffusion der Reaktionsprodukte in die homogene Phase.

Geschwindigkeitsbestimmend für die effektive Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanzen ist der am stärksten gehemmte Teilschritt. Diffusionsvorgänge sind nur bei extrem aktiven Katalysatoren und hohen Umsätzen limitierend und daher bei der Anwendung von P25 zu vernachlässigen. Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sind bei heterogen katalysierten Reaktionen häufig schneller als die Redoxreaktionen der Adsorbate an der Oberfläche, so daß in der Regel diese letztgenannten Reaktionen die Gesamtgeschwindigkeit der Photokatalyse bestimmen. Unter der Annahme einer ausreichenden Elektronenakzeptorkonzentration wird letztlich die Geschwindigkeit durch den photokatalytischen Oxidationsschritt der Schadstoffe an der Halbleiteroberfläche bestimmt [WEICGREBE 1994, S. 56 ff; DAVIS 1993; OLLIS 1991].

Unter der Annahme, daß es sich bei der chemischen Reaktion um einen bimolekularen Prozess



handelt, lassen sich bei der heterogenen Katalyse zwei Fälle unterscheiden: Beide Komponenten sind auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert oder aber nur Komponente A ist adsorbiert. Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit [LINDNER 1997, S. 9 ff, MALATO 1997a, S. 6.34 ff; OKAMOTO 1985b]:

$$\text{Langmuir-Hinshelwood} \quad : \quad dc_p/dt = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (2.-59)$$

$$\text{bzw. Eley-Rideal} \quad : \quad dc_p/dt = k \cdot \theta_A \cdot c_B \quad (2.-60).$$

Dabei stellen  $\theta_A$  und  $\theta_B$  den Bedeckungsgrad des Katalysators mit den Komponenten A und B,  $c_B$  die Konzentration des Stoffes B in der Lösung und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar.

Die photokatalytische Umsetzung eines adsorbierten Stoffes  $A_{\text{ads}}$  mit Sauerstoff läßt sich als eine bimolekulare Reaktion auffassen. Der erste Reaktionsschritt bei der Photokatalyse ist aber gewöhnlich die Oxidation eines Substratmoleküls durch ein photogeneriertes Valenzloch des Katalysators. Ist dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend, so handelt es sich formal um eine monomolekulare Oberflächenreaktion, d.h. eine Zerfallsreaktion. Es gilt abgeleitet aus Gleichung 2.-60 mit  $c_B = \text{const.}$  und  $n(A_{\text{ads}})$  als adsorbierte Stoffmenge von A :

$$dc_p/dt = k \cdot \theta_A \quad \text{oder} \quad dc_p/dt = k \cdot n(A_{\text{ads}}) \quad (2.-61).$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist von dem untersuchten System, d.h. der Art des Schadstoffes und den Oberflächen- und Festkörpereigenschaften des Katalysators abhängig und außerdem eine Funktion weiterer Einflußgrößen. Hierbei kann es sich um zugesetzte Oxidations- oder Reduktionsmittel, Intermediate oder andere Substrate handeln. Die Adsorption des Substrats, d.h.  $\theta_A$  bzw.  $n(A_{\text{ads}})$  ist abhängig vom pH-Wert und der Konzentration bzw. adsorbierten Stoffmenge anderer Substanzen [BAHNEMANN 1994].

In Abwesenheit anderer Substanzen läßt sich die Adsorption von A durch eine der bekannten Adsorptionsisothermen beschreiben, gebräuchlich sind insbesondere [LINDNER 1997, S. 10 ff; KÜMMEL 1990, S. 46 ff]:

$$\text{Henry} \quad : \quad n(A_{\text{ads}}) = K_H \cdot C_{A,\text{gl}} \quad (2.-62)$$

$$\text{Freundlich} \quad : \quad n(A_{\text{ads}}) = K_{F1} \cdot [C_{A,\text{gl}}]^{1/K_{F2}} \quad \text{oder} \quad (2.-63)$$

$$\log [n(A_{\text{ads}})] = \log [K_{F1}] + 1/K_{F2} \cdot \log [C_{A,\text{gl}}] \quad (2.-64).$$

Dabei ist  $C_{A,\text{gl}}$  die Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung,  $K_H$ ,  $K_{F1}$  und  $K_{F2}$  sind die zugehörigen Adsorptionskonstanten. Diese lassen sich entsprechend Gleichung 2.-62 bzw. 2.-64 durch Auftragung von  $n(A_{\text{ads}})$  gegen  $C_{A,\text{gl}}$  bzw.  $\log [n(A_{\text{ads}})]$  gegen  $\log [C_{A,\text{gl}}]$  ermitteln. Die adsorbierte Stoffmenge läßt sich aus der experimentell gemessenen Gleichgewichtskonzentration berechnen.

## 2.6 Auswahl der Modellsubstanzen: Eigenschaften, Verwendung, Umweltrelevanz

Die geeignetste Methode, um die Leistungsfähigkeit verschiedener naßchemischer Prozesse miteinander zu vergleichen und den Einfluß der verschiedenen Versuchsparameter festzustellen, besteht darin die Effizienz von Abbauprozessen zu vergleichen.

Im Vorfeld eines eventuellen kommerziellen Einsatzes, d.h. der Reinigung größerer Mengen realer Abwässer, ist es sinnvoll, zunächst den Abbau von Modellschadstoffen im Labormaßstab zu untersuchen. Hierbei lassen sich mit relativ geringem Aufwand wichtige Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse gewinnen und Reaktionsmechanismen verstehen, was bei einer realen Anwendung von großem Nutzen sein kann.

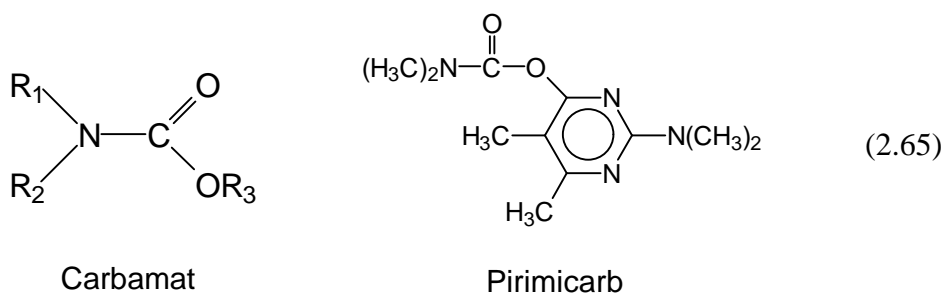
Der Einfluß zumindest einiger Versuchsparameter ist dabei stark von der Art der Modellschadstoff abhängig. Somit galt es geeignete und repräsentative Modellschadstoffe für die Abbauprozesse auszuwählen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften einer Substanz sind dabei wichtige Gesichtspunkte für die praktische Relevanz, aber auch für die Durchführung der Abbauprozesse.

Im folgenden werden die von mir als Modellschadstoffe ausgewählten Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid näher vorgestellt.

### 2.6.1 Pirimicarb

Bei dem insektizid wirkenden Pestizid Pirimicarb handelt es sich um ein spezifisches Blattlausmittel mit nützlingsschonenden Eigenschaften. Der Wirkstoff gehört innerhalb der Pestizide zur Gruppe der Carbamate. Carbamate haben sich als interessante Alternative zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen entwickelt, deren Anwendung aus ökologischen und toxikologischen Gründen mehr und mehr eingeschränkt worden ist.

Als Carbamate bezeichnet man die Ester und Salze der Carbaminsäure und ihrer N-substituierten Derivate [ZENECA 1996; ULLMANN 1976, S. 209 ff]. Pirimicarb stellt ein sog. Dimethylcarbamat dar.



In Tabelle 2.-3 sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Pirimicarb zusammengestellt.

**Tab. 2.-3** Chemisch-physikalische Eigenschaften von Pirimicarb [ZENECA 1996]

Name (common name)	Pirimicarb
Chemische Bezeichnung nach IUPAC	2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-pyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat
CAS-Nr.	23103-98-2
Summenformel	$C_{11}H_{18}O_2N_4$
Molare Masse	$238,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aggregatzustand	fest
Farbe	weiß
Schmelzpunkt	$90,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt	zersetzt sich vor Erreichen des Siedepunktes
Dampfdruck	$4,4 \cdot 10^{-7} \text{ kPa}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Löslichkeit	Wasser: $3,06 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Methanol: $230 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
Formulierung	Pirimor-Granulat

Die insektiziden Carbamate wirken physiologisch analog wie die insektiziden Phosphate. In beiden Fällen wird primär das für die Nervenreizleitung wichtige Enzym Acetylcholinesterase durch Komplexierung blockiert. Anschließend wird der N-Methyl-carbamoyl-Rest auf das Enzym übertragen, wodurch dieses inaktiviert wird. Die eigentliche Abtötung der Insekten ist weitgehend auf eine tiefgreifende Störung des neuroendokrinen Systems zurückzuführen mit Sekundärfolgen wie Fehlsteuerung der Diurese und anderer wichtiger Lebensvorgänge. Abhängig von den Transportvorgängen am Wirkungsort und vom Metabolismus im Körper des Insekts entwickeln viele Carbamate ausgesprochen spezifische Wirkungen, d.h. sie töten gewisse Insektenarten bevorzugt ab [WEGLER 1970, S. 219 ff].

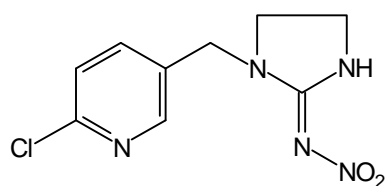
Pirimicarb wurde in Deutschland bereits Anfang der 70er Jahre als Pflanzenschutzmittel zugelassen. Durch die Entwicklung neuerer blattlausspezifischer Insektizide ist der Einsatz von Pirimicarb in der Landwirtschaft in den letzten Jahren zurückgegangen [BBA 1999].

Dennoch wurden z.B. in einer von 1993 bis 1996 durchgeführten Studie des hessischen Ministeriums des Innern und für Landwirtschaft, Forsten und Naturschutz Rückstände von Pirimicarb in Äpfeln nachgewiesen [MfLFN 1998].

## 2.6.2 Imidacloprid

Bei Imidacloprid handelt es sich um eine insektizid wirkende Verbindung aus der Gruppe der Chloronicotinyl-Pestizide. Imidacloprid zeigt eine überlegene Wirkung bei sog. saugenden Insekten wie Zikaden, Blattläusen und verschiedenen Käferarten [BBA 1999; ELBERT 1991].





(2.-66)

Imidacloprid

Die Bezeichnung Chloronicotinyl ergibt sich aus der entfernten Verwandtschaft der Struktur von Imidacloprid zu Nikotin. Auch wird mit dieser Namensgebung der Bedeutung des Chloropyridyl-Restes für die überlegene Effizienz des Wirkstoffmoleküls Imidacloprid Rechnung getragen [LEICHT 1996].

In Tabelle 2.-4 sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Imidacloprid zusammengestellt.

**Tab. 2.-4** Chemisch-physikalische Eigenschaften von Imidacloprid [BAYER 1997]

Name (common name)	Imidacloprid
Chemische Bezeichnung nach IUPAC	1-(6-chloronicotinyl)-2-nitroiminoimidazolidin
CAS-Nr.	138261-41-3
Summenformel	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Molare Masse	$255,66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aggregatzustand	fest
Farbe	beige
Schmelzpunkt	ca. $135 \text{ }^\circ\text{C}$
Dampfdruck	$0,1 \cdot 10^{-9} \text{ hPa}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Löslichkeit	Wasser: $0,61 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Dichlormethan: $55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
Formulierung	Confidor, Gaucho

Acetylcholin ist der wichtigste excitatorische Neurotransmitter im zentralen Nervensystem von Insekten. Wie erwähnt beruht die toxische Wirkung von zwei wichtigen insektiziden Stoffklassen, den Phosphorsäureestern und den Carbamaten auf einem Eingriff in die cholinerge Signalübertragung. Es treten jedoch immer häufiger Schadinsekten auf, die gegen die breit eingesetzten Acetylcholinesterase-Hemmer resistent geworden sind. Imidacloprid ist der erste kommerziell entwickelte Vertreter einer neuartigen Stoffklasse, die mit einem anderen Wirkmechanismus der Resistenz gegen Acetylcholinesterase-Hemmer zuverlässig begegnen kann [METHFESSEL 1992; ABBINK 1991].

*Sattelle* und seine Arbeitsgruppe zeigten, daß Imidacloprid als Agonist am nikotinergen Acetylcholinrezeptor eines Motoneurons der Schabe wirkt. Auch konnte gezeigt werden, daß die nikotinergen Acetylcholinrezeptoren in Säugetieren von Chloronicotinylen viel weniger oder gar nicht angegriffen werden [BAI 1991]. Imidacloprid ist ein gutes Beispiel dafür, daß ein selektiv wirkendes Insektizid gefunden werden konnte, obwohl sein molekulares Target, der nikotinerge Acetylcholinrezeptor sowohl im Säugetier als auch im Insekt vorkommt. Im Unterschied zu Nikotin, welches sowohl bei Säugetieren als auch bei Insekten gleichermaßen toxisch ist, weist Imidacloprid bei wesentlich gesteigerter insektizider Wirkung eine geringere Säugetiertoxizität auf. Wie Tabelle 2.-5 zeigt, erweist sich Imidacloprid auch gegenüber Pirimicarb als besser wirksames Insektizid.

**Tab. 2.-5** Selektive Toxizität von Imidacloprid im Vergleich zu anderen blattlausspezifischen Insektiziden [LEICHT 1996]

	Toxizität Ratte LD <sub>50</sub> mg·kg <sup>-1</sup>	Toxizität Blattläuse LD <sub>50</sub> mg·kg <sup>-1</sup>	Sicherheitsfaktor Ratte / Blattlaus
<b>Organophosphate</b> <i>Oxydemeton-methyl</i>	70	0,98	71
<b>Carbamate</b> <i>Pirimicarb</i>	150	0,5	300
<b>Pyrethroide</b> <i>Cyfluthrin</i>	400	0,024	17000
<b>Chloronicotinyne</b> <i>Imidacloprid</i>	450	0,062	7300
<b>Nikotin</b>	50	> 5	< 10

Zur Markteinführung in Deutschland gelangte Imidacloprid im Jahre 1991. In den letzten Jahren ist Imidacloprid zur Bekämpfung von Blattläusen zum weltweit am meisten eingesetzten Insektizid geworden. Produziert wird Imidacloprid von der Fa. Bayer AG. Nicht zuletzt auch durch den globalen Erfolg von Imidacloprid-Produkten ist die Bayer AG im Bereich der Insektizide zum weltweit größten Anbieter geworden. Im Jahr 1998 hat der jährliche Umsatz mit Imidacloprid-Produkten die Marke von einer Milliarde DM überschritten [BAYER 1998].

### 3 Analytische Methoden

#### 3.1 Analyse der Insektizide mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Beide Insektizide können aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und ihrer guten chromophoren Eigenschaften mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und UV-Detektor gut detektiert und quantifiziert werden.

##### 3.1.1 Pirimicarb

Für die auf der Plataforma Solar de Almería durchgeführten Feldversuche wurde die flüssigchromatographische Analytik von Pirimicarb auf einer HPLC-Anlage der Fa. Hewlett-Packard (HP1050, Auswertesoftware HPChemstation) durchgeführt.

Für die Detektion und Quantifizierung im Labor an der Universität Bremen wurde mit einer HPLC-Anlage der Fa. Gynkotec (Pumpe Modell 480, Degaser DG 503, Autosampler GINA 50) gearbeitet, detektiert wurde mit einem UV/Dioden-Array-Detektor (Fa. Gynkotec UVD 320S, Auswertesoftware Gynkosoftware Vers. 5.30).

Für die HPLC-Messungen mit einem Massenspektrometer (MS) als Detektor wurde eine HPLC-Anlage der Fa. Hewlett-Packard (HP1100, Auswertesoftware HPChemstation Vers. 6.01) verwendet, ausgestattet mit einem MS-Detektor Hewlett-Packard 1100-MSD. Durchgeführt wurden die HPLC-MS Messungen an der Universität Bremen, im Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT, AK Bioorganische Chemie, Prof. Dr. B. Jastorff).

Aufgrund von unterschiedlichen Applikationen konnten die HPLC-Bedingungen für die Versuche auf der PSA und der Laborversuche nicht einheitlich gewählt werden. In Tabelle 3.-1 sind die HPLC-Methoden für Pirimicarb angegeben [HONING 1994; CABRAS 1989].

**Tab. 3.-1** HPLC-Bedingungen für Pirimicarb

	<b>Pirimicarb</b>	
	<b>Plataforma Solar de Almería</b>	<b>Universität Bremen</b>
<b>Trennsäule</b>	LiChroCART® 125-4 (RP <sub>18</sub> , 5 µm)	LiChroCART® 250-4 (RP <sub>18</sub> -endc., 5 µm)
<b>Eluent</b>	Methanol / Puffer (pH 7) (65 / 35 v/v)	Methanol / Puffer (pH 7) (65 / 35 v/v)
<b>Detektionswellenlänge</b>	245 nm	245 nm
<b>Flußgeschwindigkeit</b>	1000 mm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	700 mm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>
<b>Retentionszeit</b>	ca. 7,1 min	ca. 8,2 min

Zur quantitativen Bestimmung von Pirimicarb wurden Linearitätsprüfungen der Detektoren durchgeführt [SKOOG 1996; GOTTWALD 1993; ACED 1991].

Für die Versuche auf der PSA wurde eine 4-Punkt Kalibrierung (4-fach Bestimmung) für den Bereich von 1 bis 20 mg·dm<sup>-3</sup> Pirimicarb durchgeführt. Die erhaltene maximale Standardabweichung (bezogen auf die Peakfläche in min·Absorptionseinheiten) der einzelnen Kalibrierpunkte betrug 0,96 %. Es konnte über den gesamten Bereich eine Linearität mit einem Korrelationsfaktor  $r^2 > 0,99$  bestimmt werden (s. Anhang 3.-A) [FUNK 1992, S. 10 ff].

Für die an der Universität Bremen durchgeführten Versuche wurden zwei Kalibrierungen verwendet. Durchgeführt wurde eine 6-Punkt Kalibrierung (6-fach Bestimmung) für den Bereich von 0,156 bis 5 mg·dm<sup>-3</sup>. Hier betrug die maximale Standardabweichung 0,93 %. Für die Dunkeladsorptionsversuche wurde eine 7-Punkt Kalibrierung (6-fach Bestimmung) für den Bereich von 5 bis 20 mg·dm<sup>-3</sup> durchgeführt. Die maximale Standardabweichung für diese Kalibrierung betrug 1,19 %. Für beide Kalibrierungen konnten über den gesamten Bereich Linearitäten mit einem Korrelationsfaktor  $r^2 > 0,99$  bestimmt werden (s. Anhang 3.-B).

Um ein Verstopfen der HPLC-Kapillaren zu vermeiden wurden alle Proben die aus Titandioxid-Suspensionen entnommen wurden, vor dem Messen filtriert. Hierzu verwendet wurden Polyvinylidendifluorid-Membran-Einmalfilter der Firmen Waters bzw. Machery-Nagel (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm, Volumen 5 ml).

Zur Überprüfung der Filtration wurde die Wiederfindung bei unterschiedlichen Pirimicarb-Konzentrationen bestimmt. Hierzu wurden fünf Proben ohne Titandioxid quantifiziert. Im Anschluß wurde Titandioxid (200 mg·dm<sup>-3</sup>) zu den Proben gegeben. Nach 10 Sekunden Durchmischung wurden die Proben nun filtriert und erneut quantitativ untersucht. Die bestimmten Wiederfindungsraten der Filtration lagen bei Pirimicarb über 98 % (s. Anhang 3.-D).

### 3.1.2 Imidacloprid

Für die Versuche mit Imidacloprid wurden die gleichen HPLC-Anlagen wie für die Quantifizierung von Pirimicarb eingesetzt.

Auch beim Imidacloprid wurden für die Versuche auf der PSA und für die Versuche im Labor an der Universität Bremen unterschiedliche Applikationen verwendet. Die HPLC-Bedingungen für Imidacloprid sind in Tabelle 3.-2 angegeben [FERNANDEZ-ALBA 1996].

**Tab. 3.-2** HPLC-Bedingungen für Imidacloprid

	<b>Imidacloprid</b>	
	<b>Plataforma Solar de Almería</b>	<b>Universität Bremen</b>
<b>Trennsäule</b>	LiChroCART® 125-4 (RP <sub>18</sub> , 5 µm)	LiChroCART® 250-4 (RP <sub>18</sub> -endc., 5 µm)
<b>Eluent</b>	Acetonitril / Wasser (pH 3) (25 / 75 v/v)	Methanol / Puffer (pH 7) (36 / 64 v/v)
<b>Detektionswellenlänge</b>	270 nm	270 nm
<b>Flußgeschwindigkeit</b>	1000 mm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	800 mm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>
<b>Retentionszeit</b>	ca. 7,8 min	ca. 9 min

Auch für Imidacloprid wurden Linearitätsprüfungen der Detektoren durchgeführt. Für die Versuche auf der PSA wurde mit einer dort vorhandenen Kalibrierung gearbeitet. Überprüft wurde diese vor jeder Meßreihe durch eine Kontrollmessung einer Probe bekannter Konzentration (20 mg·dm<sup>-3</sup>). Bezug nehmend auf diese Messung wurde über die Peakfläche die entsprechende Imidacloprid-Konzentration bestimmt.

Für die an der Universität Bremen durchgeführten Versuche wurden wie bei Pirimicarb zwei Kalibrierungen verwendet. Zum einen eine 6-Punkt Kalibrierung (6-fach Bestimmung) für den Bereich von 0,156 bis 5 mg·dm<sup>-3</sup>. Hier betrug die maximale Standardabweichung 0,88 %. Für die höheren Konzentrationsbereiche wurde eine 7-Punkt Kalibrierung (6-fach Bestimmung) für den Bereich von 5 bis 20 mg·dm<sup>-3</sup> durchgeführt. Die maximale Standardabweichung für diese Kalibrierung betrug 0,90 %. Auch für Imidacloprid konnten für beide Kalibrierungen über den gesamten Bereich Linearitäten mit einem Korrelationsfaktor  $r^2 > 0,99$  bestimmt werden (s. Anhang 3.-C).

Die Wiederfindungsraten für die Filtration der Titandioxid-Suspensionen lagen bei Imidacloprid für alle überprüften Konzentrationen über 98 % (s. Anhang 3.-D).

### **3.2 Identifizierung von Abbauprodukten mittels Gaschromatographie-Massenspektrometer-Kopplung**

Zur Identifizierung von während der oxidativen Behandlung entstehenden Abbauprodukten wurde versucht diese mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometer-Kopplung (GC-MS) zu analysieren.

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem GC-MS-Gerät ITS 40 der Fa. Finnigan MAT, ausgerüstet mit einem automatischen Probengeber. Das ITS 40 arbeitet zur Detektion mit einem Ion-Trap-Massenspektrometer, die Auswertung der Messungen erfolgte über einer Auswertesoftware der Fa. Finnigan MAT [FINNIGAN 1989].

### 3.2.1 Pirimicarb

Zur Identifizierung von Pirimicarb und seinen Photoabbauprodukten wurden diese mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der wäßrigen Phase der Versuchslösung isoliert. Zur Probenaufarbeitung wurde die wäßrige Probe 3 mal mit je 20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden im Anschluß über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer fast bis zur Trockene eingengt. Reste von Lösungsmittel wurden im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand wurde zur GC-MS-Messung mit Hexan aufgenommen [SAMKO 1998, YRIEIX 1996; BENFENATI 1990].

Von bei der Photooxidation entstehenden Abbauprodukten ist bekannt, daß diese oftmals polarer sind als die entsprechenden Ausgangsverbindungen [CLIMENT 1996; PIRISI 1996]. Die gaschromatographische Bestimmung von sehr polaren Substanzen ist jedoch nur sehr schwer durchzuführen, da diese bei der Verwendung einer polaren stationären Phase stark zurückgehalten und so nur schwer eluiert werden können [GOTTWALD 1995, S. 139 ff]. Deshalb ist es notwendig, vor der gaschromatographischen Bestimmung eine Derivatisierung der zu identifizierenden Abbauprodukte mit Ethylelessigsäureanhydrid durchzuführen [MÜLLER 1998, S. 24 ff, ]. Zur Acetylierung wird der wäßrigen Probe Ethylelessigsäureanhydrid zugesetzt. Nach 20 minütigem Rühren wird die Probe wie oben mittels Extraktion weiter aufgearbeitet [YAMAMOTO 1980; BROOKS 1964].

Da die Abbauprodukte nur qualitativ und nicht quantitativ untersucht werden sollten, wurde auf eine umfassende Bestimmung von Wiederfindungsraten bei der Extraktion und der Derivatisierung verzichtet.

Die Parameter der GC-MS-Messungen für Pirimicarb und seine Photoabbauprodukte sind in Tabelle 3.-3 zusammengestellt.

**Tab. 3.-3** GC-MS-Bedingungen für Pirimicarb

Stationäre Phase	Hewlett-Packard HP-5-MS Fused silica Kapillartrennsäule Länge: 30 m Filmdicke: 0,25 µm Innendurchmesser: 0,25 mm
Injektion	Splitlos
Injektionsvolumen	2 mm <sup>3</sup>
Injektionstemperatur	260°C
Transferlinetemperatur	260°C
Temperaturprogramm	50°C bis 110°C bei 6°C·min <sup>-1</sup> , 1 min isotherm 110°C bis 260°C bei 10°C·min <sup>-1</sup> , 1 min isotherm
Trägergas	Helium 5.0
Fließgeschwindigkeit	1 cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>
Ionisation; Spannung	Elektron Impact; 70 eV
Betriebsdruck	0,133 Pa

### 3.2.2 Imidacloprid

Zur Identifizierung von Imidacloprid und seinen Photoabbauprodukten wurde ebenfalls versucht diese mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der wäßrigen Phase zu isolieren. Als Lösungsmittel zur Extraktion wurde Dichlormethan verwendet. Im Anschluß an die Extraktion wurde das Dichlormethan im Stickstoffstrom abgeblasen, der Rückstand wurde zur Injektion in das GC-MS-System mit n-Hexan aufgenommen [PATZKE 1998; VILCHEZ 1996].

Da die Aufarbeitung der Proben mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht die erhofften Ergebnisse ergab (s. Kap. 8.2), wurde als alternative Aufbereitungsmethode der wäßrigen Proben die Festphasenextraktion verwendet [WEBER 1996; JOHNSON 1991].

Die Festphasenanreicherung erfolgte mit dem Baker-10 „spe“-System. Als Festphase wurde eine Octadecyl-Phase der Fa. Baker verwendet [BAKER 1997]. Vor Beginn der Anreicherung wurde die Säule zum Säubern mit n-Hexan, Aceton, Methanol und bidestilliertem Wasser konditioniert. Im Anschluß wurde die wäßrige Probe mittels eines Wasserstrahlvakuum über die Säule gegeben. Es wurde mit bidestilliertem Wasser nachgespült und anschließend mit 5 ml Aceton eluiert. Der Vorteil der Festphasenextraktion liegt in der Möglichkeit große Probenvolumina zu extrahieren. Die adsorbierten Abbauprodukte können im Anschluß mit kleinen Volumina an Lösungsmittel von der Festphase eluiert werden. Nach Überführung in n-Hexan erfolgte die Injektion in das GC-MS-System.

Auch bei Imidacloprid sollten die Photoabbauprodukte nur qualitativ erfaßt werden. Deshalb wurde wiederum auf eine umfassende Bestimmung der Wiederfindungsraten der einzelnen Teilschritte verzichtet.

Die zur Analytik von Imidacloprid und seinen Photoabbauprodukten zugrunde liegenden GC-MS-Parameter sind in Tabelle 3.-4 dargestellt.

**Tab. 3.-4** GC-MS-Bedingungen für Imidacloprid

Stationäre Phase	Hewlett-Packard HP-5-MS Fused silica Kapillartrennsäule Länge: 30 m Filmdicke: 0,25 µm Innendurchmesser: 0,25 mm
Injektion	Splitlos
Injektionsvolumen	2 mm <sup>3</sup>
Injektionstemperatur	250°C
Transferlinetemperatur	250°C
Temperaturprogramm	100°C; 1 min isotherm 100°C bis 260°C bei 10°C·min <sup>-1</sup> , 5 min isotherm
Trägergas	Helium 5.0
Fließgeschwindigkeit	1 cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>
Ionisation; Spannung	Elektron Impact; 70 eV
Betriebsdruck	0,133 Pa

### 3.3 Ozonkonzentration in der Flüssigphase

Das für die photolytisch induzierte Oxidation benötigte Ozon wurde mit einem Ozonisator (Labor Ozonisator 301 mit Wasserkühlung der Fa. Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH) aus synthetischer Luft erzeugt und in den Reaktor eingeleitet (Versuchsaufbau s. Kap. 5.2.1) [SANDER].

Die quantitative Bestimmung von Ozon in der Flüssigphase wurde durch iodometrische Titration nach DIN 38408-Teil 3 vorgenommen. Hierbei wird Iodid durch Ozon zu Iod oxidiert, das mit Stärke eine blaue Einlagerungsverbindung bildet, die durch Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt wird. Aus dem Verbrauch an Natriumthiosulfat-Lösung wird die Konzentration an Ozon in der Wasserprobe ermittelt [DIN 38408 1993].

Im Laborozonisator 301 kann über die angelegte Spannung und der daraus resultierenden Stromstärke die erzeugte Ozonmenge variiert werden. Zur Kalibrierung des Ozonisators wurden folgende Messungen durchgeführt:

Um zu prüfen, ob die Ozonerzeugung über die Zeit konstant verläuft, wurde die Ozonkonzentration bei der größten möglichen Stromstärke und konstantem Luftstrom über unterschiedliche Zeitintervalle bestimmt (Stromstärke=0,5 A, Gasvolumen=10 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>). Um die Abhängigkeit der angelegten Spannung auf die Ozonerzeugung zu bestimmen, wurden Versuche bei unterschiedlichen Spannungen und konstantem Luftstrom durchgeführt (Stromstärke=0,2 bis 0,5 A, Gasvolumen=10 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>).

Für beide Versuchsreihen konnten Linearitäten mit einem Korrelationskoeffizienten  $r^2 > 0,99$  bestimmt werden (s. Anhang 3.-E).

### 3.4 Biologische Testverfahren

Das letztendliche Ziel der oxidativen Abwasserbehandlung ist der vollständige Abbau von organischen Inhaltsstoffen zu Kohlendioxid, Wasser und Stickoxiden. Erst wenn dieses Ziel erreicht ist, kann von einer Eliminierung des Gefährdungspotentials der Substanzen ausgegangen werden.

Nicht vernachlässigt werden sollte daher die Überprüfung von Toxizitäten während der Abbauprozesse, da die Bildung von Abbauprodukten, die toxischer sein können als die eingesetzten Ausgangsverbindungen, grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden kann.

#### 3.4.1 Leuchtbakterien-Test

Bei dem sog. Leuchtbakterien-Test handelt es sich um einen empfindlichen biologischen Kurzzeit-Test, bei dem die Hemmwirkung einer Abwasserprobe auf die Lichtemission von Leuchtbakterien zur Ermittlung der akut toxischen Eigenschaften der eingesetzten Probe



bestimmt wird. Als Modellorganismus wird im Leuchtbakterien-Test das marine halophile Photobakterium *Vibrio fischeri* eingesetzt [DIN38412 1991].

Der Leuchtbakterien-Test stellt ein anerkanntes und standardisiertes Verfahren dar, das sich durch einfache Handhabung, kurze Analysezeit und gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auszeichnet [ZIESENISS 1995; NEALSON 1987].

In einem statischen Test wird mittels eines Luminometers (Fa. DR.LANGE) die Hemmung der Lichtemission ermittelt. Hierzu wird mit definierten Volumina des Testwassers eine Verdünnungsreihe hergestellt, alles wird bei 15°C temperiert. Testkriterium ist die nach einer Kontaktzeit von 30 min gemessene Leuchtintensitätsabnahme gegenüber einem Kontrollansatz. Die Durchführung des Leuchtbakterien-Tests, das entsprechende Ansetzen der Verdünnungsreihe sowie die Auswertung, erfolgte nach der DIN-Vorschrift 38412-Teil 34.

### 3.4.2 Daphnien-Test

Neben dem Leuchtbakterien-Test wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Daphnien-Test zur Bestimmung der Toxizitäten der Abwasserproben verwendet. Der Daphnien-Test gehört ebenso wie der Leuchtbakterien-Test zu den biologischen Kurzzeit-Tests.

Über Verdünnungsstufen der Abwasserprobe wird die akut toxische Wirkung gegenüber Daphnien bestimmt. Der verwendete Modellorganismus *Daphnia magna STRAUS* gehört innerhalb der Klasse der Krebstiere zu den sog. Blattfußkrebse (Phyllopora). Als Maß der toxischen Wirkung wird die Schwimmunfähigkeit der Daphnien nach einer Kontaktzeit mit dem Abwasser von 24 Stunden bestimmt.

Auch der Daphnien-Test läßt sich einfach handhaben und weist eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. Die Aufzucht der Daphnien ist im Labor gut durchzuführen. Die Durchführung des Daphnien-Test erfolgte nach der DIN-Vorschrift 38412-Teil 30 [DIN 38412 1989].

## 3.5 Bestimmung von Summenparametern

Zur Beurteilung der Gewässergüte werden neben der Konzentrationsangabe von einzelnen Stoffen (z.B. Schwermetalle, Cyanide etc.) oft sog. Summenparameter herangezogen. Zu den Konzentrationsangaben dieser Summenparameter tragen mehrere Komponenten des Abwassers bei.

### 3.5.1 Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>)

Unter dem biologischen Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) eines Abwassers versteht man die Menge an Sauerstoff, die im Wasser lebende Mikroorganismen zur Oxidation organischer

Abwasserinhaltsstoffe bei 20°C in 5 Tagen benötigen. Er gibt somit eine wichtige Information über die biologische Abbaubarkeit der organischen Abwasserinhaltsstoffe.

Die Bestimmung des BSB<sub>5</sub> erfolgt nach DIN 38409-Teil 51 [HACH 1990; DIN 38409 1987]. Da Ozon und Wasserstoffperoxid das Meßergebnis verfälschen, sind diese vor der Analyse zu entfernen. Da der Zerfall von Ozon durch Hydroxidionen stark begünstigt wird, reicht es zur Entfernung von Ozon aus, den pH-Wert der Probe mit Natronlauge auf pH > 10 einzustellen und einige Minuten zu rühren. Die Entfernung von Wasserstoffperoxid erfolgt durch die Zugabe des Enzyms Katalase, wodurch Wasserstoffperoxid spontan zu Sauerstoff und Wasser zerfällt [WAGNER 1984].

### 3.5.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der Summenparameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) gibt Aufschluß über die in einem Wasser enthaltenen und durch das Oxidationsmittel Kaliumdichromat oxidierbaren Inhaltsstoffe.

Die Bestimmung des CSB erfolgt generell nach der DIN 38409-Teil 41 [DIN 38409 1980]. Die in dieser Arbeit angegebenen CSB-Werte wurden mit einem von der Fa. Hach entwickelten, in Anlehnung an die DIN-Norm durchzuführenden Küvettentest bestimmt.

Zur Bestimmung des CSB wird die Analysenprobe in einer Einwegküvette mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel, einer Silberverbindung als Katalysator und Quecksilber-(II)-sulfat unter definierten Bedingungen erhitzt. Organische Verbindungen werden unter diesen Bedingungen weitestgehend oxidiert, ausgenommen sind wenige Verbindungen mit ganz bestimmten Strukturelementen (z.B. Pyridinring, quaternäre Stickstoff-Verbindungen). Die verbrauchte Menge Dichromat wird colorimetrisch bestimmt [GIBBS 1992].

## 4 Photooxidation mit Wasserstoffperoxid

### 4.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, wird bei der photochemischen Oxidation mittels UV-Licht und Wasserstoffperoxid das Oxidationsmittel in einem Wellenlängenbereich von 200-260 nm in OH-Radikale homolysiert. Diese sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials in wäßrigen Lösungen für den Schadstoffabbau verantwortlich.

Die Effizienz dieses Verfahrens ist unter anderem von folgenden Einflußfaktoren abhängig:

#### - Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe

Die Art und Konzentration der vorhandenen Abwasserinhaltsstoffe beeinflusst die erforderliche Menge an Oxidationsmittel, den erforderlichen Energieeintrag sowie die Auswahl der geeigneten UV-Strahlungsquelle. Eine eventuelle Trübung des zu behandelnden Abwassers beeinflusst die Eindringtiefe der UV-Strahlung und damit die optimalen Abmessungsverhältnisse des UV-Reaktors. Zusätzliche organische Wasserinhaltsstoffe wie Lösungsmittel oder Formulierungshilfsmittel können zu einer Erhöhung des Wasserstoffperoxid- und Energiebedarfs führen. Anorganische Inhaltsstoffe wie Nitrat, Nitrit, Carbonat oder Hydrogencarbonat, die im Abwasser enthalten sind, können die Absorptionseigenschaften des zu behandelnden Abwassers beeinflussen oder als OH-Radikalfänger wirken und damit den Behandlungserfolg beeinflussen.

#### - UV-Strahlungsquelle, Energiebedarf und Reaktorgeometrie

Eine geeignete UV-Strahlungsquelle muß vor allem anhand der Absorptionseigenschaften der zu behandelnden Abwässer sowie der zugesetzten Oxidationsmittel ausgewählt werden. Neben den Wasserinhaltsstoffen beeinflusst insbesondere die Strahlungsdichte der verwendeten UV-Strahler den erforderlichen Energieeintrag. Auch ist eine zentrale Anordnung des Strahlers im Reaktionsraum Voraussetzung für eine gute Strahlungsverteilung.

#### - Wasserstoffperoxid-Eintrag

Zunehmende Mengen an Wasserstoffperoxid können die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grad erhöhen. Bei zu hohen Konzentrationen von Wasserstoffperoxid haben jedoch Rekombinationsreaktionen sowie eine durch die Lichtabsorption des Wasserstoffperoxids verursachte Absenkung der Strahlungsflußdichte eine entgegengesetzte Wirkung.

#### - pH-Wert und Temperatur

Der pH-Wert beeinflusst die Bildung von OH-Radikalen und kann somit zur Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Eine Temperaturerhöhung bewirkt im allgemeinen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch kann eine Temperaturerhöhung einen Austrag flüchtiger Verbindungen bewirken.

### - Sauerstoff im Reaktionsgefäß

Durch zusätzliches Einleiten von Sauerstoff kann zum einen ein Abbruch radikalischer Reaktionsmechanismen durch Rekombinationsreaktionen vermindert werden, zum anderen können in Gegenwart von Sauerstoff die photolytisch oder über OH-Radikale gebildeten Substratradikale in Peroxyradikale überführt werden. Diese Radikale sind in der Lage, die Reaktionskette weiterzuführen.

Obwohl die photolytisch induzierte Oxidation von diversen Parametern beeinflusst wird, erweist sich das Verfahren auf dem Gebiet der Behandlung spezifischer Problemwasser-Inhaltsstoffe als äußerst effektiv. Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der photolytisch induzierten Oxidation erstrecken sich über Untersuchungen zu Abwässern mit anorganischen Inhaltsstoffen, konkret anfallenden Prozeßwässern, organischen Einzelstoffen sowie Pestiziden. In Tabelle 4.-1 sind einige Anwendungen der UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung aufgeführt.

**Tab. 4.-1** Anwendungen der UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung

Schadstoff / Anwendungsziel	Verfahren	Quelle
<b>Abwässer</b>		
- Schwermetallkomplexe	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[GÖTZELMANN 1991; OTT 1989]
- Textilfärbereiabwässer	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[LEDAKOWICZ 1999; REIBIG 1991]
- Galvanikabwässer	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[SÜPITZ 1995]
- fotografische Entwicklerbäder	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[ENGELMOHR 1999]
- Deponiesickerwässer	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[THIEMANN 1995; HÖVELMANN 1993; KÖPPKE 1991b]
<b>Einzelstoffe</b>		
- Organika in Trinkwasser	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[MALAIYANDI 1980]
- PAK's	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[CHEN-HAMACHER 1995]
- Tetrachlorkohlenstoff	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[THIEMANN 1986]
- Phenole, Chlorbenzole	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[MÜLLER 1998; SCHULTE 1991]
<b>Herbizide und Pestizide</b>		
- Atrazin, Methoxychlor	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[REHBERG 1994; HESSLER 1993; VIEHWEG 1992]
- Carbamate	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[ZHONG 1997]
- Phosphorsäureester	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[HICKE 1987]
- Lindan, Aldrin	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[DULLIN 1993; BANDEMER 1987]

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid bei der photolytisch induzierten Oxidation näher untersucht.

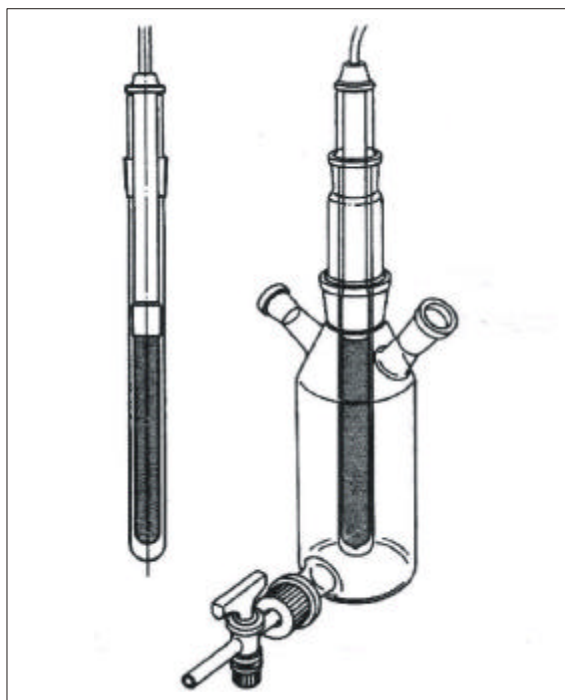
## 4.2 Experimentelles

Die Versuche mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurden alle im Labor in einem UV-Batchreaktor durchgeführt.

### 4.2.1 Bestrahlungsapparatur

Zur Ermittlung der kinetischen Parameter der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurden diskontinuierliche Versuche in einem 750 cm<sup>3</sup> fassenden UV-Tauchlampenreaktor durchgeführt.

Die notwendige UV-Strahlung wurde mit Hilfe einer Strahlungsquelle gewonnen, welche in den Reaktor integriert ist. Eingesetzt wurde ein Niederdruckstrahler der Fa. Heraeus Noblelight, Typ TNN 15/32. Dieser setzt sich aus einem Strahler und einem Tauchrohr zusammen.



**Abb. 4.-1** UV-Tauchlampenreaktor und Quecksilberniederdruckstrahler TNN 15/32 [HERAEUS 1995]

Bei einer Wellenlänge von 254 nm ist die Strahlungsleistung  $\Phi$  des TNN 15/32 mit ca. 90% der Gesamtleistung am größten [HERAEUS 1995].

Überprüft wurde die Strahlungsleistung  $\Phi$  des Hg-Nd-Strahlers bei  $\lambda=254$  nm mit Hilfe eines chemischen Aktinometers [MARK 1990]. Es wurde ein molarer Quantenfluß  $I_0$  von  $6,2 \cdot 10^{-6}$  Einstein $\cdot$ s<sup>-1</sup> ermittelt. Die mit diesem Wert berechnete Strahlungsleistung  $\Phi$  betrug 2,92 W, dies entspricht einer Leistung von 97% bezogen auf die vom Hersteller angegebene Leistung von 3 W [HERAEUS 1995; SCHULZ 1993; PETTINGER 1992, S. 26 ff].

Das jeweilige Volumen der zu bestrahlenden Reaktionslösung betrug  $500 \text{ cm}^3$ . Um eine Erwärmung der Reaktionslösung auszuschließen, bzw. die entsprechende Temperierung der Reaktionslösung zu gewährleisten, wurde der UV-Tauchlampenreaktor mittels einer Wasserkühlung temperiert.

Während der Bestrahlungsversuche sorgte ein Magnetrührer für eine gute Durchmischung des Probenwassers. Die Proben für analytische Untersuchungen wurden am Reaktor durch den unteren Auslaßhahn entnommen.

#### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Die in den Bestrahlungsversuchen eingesetzten Reaktionslösungen wurden aus bidestilliertem Wasser unter Zusatz der entsprechenden Insektizide ( $2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) hergestellt. Die pH-Wert Einstellung (pH 4, 7 und 10) erfolgte mit  $0,01$  molarer Salzsäure- bzw. Natriumhydroxyd-Lösung.

Die Reaktionslösung wurde vor Versuchsbeginn in den UV-Tauchlampenreaktor gegeben und der Magnetrührer wurde eingeschaltet. Nach Inbetriebnahme des UV-Strahlers wurde dieser vor Versuchsbeginn ca.  $15 \text{ min}$  brennen gelassen um einen konstanten Strahlungsfluß zu gewährleisten. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Wasserstoffperoxid wurde der UV-Strahler in den UV-Reaktor eingesetzt und mit der Probenahme zum Zeitpunkt  $t=0$  begonnen.

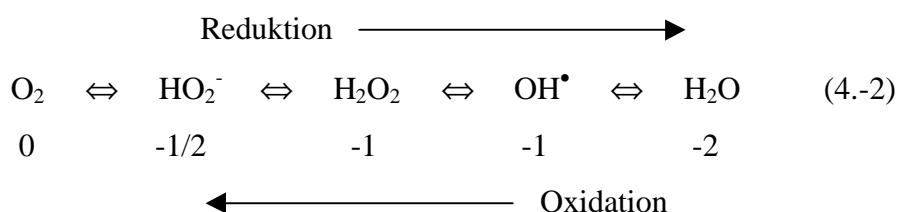
Um die für die vollständige Oxidation benötigte Menge an Wasserstoffperoxid zu bestimmen, wurde ausgehend vom CSB-Wert der Insektizidlösungen, die äquimolar benötigte Menge an Wasserstoffperoxid berechnet [ENGELMOHR 1999, S. 40; WEICHGREBE 1994, S. 77 f].

Gemäß der Bruttogleichung der Photolyse von Wasserstoffperoxid werden aus einem Mol Wasserstoffperoxid  $2 \text{ Mol OH}$ -Radikale erzeugt



Bei der weiteren Berechnung der erforderlichen Oxidationsmittelmenge sind die Oxidationsstufen des Sauerstoffs zu berücksichtigen.

Die Oxidationsstufe des Sauerstoffs im OH-Radikal ist mit  $-1$  geringer als die des molekularen Sauerstoffs mit  $0$ . Da die Oxidationsstufe des Sauerstoffs in den Endprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  jeweils  $-2$  beträgt, müssen zwei Mol Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, um die äquivalente Menge an Elektronen von einem Mol Sauerstoff aufnehmen zu können.



Für die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Licht läßt sich die CSB-Äquivalentmenge für Wasserstoffperoxid mit Hilfe der Stöchiometrie berechnen.

$$1 \text{ g CSB} \equiv 1 \text{ g O}_2 \equiv 0,03125 \text{ mol O}_2 \equiv 0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \equiv \mathbf{2,215 \text{ g H}_2\text{O}_2}$$

Bei den durchgeführten Bestrahlungsversuchen wurde eine Lösung von 30 Gew.% Wasserstoffperoxid mit einer Dichte von  $\rho = 1,11 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$  verwendet. Ausgehend von der Molmasse von Wasserstoffperoxid  $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ergibt sich der Bedarf zur Elimination von 1 g CSB zu 7,083 g bzw. 6,38 ml dieser Lösung.

Eine Lösung von  $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Pirimicarb weist einen CSB-Wert von  $1,23 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  auf. Für eine Lösung von  $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  Imidacloprid wurde der CSB-Wert experimentell zu  $1,46 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  bestimmt.

### 4.2.3 Kinetik

Wie in Kapitel 2.3.3 bereits beschrieben, wurden bei den Abbauversuchen unter Zugabe von Wasserstoffperoxid quasi-stationäre Bedingungen vorausgesetzt. Während das zu behandelnde Probenwasser nur zu Anfang der Abbauversuche in den Reaktor gegeben wird, wird das Oxidationsmittel, in diesem Fall die OH-Radikale, durch die photolytisch induzierte Homolyse von Wasserstoffperoxid ständig nachgebildet.

In der kinetischen Betrachtung geht man davon aus, daß die Konzentration des Oxidationsmittels im Reaktor über die Versuchsdauer nahezu konstant bleibt, lediglich die Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe  $c_A$  nimmt mit zunehmender Versuchszeit ab.

Die im folgenden angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_A$  wurden entsprechend alle nach einer Kinetik 1. Ordnung bestimmt (s. Gl. 2.-21).

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluß der in Kapitel 4.1 angeführten Parameter auf den photolytisch induzierten Abbau der Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid mit Wasserstoffperoxid als zugesetztem Oxidationsmittel zu untersuchen wurden

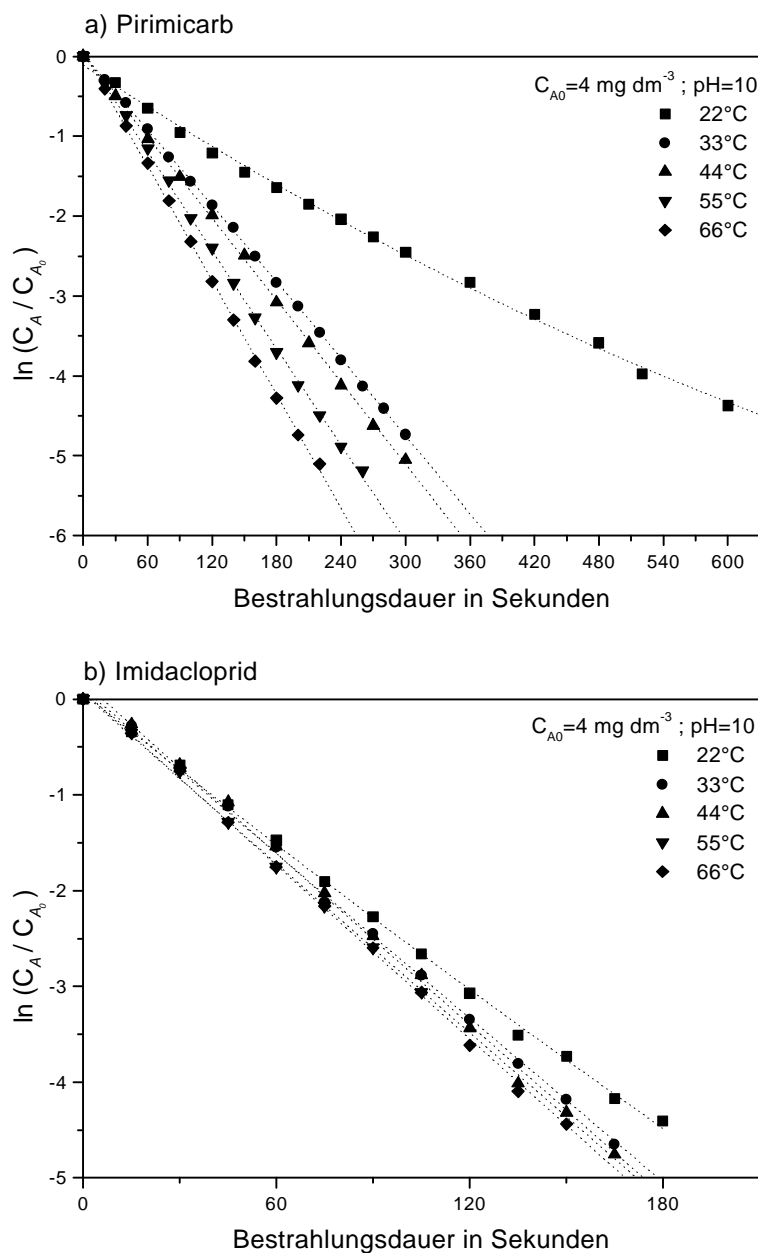
- die Temperatur der zu behandelnden Lösung
- die Konzentration des zugesetzten Oxidationsmittels
- der pH-Wert der zu behandelnden Lösung sowie
- die Anfangskonzentration der abzubauenen Pestizide

variiert.

### 4.3.1 Temperaturabhängigkeit

Um den Einfluß der Temperatur auf die zu bestrahlende Lösung zu ermitteln, wurden Bestrahlungen (ohne Wasserstoffperoxid-Zugabe) bei fünf verschiedenen Temperaturen durchgeführt ( $C_{A0, \text{Insektizid}} = 4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; pH 4, 7 und 10;  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $33^\circ\text{C}$ ,  $44^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  und  $66^\circ\text{C}$ ).

In Abbildung 4.-2 ist die Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit für beide Insektizide exemplarisch für pH 10 dargestellt. Die Ergebnisse für pH 4 und pH 7 sind an dieser Stelle nicht explizit dargestellt, zeigen aber qualitativ ähnliche Ergebnisse (s. Anhang 4.-A).



**Abb. 4.-2** Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit bei  
a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



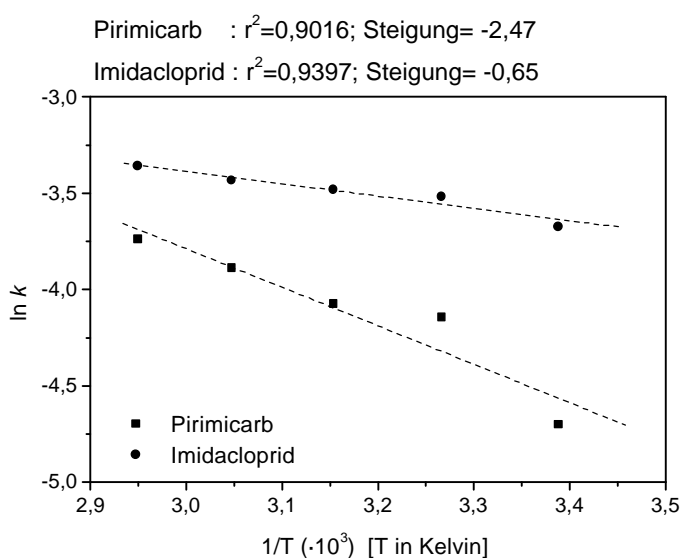
Es zeigt sich, daß bei Pirimicarb die Abbaugeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 22°C auf 33°C stark zunimmt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu schnellerem Abbau, jedoch fällt die relative Zunahme im Temperaturbereich von 33°C bis 66°C wesentlich geringer aus.

Bei Imidacloprid führt eine Temperaturerhöhung zwar ebenfalls zu einer Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit, jedoch ist die bei Imidacloprid beobachtete Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu Pirimicarb wesentlich geringer ausgeprägt.

Geht man davon aus, daß der Abbau der beiden Insektizide ausschließlich durch Photolyse zustande kommt, so sollte dieser Prozeß keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Es ist jedoch denkbar, daß neben der reinen Photolyse auch eine Oxidation der Insektizide mit photolytisch aus Wasser gebildeten OH-Radikalen stattfindet [WÖHRLE 1998, S. 282]. Bei der Oxidation organischer Substanzen handelt es sich um exotherme Prozesse, so daß eine Temperaturerhöhung demnach eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken sollte [LINDNER 1997, S.276 ff]. Tatsächlich erfolgt eine solche Umsetzung bei erhöhter Temperatur aber leichter, da für die Reaktion der kinetisch stabilen organischen Substanzen zunächst eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß. Dies würde die Zunahme der Insektizid-Abbaurrate mit steigender Reaktionstemperatur erklären. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  läßt sich mit der Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{oder} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.-3)$$

durch Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen den Kehrwert der Temperatur ermitteln [LOGAN 1997, S. 20 ff].



**Abb. 4.-3** Abbau von Pirimicarb und Imidacloprid - Variation der Reaktionstemperatur Auftragung nach der Arrhenius-Gleichung ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $\text{pH}=10$ ;  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $33^\circ\text{C}$ ,  $44^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  und  $66^\circ\text{C}$ )

Wie Abbildung 4.3 zeigt, findet man für den Abbau von Imidacloprid eine recht gute Regressionsgerade, während die Meßpunkte für Pirimicarb nur bedingt linear regressierbar sind. Trotzdem wurde für beide Pestizide unter Annahme der Gültigkeit von Gleichung 4.3 die Steigung der Geraden und aus dieser die Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmt.

Für Pirimicarb ergibt sich ein Wert von  $E_A = 20,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Betrachtet man den in Abbildung 4.3 für Pirimicarb angeführten Wert für  $T=22^\circ\text{C}$  als sog. Ausreißer und berücksichtigt man diesen bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht weiter, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_A=11,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Der für Imidacloprid erhaltene Wert von  $E_A=5,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist dagegen um einen Faktor 4 bzw. 2 geringer. Dies würde erklären, warum die Temperaturabhängigkeit bei Pirimicarb stärker ausgeprägt ist als bei Imidacloprid [TERZIAN 1995].

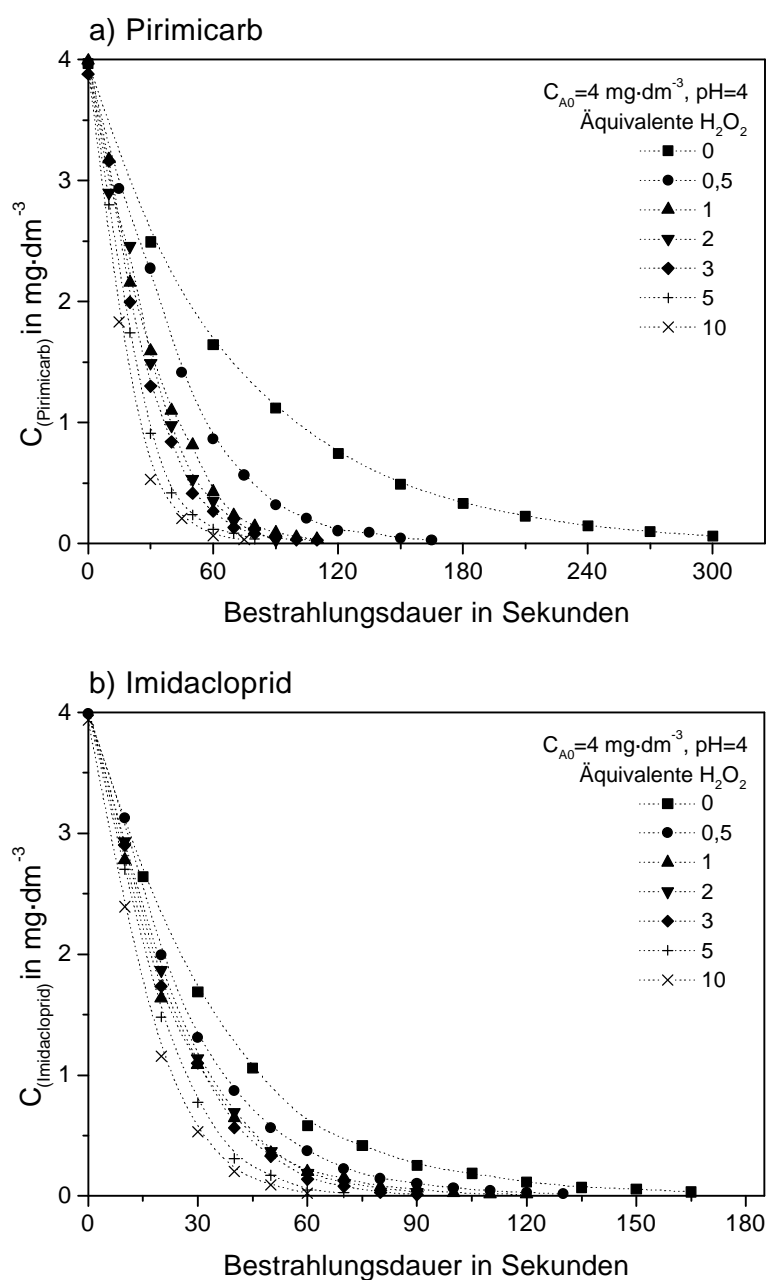
### 4.3.2 Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz

Um zu prüfen, welchen Einfluß die Zugabe von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel auf die Abbaugeschwindigkeit der Insektizide hat, wurden Versuche mit unterschiedlicher Wasserstoffperoxidzugabe durchgeführt. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurde ausgehend vom CSB-Wert der Insektizide die zur vollständigen Oxidation benötigte äquimolare Menge an Wasserstoffperoxid bestimmt. Durchgeführt wurden Versuche mit der Zugabe von 0,5, 1, 2, 3, 5 und 10 Äquivalenten Wasserstoffperoxid ( $C_{A0}=2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 4, 7 und 10).

Exemplarisch sind im folgenden für beide Pestizide je ein Vergleich der Abbauraten mit variierender Wasserstoffperoxidkonzentration angegeben ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 4).

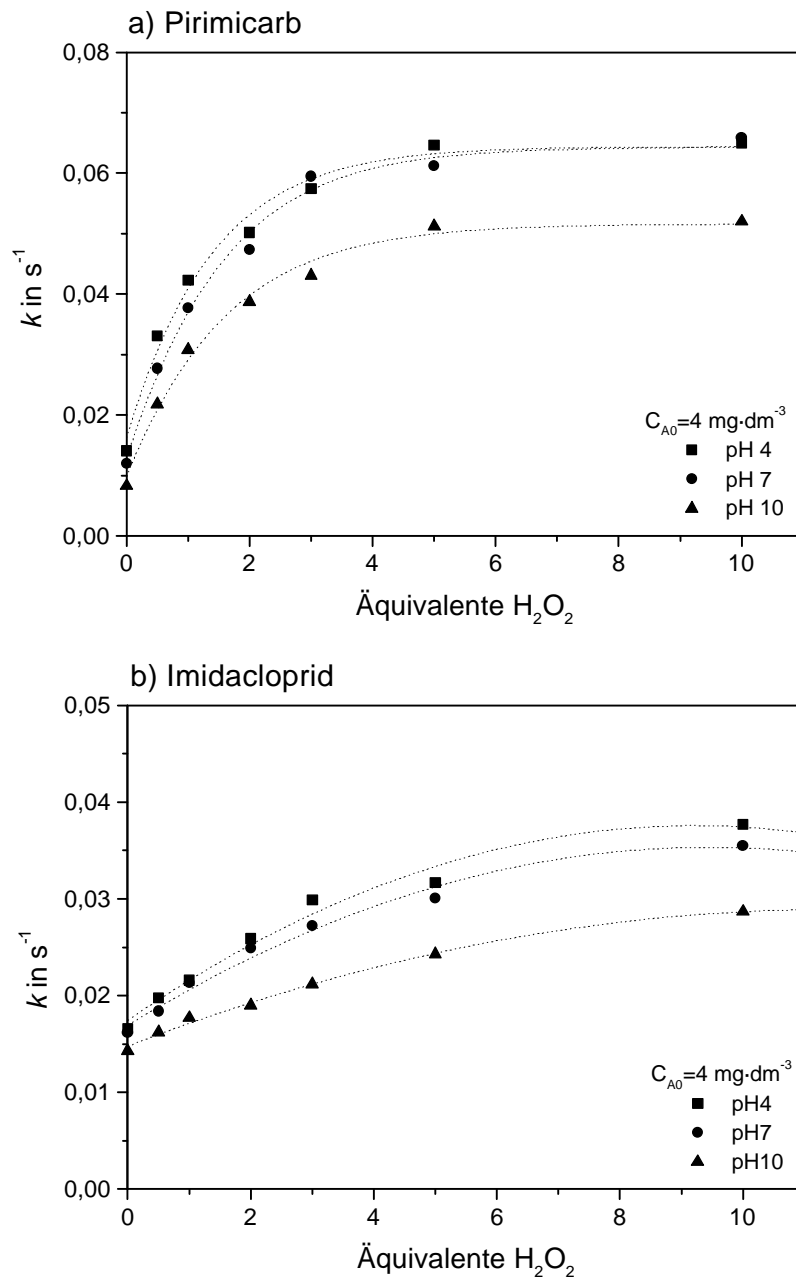
**Tab. 4.-2** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauversuche mit variierender Wasserstoffperoxidkonzentration ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 4)

Äquivalente $\text{H}_2\text{O}_2$	Pirimicarb		Imidacloprid	
	$k [ \text{s}^{-1} ]$	$t_{1/2} [ \text{s} ]$	$k [ \text{s}^{-1} ]$	$t_{1/2} [ \text{s} ]$
0	0,0136	51,0	0,0289	24,0
0,5	0,0310	22,4	0,0426	16,3
1	0,0449	15,4	0,0494	14,0
2	0,0527	13,2	0,0551	12,6
3	0,0495	14,0	0,0647	10,7
5	0,0593	11,7	0,0750	9,2
10	0,0664	10,4	0,0842	8,2



**Abb. 4.-4** Abbau in Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

In Abbildung 4.-5 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  der Abbaueversuche für  $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert und der zugesetzten Oxidationsmittelkonzentration dargestellt. Die Ergebnisse der Abbaueversuche mit geringerer Ausgangskonzentration der Insektizide ( $C_{A0}=2$  und  $3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse (s. Anhang 4.-B).



**Abb. 4.-5** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Aus der Abbildung 4.-5 ist ersichtlich, daß bei Pirimicarb ein Zusatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel den Abbau stark beschleunigt. Bis zu einer Wasserstoffperoxidzugabe von 5 Äquivalenten steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stetig, jedoch nicht linear an. Es wird ein Plateau erreicht, die Erhöhung der Oxidationsmittelzugabe auf 10 Äquivalente führt zu keiner weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die in Anhang 4.-B gezeigten Abhängigkeiten für niedrigere Anfangskonzentrationen an Pirimicarb zeigen ebenfalls die angesprochene, deutliche Plateaubildung.

Bei Imidacloprid erkennt man ebenfalls ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Wasserstoffperoxidzugabe, auch hier ist jedoch keine lineare Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration zu beobachten. Allerdings fällt der Anstieg bei Imidacloprid insgesamt flacher aus als bei Pirimicarb. Die Ausbildung eines Plateaus ab einer Wasserstoffperoxidzugabe von 5 Äquivalenten ist nicht so deutlich erkennbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei einem großen überstöchiometrischen Zusatz von Wasserstoffperoxid (> 5 Äquivalente) keine signifikante Steigerung des Insektizid-Abbaus mehr erreicht wird. Offenbar wird die Bildung von OH-Radikalen gegenüber der Oxidationsreaktion so stark beschleunigt, daß ein Teil der intermediär gebildeten Hydroxylradikale entsprechend den Gleichungen 2.-11 bis 2.-15 zu Wasser und Sauerstoff rekombinieren können [ENGELMOHR 1999, S. 78 ff ; BACHMANN 1997; KÖPPKE 1991a]. Darüber hinaus resultiert aus hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen eine durch Lichtabsorption des Wasserstoffperoxids verursachte Absenkung der Strahlungsflußdichte [INCE 1999; SCHLICHTIG 1996, S. 45; WEICGREBE 1993a].

Einfluß auf die Plateaubildung bei höherer Wasserstoffperoxidzugabe kann auch die im Reaktor vorliegende Sauerstoffkonzentration haben. Die aus Wasserstoffperoxid erzeugten OH-Radikale initiieren den Schadstoffabbau. Zur vollständigen Oxidation der organischen Abwasserinhaltsstoffe kann es jedoch nur kommen, wenn im Reaktor ausreichend Sauerstoff vorliegt. Bei unzureichender Sauerstoffkonzentration kann daher keine vollständige Oxidation erfolgen. Die organischen Abwasserinhaltsstoffe werden zwar durch OH-Radikale in organische Molekülradikale gespalten, können aber nicht zu Kohlendioxid weiterreagieren, da der zur Elektronenaufnahme notwendige Sauerstoff fehlt. Die organischen Molekülradikale rekombinieren und die Reaktionskette wird unterbrochen (s. Kap. 2.3.2).

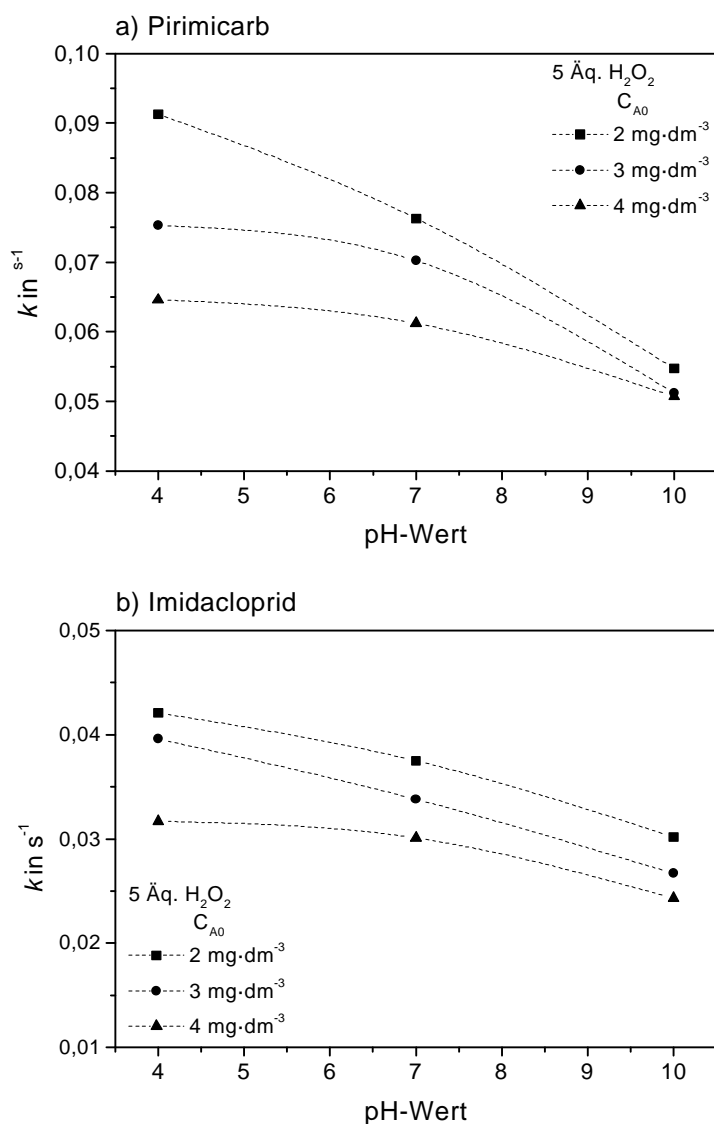
### 4.3.3 Abhängigkeit vom pH-Wert

Wie in Kapitel 4.1 bereits angedeutet, stellt der pH-Wert der zu behandelnden Lösung bei der photolytisch induzierten Oxidation einen wichtigen Parameter dar.

Da nicht in gepufferten Lösungen gearbeitet wurde, konnte mit zunehmender Versuchsdauer eine Veränderung des pH-Wertes der Lösung beobachtet werden. Unabhängig vom AnfangspH-Wert der Lösung wurde mit zunehmender Versuchsdauer ein Absinken des pH-Wertes um maximal 0,6 pH-Einheiten festgestellt.

In Abbildung 4.-5 (s. Kap. 4.3.2) sowie in Anhang 4.-B sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Abbaus von Pirimicarb und Imidacloprid in Abhängigkeit vom AnfangspH-Wert der Lösung und vom Wasserstoffperoxidzusatz gezeigt. Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus bei beiden Insektiziden mit zunehmendem AnfangspH-Wert der Lösung abnimmt.

In Abbildung 4.-6 sind die pH-Abhängigkeiten für beide Pestizide exemplarisch für die Versuchsbedingungen  $C_{A0}=2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  und einer Wasserstoffperoxidzugabe von 5 Äquivalenten gezeigt.



**Abb. 4.-6** Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaugeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Die stetige Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus mit zunehmendem AnfangspH-Wert der Lösung ist für beide Insektizide deutlich zu erkennen. Auch scheint die pH-Abhängigkeit bei Pirimicarb stärker ausgeprägt zu sein.

Die für Pirimicarb und Imidacloprid gefundene pH-Abhängigkeit des Abbaus korreliert gut mit Versuchsergebnissen anderer Autoren, die ebenfalls den Einfluß des pH-Wertes auf die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid untersucht haben [ENGELMOHR 1999, S. 70 ff ; KAYSER 1993; WEICGREBE 1993a; WEICGREBE 1993b].

Zur Erklärung der pH-Abhängigkeit lassen sich mehrere Überlegungen heranziehen. Zum einen hat der pH-Wert einen entscheidenden Einfluß auf das Oxidationspotential der Oxidationsmittel.

Diese Abhängigkeit kann mit Hilfe der *Nernstschen* Gleichung beschrieben werden

$$E_{\text{pH}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{OH}^-] \quad (4.-4).$$

Sie zeigt, daß das Oxidationspotential der intermediär gebildeten OH-Radikale im sauren Milieu mit  $E^0=2,80$  eV höher ist als im alkalischen mit  $E^{14}=1,98$  eV (s. Tab. 2.-2 sowie Kap. 2.3.1).

Ein weiterer Erklärungsansatz findet sich mit fortlaufender Reaktionsdauer. Bei einer vollständigen Oxidation entstehen aus den organischen Abwasserinhaltsstoffen letztendlich Kohlendioxid, Nitrat, Nitrit und Wasser. Bei einem pH-Wert von 10 verbleibt das  $\text{CO}_2$  als  $\text{HCO}_3^-$  bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$  in Lösung und kann nicht als Gas aus der Lösung entweichen. Von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  ist bekannt, daß sie als Radikalfänger, sog. Scavenger, wirken können und so zu einer Verminderung der OH-Radikalbildung führen (s. Kap. 2.3.2, Gl. 2.-16 und 2.-17).

Aus Arbeiten, die sich mit der photolytisch induzierten Oxidation von bromidhaltigen Wässern beschäftigen, ist bekannt, daß bei einem pH-Wert  $> 10$  mehr als 90% der vorhandenen OH-Radikale von  $\text{CO}_3^{2-}$  eliminiert werden können [VON GUNTEN 1994; HOIGNÉ 1977].

Von Pirimicarb wie auch von Imidacloprid ist bekannt, daß sie schwach basische Eigenschaften besitzen [SCHNEIDER 1999]. In Gegenwart von Säuren kann in wäßriger Lösung bei beiden Pestiziden eine Protonierung an freien Elektronenpaaren des Stickstoffs erreicht werden. Bei Pirimicarb hat dies einen Verlust der Resonanzstabilisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit den  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes zur Folge. Daraus resultiert eine Destabilisierung des Moleküls und macht es für Oxidationsreaktionen leichter zugänglich [FLEMING 1990, S. 20 ff].

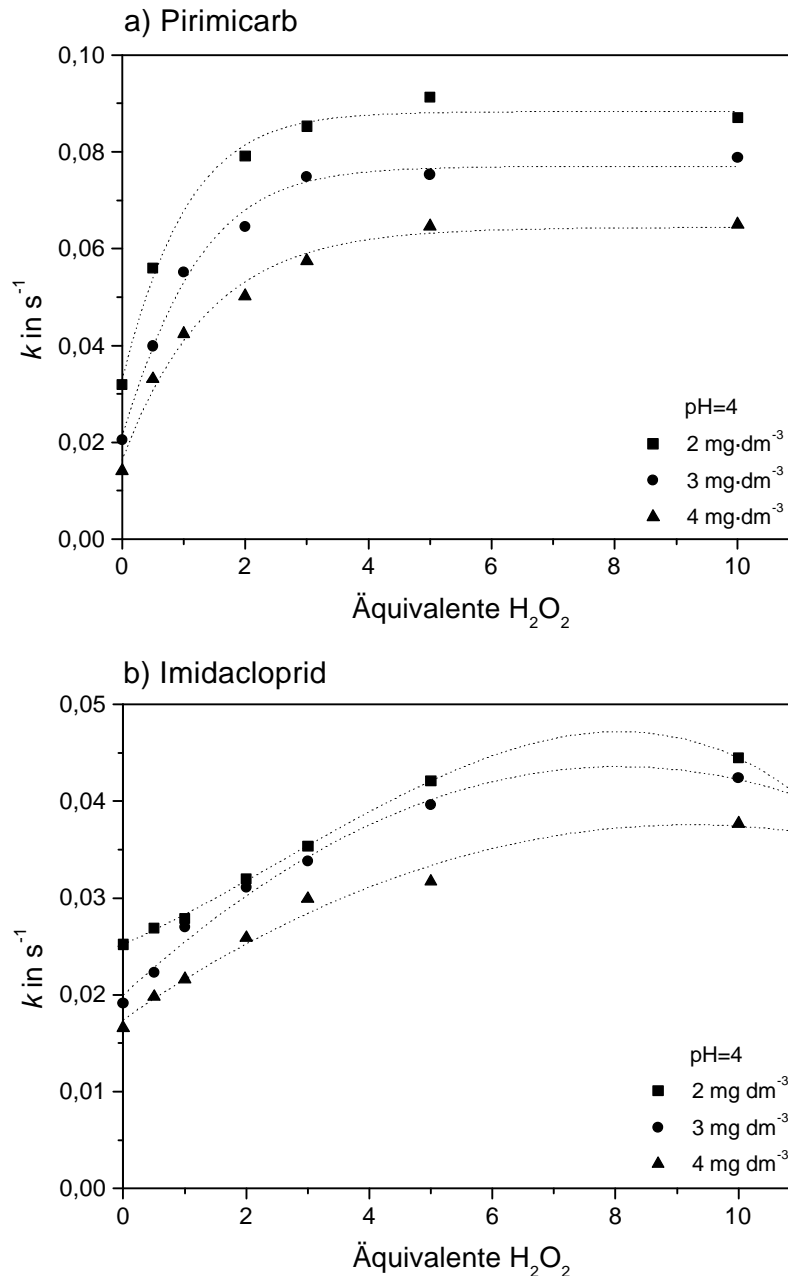
#### 4.3.4 Abhängigkeit von der Anfangskonzentration

Um den Einfluß der Anfangskonzentration der zugesetzten Insektizide auf die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid zu ermitteln, wurden Versuche mit drei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Insektizid ( $2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) durchgeführt.

In Abbildung 4.-7 ist diese Abhängigkeit für die Versuche bei pH 4 für beide Insektizide gezeigt. Die Ergebnisse für pH 7 und 10 sind an dieser Stelle nicht dargestellt, zeigen aber qualitativ ähnliche Ergebnisse (s. Anhang 4.-C).

Man erkennt, daß sich der Verlauf der Kurven bei den drei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an zugesetztem Insektizid gleich gestaltet. Bei Pirimicarb ist die Ausbildung eines Plateaus bei hohem Wasserstoffperoxidzusatz unabhängig von der Ausgangskonzen-

tration zu erkennen. Auch bei Imidacloprid zeigt sich unabhängig von der Anfangskonzentration eine große Ähnlichkeit der Kurvenverläufe.



**Abb. 4.-7** Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Wie zu erwarten, ist eine Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit erhöhter Schadstoffkonzentration zu beobachten. Bedingt sein könnte diese Abnahme durch eine Verschlechterung der Strahlungsdurchlässigkeit bei höheren Konzentrationen [BACHMANN 1997].



## 5 Photooxidation mit Ozon

### 5.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, haben bei der naßchemischen Oxidation mit Ozon unter UV-Bestrahlung zwei Reaktionswege Einfluß auf den Abbau von Abwasserinhaltsstoffen. Hierbei spielt die Direktreaktion von Ozon mit den organischen Wasserinhaltsstoffen eine eher untergeordnete Rolle [BELTRÁN 1997; GOTTSCHALK 1997]. Aus den Zerfallsreaktionen von Ozon entstehen, photolytisch induziert, jedoch sog. Sekundär-Oxidationsmittel. Wie bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid werden auch beim Einsatz von Ozon photolytisch OH-Radikale erzeugt, die schnell und unselektiv organische Wasserinhaltsstoffe oxidieren können.

Die in Kapitel 4.1 dargestellten Einflußfaktoren für die UV/Wasserstoffperoxid-Behandlung behalten demnach auch für die Bestrahlungsversuche mit Ozon ihre Gültigkeit.

Das Einsatzgebiet der Ozon- bzw. UV/Ozon-Behandlung hat sich in den letzten Jahren dem der UV/Wasserstoffperoxid-Behandlung angeglichen. In Tabelle 5.-1 sind einige Anwendungen der UV/Ozon-Behandlung aufgeführt.

**Tab. 5.-1** Anwendungen der UV/Ozon-Behandlung

Schadstoff / Anwendungsziel	Verfahren	Quelle
<b>Abwässer</b>		
- Textilfärbereiabwässer	UV / O <sub>3</sub>	[LEDAKOWICZ 1999; REIBIG 1991]
- Galvanikabwässer	UV / O <sub>3</sub>	[FABJAN 1976]
- Deponiesickerwässer	UV / O <sub>3</sub>	[WEICHGREBE 1994]
<b>Einzelstoffe</b>		
- Organochlorverbindungen	UV / O <sub>3</sub>	[KUSAKABE 1991]
- PAK's	UV / O <sub>3</sub>	[DREHER 1988]
- Phenole, Chlorbenzole	UV / O <sub>3</sub>	[GUROL 1987]
<b>Herbizide und Pestizide</b>		
- Atrazin	UV / O <sub>3</sub>	[BELTRÁN 1994; ADAMS 1992]
- Simazin	UV / O <sub>3</sub>	[LAI 1995; MEESTERS 1995]

## 5.2 Experimentelles

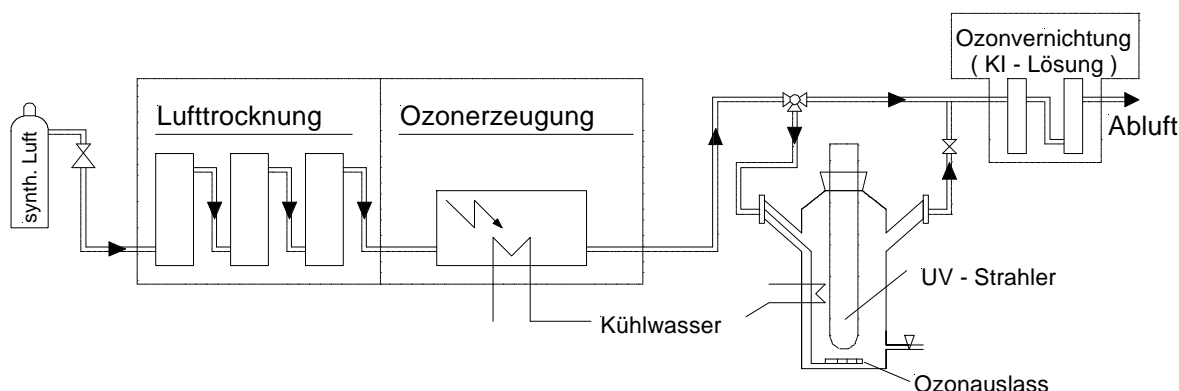
Analog zu den Versuchen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurden auch die mit Ozon vorgenommenen Versuche in einem UV-Batchreaktor durchgeführt.

### 5.2.1 Bestrahlungsapparatur

Für die Bestrahlungsversuche mit Ozon wurde der in Kapitel 4.2.1 bereits beschriebene UV-Tauchlampenreaktor genutzt. Als Strahlungsquelle wurde ebenfalls der Hg-Nd-Strahler TNN 15/32 verwendet (siehe Abb. 4.-1).

Das für die Versuchsdurchführung benötigte Ozon wurde mit einem Laborozonisator erzeugt (s. Kap. 3.3). Die Darstellung des Ozons erfolgt ausgehend von synthetischer Luft, die vor dem Eintritt in den Ozonisator getrocknet wurde. Durch eine sich im „Ozonisator“ anschließende stille elektrische Entladung wurde Ozon erzeugt und in den UV-Tauchlampenreaktor eingeleitet. Zur Reduktion von überschüssigem Ozon ist dem Reaktor ein sog. Vernichtungszweig, bestehend aus Waschflaschen mit Kaliumiodid-Lösung, nachgeschaltet.

In Abbildung 5.-1 ist die Bestrahlungsapparatur für den Versuchsaufbau der UV/Ozon-Behandlung schematisch dargestellt.



**Abb. 5.-1** Schematischer Aufbau der UV/Ozon-Bestrahlungsapparatur

### 5.2.2 Versuchsdurchführung

Die Reaktionslösung wurde vor Versuchsbeginn in den UV-Tauchlampenreaktor gegeben und der Magnetrührer wurde eingeschaltet. Nach Inbetriebnahme des UV-Strahlers wurde dieser vor Versuchsbeginn ca. 15 min brennen gelassen, um einen konstanten Strahlungsfluß zu gewährleisten. Um eine konstante Ozonproduktion zu erhalten wurde nach Einstellen des Luftdurchsatzes ( $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) vor Versuchsbeginn ca. 15 min Ozon produziert, welches direkt dem Vernichtungszweig zugeführt wurde. Aufgrund der Einstellungsmöglichkeiten des Ozonisators konnte eine Zuführung der zur vollständigen Oxidation der Insektizide äquimolar benötigte Menge an Ozon nicht realisiert werden. Die Variation der erzeugten Ozonmenge

erfolgt beim Laborozonisorator 301 über die eingestellte Stromstärke. Da die Skalierung des Stromstärkereglers nur ganzzahlig gegeben ist, konnten lediglich die Stromstärken 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 Ampere eingestellt werden. Über eine Kalibrierung wurden die aus den entsprechend angelegten Stromstärken resultierenden Ozonmengen bestimmt (s. Kap. 3.3).

In Tabelle 5.-2 sind die für einen Luftdurchsatz von  $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  erzeugten Ozonmengen (Einleitungszeit 90 s) dargestellt.

**Tab. 5.-2** Erzeugte Menge an Ozon in Abhängigkeit der Stromstärke

Stromstärke in Ampere	produzierte Menge Ozon in 90 s	
	in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0,2	0,14	0,00286
0,3	0,21	0,00441
0,4	0,28	0,00583
0,5	0,35	0,00736

### 5.2.3 Kinetik

Auch wenn hier Ozon als Oxidationsmittel verwendet wird, kann man wiederum davon ausgehen, daß während der Abbauversuche quasi-stationäre Bedingungen vorliegen. Ozon, aus dem photolytisch OH-Radikale generiert werden, wird dem Reaktor über die gesamte Versuchsdauer kontinuierlich zugeführt. Die durch Direktreaktion von Ozon mit Abwasserinhaltsstoffen verbrauchte Oxidationsmittelmenge ist so gering, daß die Geschwindigkeit des Oxidationsmittelverbrauchs maßgeblich durch die Zerfalls- und die sich anschließende Photoreaktion (s. Gl. 2.-38 bis 2.-40) bestimmt wird. Die Konzentration von Ozon, bzw. die der OH-Radikale kann über die Versuchsdauer als konstant angesehen werden.

Entsprechend wurden auch die Bestrahlungsversuche mit Zugabe von Ozon nach einer Kinetik 1. Ordnung ausgewertet.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

Um zu prüfen, ob die photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon in ähnlicher Weise wie die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid verläuft, wurden bei den Versuchen mit Ozon

- die Konzentration des zugesetzten Oxidationsmittels
- der pH-Wert der zu behandelnden Lösung sowie
- die Anfangskonzentration der abzubauenen Schadstoffe,

variiert.

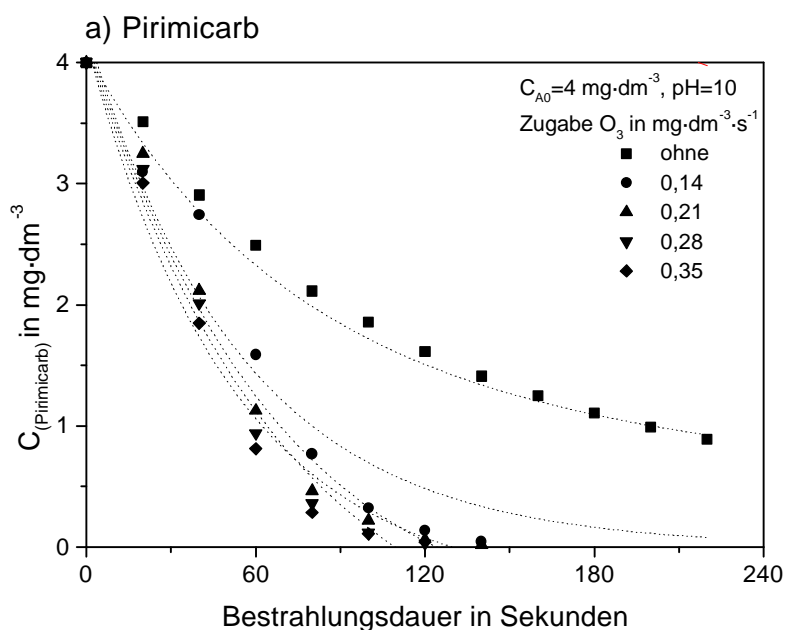
### 5.3.1 Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz

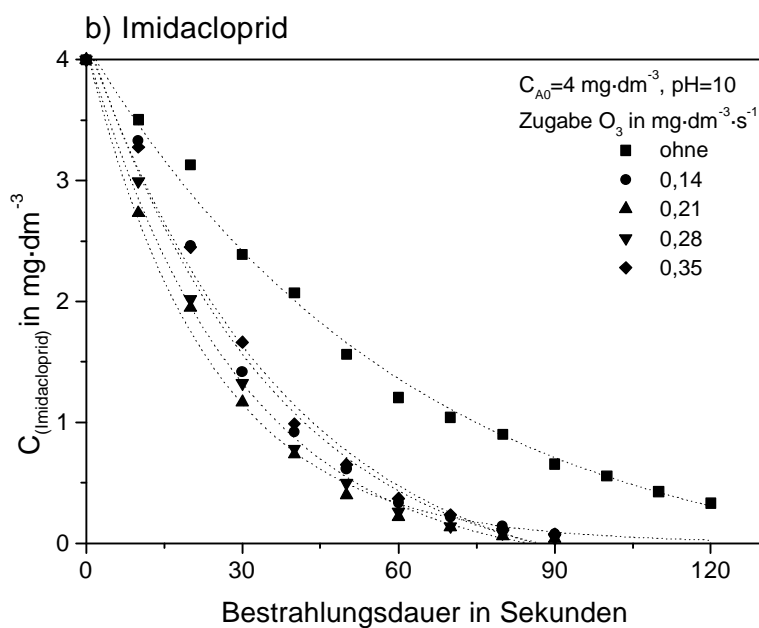
In Kapitel 4.3.2 konnte gezeigt werden, daß bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid eine Erhöhung der Oxidationsmittelzugabe zu einer Steigerung der Abbaugeschwindigkeiten beider Insektizide führt. Analog zu den Versuchen mit Wasserstoffperoxid wurden Abbauersuche mit unterschiedlicher Ozonzugabe untersucht. Durchgeführt wurden Versuche mit einer Zugabe von 0,14, 0,21, 0,28 und 0,35  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  Ozon ( $C_{A0}=2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 3, 7 und 10).

Exemplarisch ist im folgenden für beide Insektizide je ein Vergleich der Abbauraten mit variierender Ozonkonzentration angegeben ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 10)

**Tab. 5-3** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauersuche mit variierender Ozonkonzentration ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 10)

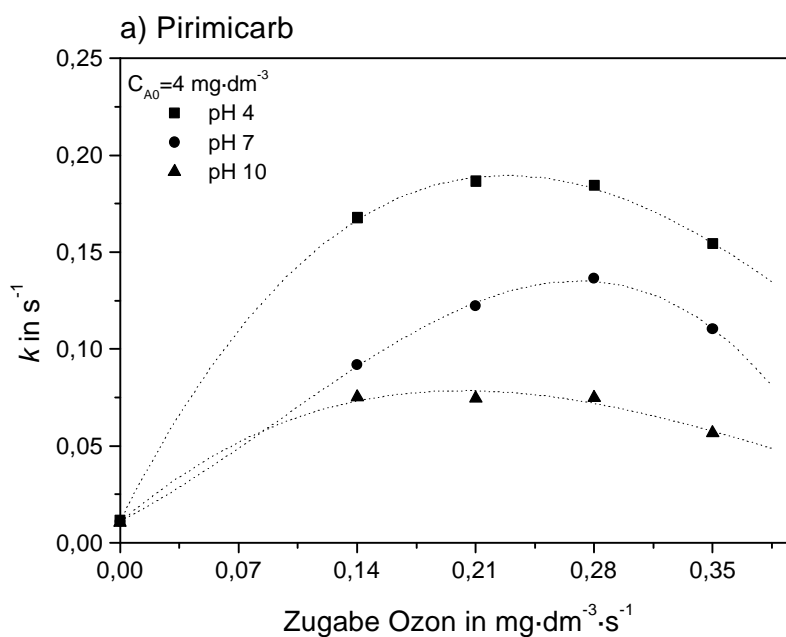
Zugabe $\text{O}_3$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Pirimicarb		Imidacloprid	
	$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [s]	$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [s]
0	0,0070	99,5	0,0209	33,2
0,14	0,0822	8,4	0,0481	14,2
0,21	0,0932	7,4	0,0577	12,0
0,28	0,1063	6,5	0,0592	11,7
0,35	0,0893	7,8	0,0502	13,8



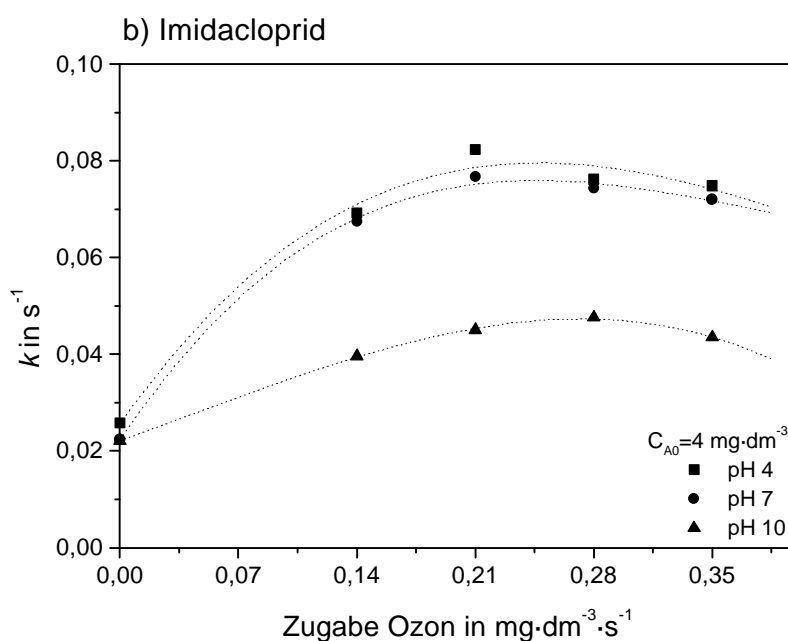


**Abb. 5.-2** Abbau in Abhängigkeit vom Oxidationsmittelzusatz ( $\text{O}_3$ ) für  
a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

In Abbildung 5.-3 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  der Abbauprobversuche für  $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert und der zugesetzten Ozonkonzentration dargestellt. Die Ergebnisse der Abbauprobversuche mit geringerer Ausgangskonzentration der Insektizide ( $C_{A0}=2$  und  $3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) zeigen qualitativ die ähnliche Ergebnisse (s. Anhang 5.-A).



(Fortsetzung nächste Seite)



**Abb. 5.-3** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (O<sub>3</sub>) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Aus Abbildung 5.-3 ist ersichtlich, daß bei beiden Insektiziden der Abbau bei Zugabe von Ozon zunächst stark beschleunigt wird. Bei Pirimicarb steigt die Abbaugeschwindigkeit bei entsprechender Ozonzugabe anfänglich an, um dann nach dem Durchlaufen eines Maximums bei hoher Zudosierung von Ozon wieder abzufallen. Ein linearer Anstieg der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Ozonzugabe läßt sich nicht beobachten. Die in Anhang 5.-A gezeigten Abhängigkeiten für niedrigere Anfangskonzentrationen an Pirimicarb zeigen ebenfalls das oben gezeigte Verhalten.

Bei Imidacloprid erkennt man ebenfalls ein Ansteigen der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Ozonzugabe, auch hier ist jedoch kein linearer Anstieg zu beobachten. Wie beim Pirimicarb lassen sich flache Maxima bei mittlerer Ozonkonzentration erkennen. Es läßt sich feststellen, daß eine stärkere Zudosierung von Ozon nicht zu größeren Abbaugeschwindigkeiten führt.

Will man die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit der Insektizide von der zugesetzten Ozonkonzentration erklären, so lassen sich die bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid gegebenen Ansätze erneut verwenden (s. Kap. 4.3.2).

In Kapitel 2.4.2 wurde dargestellt, daß durch UV-Bestrahlung von Ozon in flüssiger Phase Wasserstoffperoxid gebildet wird (s. Gl. 2.-38 bis 2.-40). Dieses wiederum dissoziiert photolytisch zu OH-Radikalen. Demnach kann auch bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon die Bildung von OH-Radikalen gegenüber der Oxidationsreaktion stark beschleunigt auftreten. Ein Teil dieser intermediär gebildeten OH-Radikale kann dann entsprechend den Gleichungen 2.-11 bis 2.-15 zu Wasser und Sauerstoff rekombinieren.

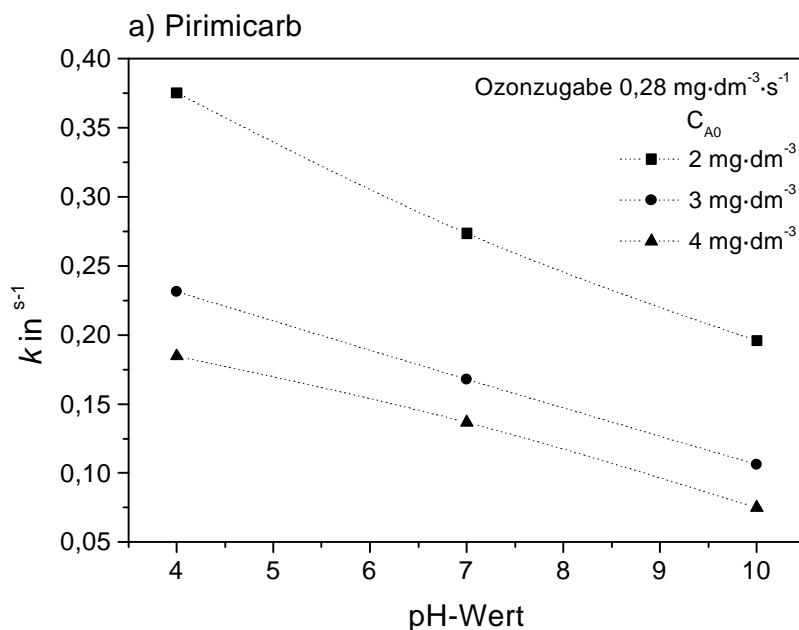
### 5.3.2 Abhängigkeit vom pH-Wert

Um zu prüfen, welchen Einfluß der pH-Wert auf die Abbaugeschwindigkeit beider Insektizide unter Zusatz von Ozon hat, wurden Versuche bei den drei pH-Werten 4, 7 und 10 durchgeführt.

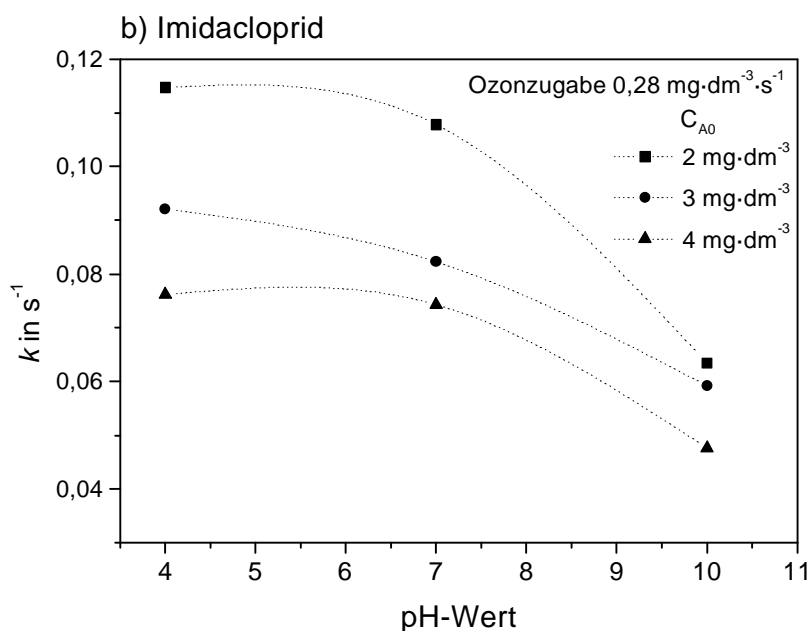
Auch hier wurde in nicht gepufferten Lösungen gearbeitet. Ähnlich wie bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid läßt sich unabhängig vom Anfangs-pH-Wert der Lösung mit zunehmender Versuchsdauer ein Absinken des pH-Wertes um bis zu maximal 0,4 pH-Einheiten feststellen.

In Abbildung 5.-3 (s. Kap. 5.3.1) sowie in Anhang 5.-A sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Abbaus von Pirimicarb und Imidacloprid in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert der Lösung und vom Ozonzusatz dargestellt. Man erkennt, daß die Geschwindigkeit des Abbaus bei beiden Insektiziden mit zunehmendem Anfangs-pH-Wert der Lösung abnimmt.

In Abbildung 5-4 sind die pH-Abhängigkeiten für beide Pestizide exemplarisch für die Versuchsbedingungen  $C_{A0}=2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  und einer Ozonzugabe von  $0,28 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  gezeigt.



(Fortsetzung nächste Seite)



**Abb. 5.-4** Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaugeschwindigkeit der Ozonbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Für beide Insektizide ist eine Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert deutlich zu erkennen. Bei Pirimicarb ist eine stetige, nahezu lineare Abnahme der Abbaugeschwindigkeit zu sehen. Bei Imidacloprid fällt die Abnahme der Abbaugeschwindigkeit von pH 4 zu pH 7 zunächst geringer aus als bei Pirimicarb. Von pH 7 zu pH 10 läßt sich dann jedoch ein starker Abfall erkennen.

Die photolytisch induzierte Oxidation mit Ozon als zugesetztem Oxidationsmittel verhält sich in ihrer Abhängigkeit vom pH-Wert der zu behandelnden Lösung demnach sehr ähnlich der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid. Gestützt werden diese Ergebnisse durch Arbeiten anderer Autoren, die sich ebenfalls mit dem Einfluß des pH-Wertes auf die photolytisch induzierte Oxidation befaßt haben (s. Kap. 4.3.3).[BELTRÁN 1994; ADAMS 1992; KUSAKABE 1991; GUROL 1987].

Da sich Ozon und Wasserstoffperoxid bei der photolytisch induzierten Oxidation letztendlich sehr ähnlich Verhalten (Bildung von OH-Radikalen), sind die in Kapitel 4.3.3 angestellten Überlegungen zur Erklärung der pH-Abhängigkeit bei Wasserstoffperoxid auch für Ozon gültig.

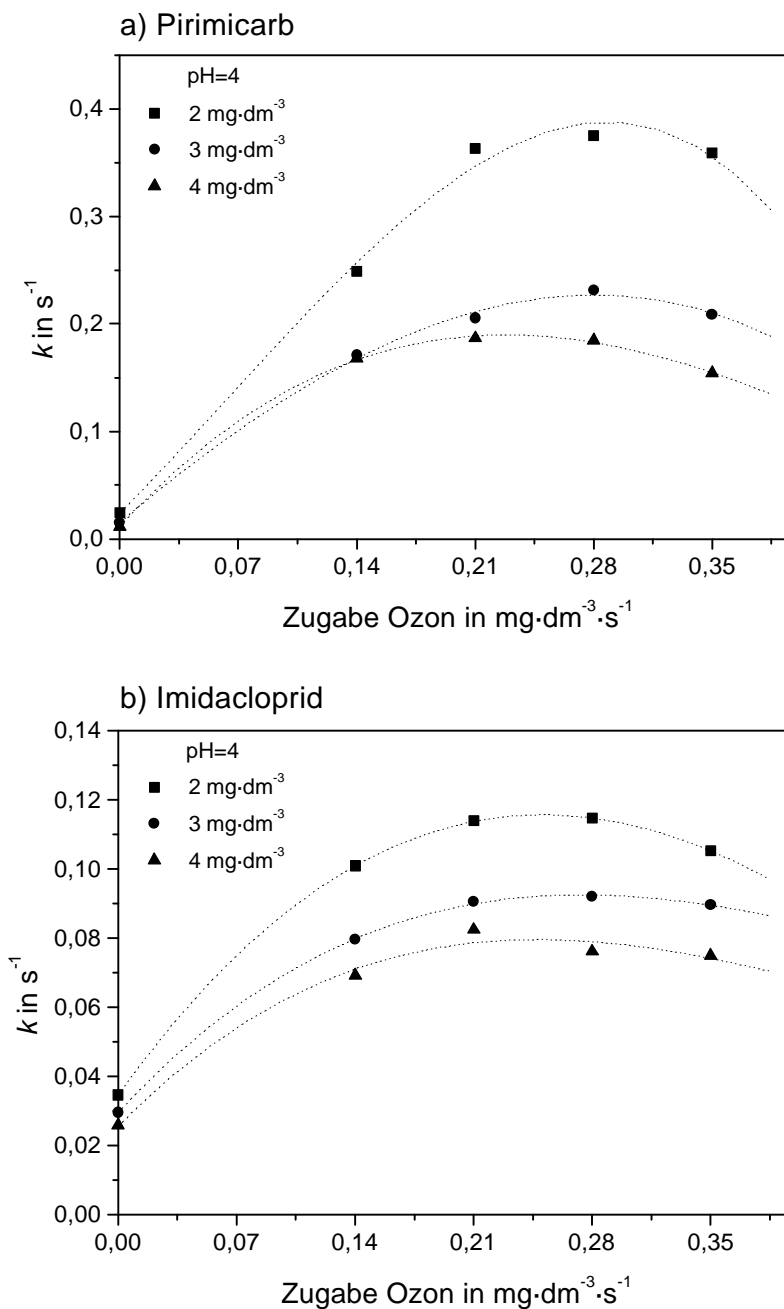
### 5.3.3 Abhängigkeit von der Anfangskonzentration

Wie in Kapitel 4.3.4 für die photolytisch induzierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid beschrieben, wurde auch für die Oxidation mit Ozonzugabe der Einfluß der Anfangs-



konzentration der zugesetzten Insektizide untersucht. Es wurden bei pH-Werten von 4, 7 und 10 Versuche mit drei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Insektizid ( $C_{A0}=2, 3$  und  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) durchgeführt.

Abbildung 5.-5 zeigt diese Abhängigkeit exemplarisch für die Versuche bei pH 4 für beide Insektizide. Die Ergebnisse für pH 7 und 10 sind qualitativ ähnlich und in Anhang 5.-B gezeigt.



**Abb. 5.-5** Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit der Ozonbehandlung für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Es läßt sich erneut erkennen, daß sich der Verlauf der Kurven bei den drei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an zugesetztem Insektizid ähnlich gestaltet. Bei beiden Insektiziden ist bei mittlerer Ozonzugabe ein flaches Maximum der Abbaugeschwindigkeit zu erkennen.

## 6 Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator

### 6.1 Einleitung

Bei der Photokatalyse mit Titandioxid als Katalysator wird dieser in den überwiegenden Anwendungen in Pulverform direkt zu dem zu behandelnden Abwasser gegeben. Man erhält eine Abwasser-Titandioxid-Suspension, die in geeigneten Reaktoren einer geeigneten Strahlungsquelle ausgesetzt wird. Alternativ sind, wie in Kapitel 1.2.2 bereits erwähnt, in den letzten Jahren Reaktoren entwickelt worden, bei denen das Titandioxid auf einer Trägerplatte fixiert ist.

In neuerer Zeit haben die veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der Photokatalyse stark zugenommen. Unter diesen finden sich Arbeiten, die sich mit der Aufklärung der Reaktionsmechanismen beschäftigen wie auch Arbeiten, die weitere halbleitende Metalloxide zum Einsatz in der Photokatalyse untersuchen.

Neben vielen Modellschadstoffen, deren photokatalytischer Abbau untersucht wurde, sind in den letzten Jahren auch Untersuchungen mit real anfallenden Prozeßabwässern durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten waren so vielversprechend, daß bereits einige Pilotanlagen zur photokatalytischen Reinigung von Industrieabwässern in Betrieb sind.

In Tabelle 6.-1 sind einige Anwendungen der photokatalytischen Abwasserreinigung angeführt.

**Tab. 6.-1** Anwendungen der Photokatalyse

Schadstoff / Anwendungsziel	Verfahren	Quelle
<b>Abwässer</b>		
- Hausmülldeponie / kommunales Abwasser	UV / TiO <sub>2</sub>	[DILLERT 1998, WEICHGREBE 1994]
- Munitionsrückstände	UV / TiO <sub>2</sub>	[DILLERT 1996; WEICHGREBE 1994]
- Grundwasser	UV / TiO <sub>2</sub>	[CRITTENDEN 1996]
<b>Einzelstoffe</b>		
- Dichloressigsäure	UV / TiO <sub>2</sub>	[HILGENDORFF 1991]
- Phenole / Chlorphenole	UV / TiO <sub>2</sub>	[CURCÓ 1996; MINERO 1993]
- Benzofuran	UV / TiO <sub>2</sub>	[HERRMANN 1998; AMALRIC 1995]
<b>Herbizide und Pestizide</b>		
- Atrazin	UV / TiO <sub>2</sub>	[MARQUES 1996; MINERO 1996a]
- Methamidophos	UV / TiO <sub>2</sub>	[MALATO 1999]
- Permetrin	UV / TiO <sub>2</sub>	[HIDAKA 1992]
- Lindan	UV / TiO <sub>2</sub>	[GUILLARD 1996]
- Carbamate	UV / TiO <sub>2</sub>	[TANAKA 1999]
<b>Sonstiges</b>		
- alternative Katalysatoren	UV / TiO <sub>2</sub>	[LEE 1996; PARENT 1996; MARTIN 1995; BAHNEMANN 1993]
- Reaktionsmechanismen	UV / TiO <sub>2</sub>	[BAHNEMANN 1999; MINERO 1996b]

Ähnlich wie bei der photolytisch induzierten Oxidation ist auch die Effizienz der Photokatalyse von diversen Faktoren abhängig. Einfluß haben unter anderem :

#### **- Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe**

Die Art und Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe stellt einen wichtigen Versuchsparameter dar, obwohl die Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe bei einem realen Wasser meistens aus technischen Gründen vorgegeben ist. Die Art der Wasserinhaltsstoffe hat großen Einfluß auf ihr Adsorptionsverhalten auf der Titandioxid-Oberfläche. Bei schwacher Adsorption steigt die Anzahl von Katalysatorpartikeln auf denen kein Substratmolekül adsorbiert ist. Absorbiert ein solches Partikel ein Photon, so ist dieses für die Abbaureaktion verloren. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Konzentration und die Adsorption eines Schadstoffes gering ist.

#### **- Konzentration des zugesetzten Katalysators**

Die Katalysatorkonzentration hat großen Einfluß auf die Effizienz der Photokatalyse. Mit steigender Katalysatorkonzentration steigt die Anzahl von Titandioxid-Teilchen die einfallende Photonen absorbieren können. Es bleibt jedoch zu bedenken, daß mit steigender Katalysatorkonzentration die Trübung des Reaktionsgemisches zunimmt und somit gleichermaßen die Eindringtiefe des Lichtes stark abnimmt.

#### **- UV-Strahlungsquelle und Reaktorgeometrie**

Neben der Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle stellt auch die Reaktorgeometrie einen Parameter dar, der starken Einfluß auf die Effizienz der Photokatalyse haben kann. Bei geringer Katalysatorkonzentration kann die Effizienz zunächst ansteigen, bis die Eindringtiefe des Lichtes dem Durchmesser des Reaktors entspricht. Bei noch höheren Katalysatorkonzentrationen sollte die Effizienz dann wieder abnehmen, da die Eindringtiefe des Lichtes den Radius des Reaktors unterschreitet.

#### **- pH-Wert der zu behandelnden Lösung**

Der pH-Wert stellt für Untersuchungen in wäßrigen Medien einen sehr wichtiger Parameter dar, da er Säure-Base-Gleichgewichte in der Lösung und auf angrenzenden Festkörperoberflächen beeinflusst. Auch anorganische Oxide besitzen aufgrund ihrer Oberflächenhydroxylgruppen ausgeprägte Säure-Base-Eigenschaften, so daß der pH-Wert einer angrenzenden wäßrigen Phase die Beschaffenheit der Katalysator-Oberfläche stark beeinflusst (s. Kap. 2.5.2.1).

## 6.2 Experimentelles

Während für die Untersuchungen zur photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Ozon ausschließlich Laborversuche durchgeführt wurden, teilen sich die Versuche zur Photokatalyse in zwei Abschnitte auf.

Neben Laborversuchen wurden auf der Plataforma Solar de Almería Solarversuche zur Photokatalyse durchgeführt.

### 6.2.1 Solarversuche auf der Plataforma Solar de Almería

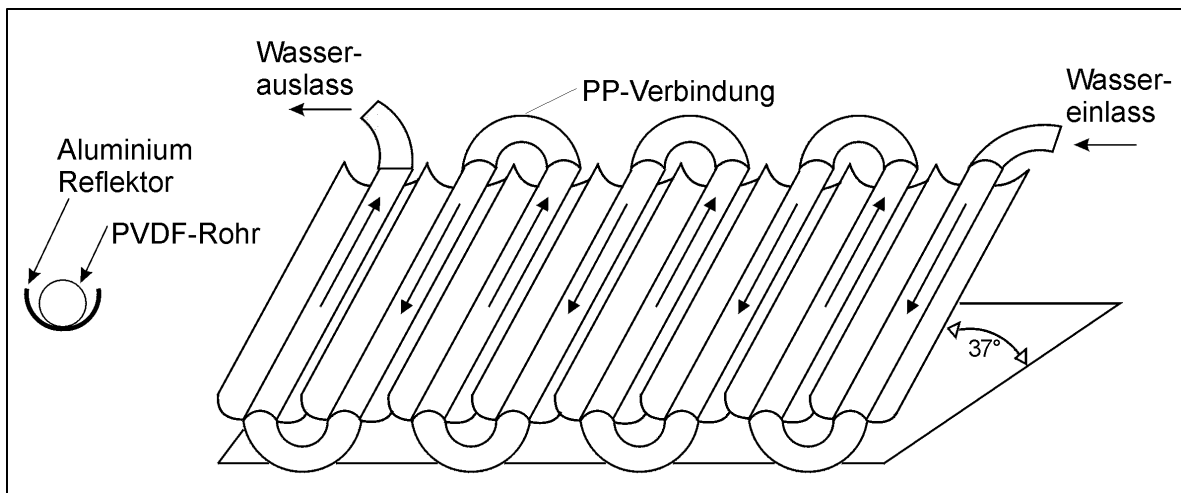
In Europa stellen die im Pilotmaßstab vorhandenen Photokatalyse-Reaktoren auf der PSA in Südspanien die umfassendste Einrichtung zur Untersuchung von photokatalytischen Prozessen mit Sonnenlicht dar. Auf der PSA stehen zur Photokatalyse zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte zur Verfügung: Ein das Sonnenlicht stark konzentrierender („HELIOMAN“ Reaktor) und ein das Sonnenlicht nur schwach konzentrierender (Compound Parabolic Reaktor) Photoreaktor. In beiden Reaktoren wird versucht, die im Wasser befindlichen Schadstoffmoleküle mit einer Suspension von Titandioxid und UV-Licht abzubauen.

#### 6.2.1.1 Versuchsaufbau

Da gezeigt werden konnte, daß der Compound Parabolic Reaktor dem HELIOMAN Reaktor bei gleichen UV-Strahlungsverhältnissen in Bezug auf die Abbauleistung von organischen Inhaltsstoffen überlegen ist, haben wir unsere Versuche ausschließlich mit dem Compound Parabolic Reaktor durchgeführt. Der Vorteil eines nicht konzentrierenden Reaktors ergibt sich dabei aus der Tatsache, daß neben der direkten UV-Strahlung auch das diffus vorhandene UV-Licht besser genutzt werden kann [MALATO 1996; MALATO 1997b].

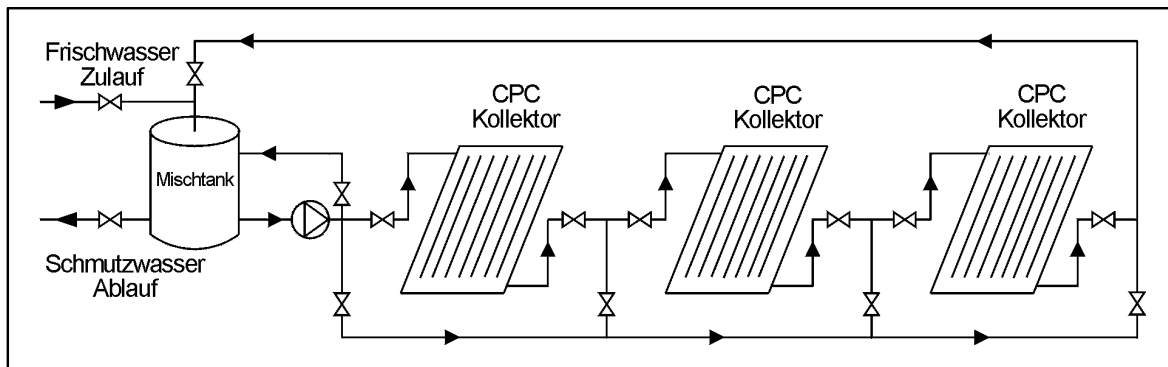
Das auf der PSA installierte CPC-Kollektorfeld besteht aus sechs in Reihe geschalteten CPC-Modulen. Das totale Reaktionsvolumen beträgt  $247 \text{ dm}^3$ , die totale Reflektionsfläche  $8,9 \text{ m}^2$ . Die Abmessungen jedes CPC-Moduls (Industrial Solar Technology, Denver, USA) betragen  $1,22 \cdot 1,22 \text{ m}$ . Es besteht aus 8 parallelen Reflektoreinheiten (je  $152 \text{ mm}$  breit), bestückt mit UV-transparenten Röhren (Innendurchmesser  $48 \text{ mm}$ ). In Abbildung 6.-1 ist ein CPC-Modul schematisch dargestellt [BLANCO 1991; MALATO 1997b].

Aufgrund seiner im UV-Bereich hohen Reflektivität **RF** ( $0,829 \leq \mathbf{RF} \leq 0,890$  im Bereich von  $300$  bis  $400 \text{ nm}$ ) wurde poliertes Aluminium als Reflektormaterial ausgewählt. Die Röhren bestehen aus einem Fluorpolymer. Dies Material ist chemisch nahezu Inert und besitzt eine sehr gute UV-Durchlässigkeit **TR** ( $0,735 \leq \mathbf{TR} \leq 0,846$  im Bereich von  $300$  bis  $400 \text{ nm}$ ) [HERRMANN 1998].



**Abb. 6.-1** Schematische Darstellung eines CPC-Moduls [MALATO 1996]

Je zwei CPC-Module sind zu einem Kollektor zusammengefaßt, montiert sind sie in einem Winkel von  $37^\circ$ , entsprechend dem Breitengrad der Plataforma Solar. Für Kollektoren, die dem Sonnenverlauf nicht nachgeführt werden, stellt diese Anordnung das Optimum an Lichtausbeute dar [PACHERO 1993]. In Abbildung 6.-2 ist der Aufbau des CPC-Kollektorfeldes dargestellt.



**Abb. 6.-2** Darstellung des CPC-Kollektorfeldes

### 6.2.1.2 Versuchsdurchführung

Die in den Bestrahlungsversuchen eingesetzten Reaktionslösungen wurden aus destilliertem Wasser (mehrstufige Verdampferanlage der PSA [BLANCO 1991]) unter Zusatz der entsprechenden Insektizide ( $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) sowie des Katalysators (50, 100, 200, 500 und  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) hergestellt. Die pH-Wert Einstellung (pH 3, 7 und 10) erfolgte mit 1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. NaOH-Lösung.

Vor Versuchsbeginn wurde der CPC-Reaktor abgedunkelt und Wasser aus dem Vorratsbehälter durch die gesamte Anlage gepumpt. Nach Zugabe der Insektizide und des

Katalysators wurde die Lösung 30 Minuten lang mit einer Pumpleistung von ca.  $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  im Kreislauf durch das CPC-Kollektorfeld gepumpt. Nachdem die Abdeckungen zum Zeitpunkt  $t=0$  beseitigt wurden, begann die Probenahme.

Durch die hohe Pumpleistung können folgende Annahmen sichergestellt werden [HERRMANN 1998] :

- eine gute Homogenität der Titandioxid-Suspension
- eine gute Homogenität der Konzentration der zugesetzten Pestizide
- eine ausreichende Versorgung der Reaktionslösung mit Sauerstoff aus der Luft.

### 6.2.1.3 Kinetik

Wie bereits angedeutet, stellt die Sonne, im Gegensatz zu einem UV-Strahler, über die Versuchsdauer keinen konstanten Strahlungsfluß zur Verfügung. Um die einfallende UV-Strahlung zu quantifizieren, befindet sich am Photoreaktor ein sog. Pyranometer welches die UV-Strahlungsintensität bis zu einer Wellenlänge von 380 nm kontinuierlich aufzeichnet. Mit Hilfe dieser Strahlungsdaten kann in Anlehnung an eine Kinetik 1. Ordnung ein Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden, indem statt der Zeit nun der jeweils herrschende Strahlungsfluß eingeht:

Aus der während der gesamten Versuchsdauer eingestrahlt UV-Intensität wird unter Berücksichtigung der bestrahlten Reaktorfläche und des Reaktionsvolumens über die Versuchsdauer der sogenannte Gesamtstrahlungsfluß  $Q_g$  bestimmt.

$$\text{Gesamtstrahlungsfluß} = \frac{[(\text{UV} - \text{Intensität} \times \text{Zeit}) \times \text{Reaktorfläche}]}{\text{Reaktionsvolumen}}$$

$$Q_g = \frac{(\text{W} \cdot \text{m}^{-2}) \times (\text{s}) \times (\text{m}^2)}{\text{dm}^3} = \frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{dm}^3}$$

Abweichend vom Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung wird der Logarithmus der Insektizid-Konzentration -  $\ln[c_t/c_0]$  - nun nicht wie üblich gegen die Versuchsdauer, sondern gegen den ermittelten, die Versuchsdauer berücksichtigenden Gesamtstrahlungsfluß  $Q_g$  aufgetragen.

Aus dieser Auftragung resultiert eine Gerade, deren Steigung mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_q$  der Dimension  $\text{dm}^3 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  gleichgesetzt werden kann [MALATO 1997b].

Da bei der Auswertung unserer Versuche die Korrelationskoeffizienten der zur Bestimmung von  $k_q$  ermittelten Geraden alle eine Linearität mit  $r^2 > 0,98$  aufweisen, scheint die oben beschriebene Auswertung durchaus anwendbar zu sein. Alle im folgenden für die Feldversuche angegebenen Werte für  $k_q$  sind demnach wie beschrieben bestimmt worden.

## 6.2.2 Ergänzende Laborversuche

Zusätzlich zu den auf der Plataforma Solar de Almería durchgeführten Solarversuchen wurden Vorversuche zur Photokatalyse sowie ergänzende Messungen im Labor durchgeführt.

### 6.2.2.1 Bestrahlungsversuche

Die im Labor durchgeführten Versuche wurden in einem 500 cm<sup>3</sup> fassenden, offenen Batchreaktor ausgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Lampe der Fa. Philips (MLU 300 WE; Leistung: 300 W) die ein dem Sonnenspektrum ähnliches Licht ausstrahlt [PHILIPS 1997]. Die Probenahme erfolgte mittels einer 5 mm<sup>3</sup>-Spritze direkt aus der Titandioxid-Suspension. Ein Magnetrührer sorgte während der Bestrahlungsversuche für eine gute Durchmischung der Probensuspension.

### 6.2.2.2 Adsorptionsversuche

Wie bereits dargelegt, hat die Konzentration und die Beschaffenheit der Abwasserinhaltsstoffe einen großen Einfluß auf die Effizienz der Photokatalyse (s. Kap. 6.1).

Zum einen ist die Adsorption der abzubauenen Wasserinhaltsstoffe Voraussetzung für deren photokatalytischen Abbau, zum anderen können andere organische und anorganische Substanzen, insbesondere solche, die spezifisch adsorbiert werden, den Abbau stark inhibieren [BAHNEMANN 1994a; HILGENDORFF 1996, S. 37 ff].

Großen Einfluß hat auch der pH-Wert der Lösung. Je nach dessen relativer Lage zum  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ -Wert des Adsorbens ( $\text{TiO}_2$ ) und evtl. zum  $\text{pKs}$ -Wert des Adsorbats (Pirimicarb bzw. Imidacloprid) ändern sich Oberflächen- und Teilchenladung und damit auch das Adsorptionsgleichgewicht [KÜMMEL 1990, S. 100 ff]

Um das Adsorptionsverhalten der Insektizide auf der Katalysator-Oberfläche zu charakterisieren, wurden ergänzend zu den Solarversuchen Dunkeladsorptionsmessungen durchgeführt.

Um den meßtechnischen Fehler bei der Insektizid-Quantifizierung möglichst gering zu halten, und in der Erwartung einer nur schwachen Adsorption wurden die im folgenden beschriebenen Adsorptionsversuche mit einer Titandioxidkonzentration von 20 g·dm<sup>-3</sup>, anstelle von maximal 1000 mg·dm<sup>-3</sup> wie bei den Solarversuchen, durchgeführt. Um den Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption zu ermitteln wurden die Versuche in Anlehnung an die Solarversuche bei den pH-Werten 3, 7 und 10 durchgeführt.

Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden jeweils 100 ml Lösung unterschiedlicher Insektizid-Konzentration mit Titandioxid versetzt und mit NaOH- bzw. HCl-Lösung auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt. Die so angesetzten Proben wurden fest verschlossen und für 24 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur mit einer Schüttelapparatur (Fa. Gerhardt, Model LSS1, 180 Hübe·min<sup>-1</sup>) equilibriert.



Nach dieser Zeit wurde die Konzentration von adsorbiertem Insektizid als Differenz von gemessener und eingestellter Insektizid-Konzentration mittels HPLC bestimmt [HERMANN 1970; KÜMMEL 1990, S. 47 ff; HILGENDORFF 1996, S. 37 ff].

### 6.3 Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluß der in Kapitel 6.1 angeführten Parameter auf die Photokatalyse zu untersuchen, wurden bei den Solarversuchen auf der Plataforma Solar de Almería

- die Katalysatorkonzentration sowie
- der pH-Wert der zu behandelnden Lösung

variiert.

Zur Charakterisierung der Adsorption von Pirimicarb und Imidacloprid auf der Titandioxid-Oberfläche wurden Adsorptionsisothermen bei den pH-Werten 3, 7 und 10 bestimmt

#### 6.3.1 Abhängigkeit der Solarversuche von der Katalysatorkonzentration

Neben der Auswahl eines geeigneten Katalysators, in unserem Falle Titandioxid, stellt seine Konzentration einen Versuchsparameter dar, den es zu optimieren gilt.

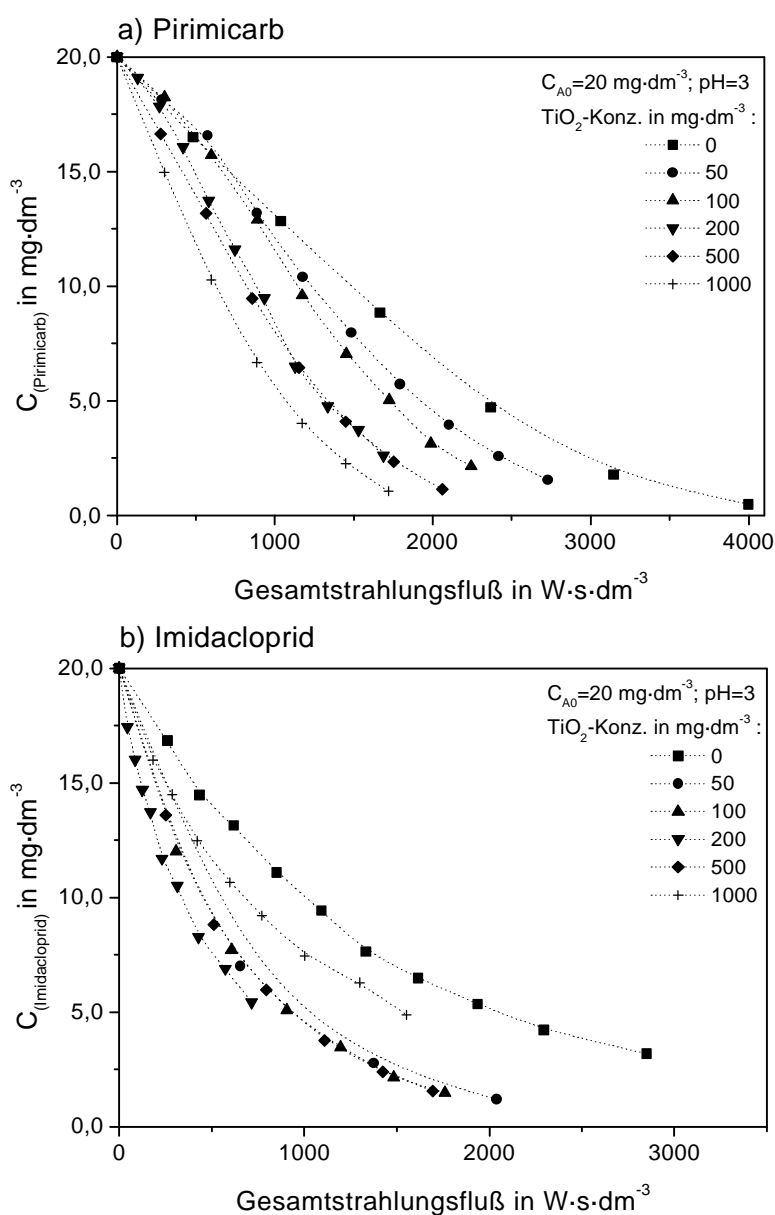
Bei gewöhnlichen heterogenen Verfahren bewirkt eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration im wesentlichen eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche. Bei der Photokatalyse hat sie dagegen auch Einfluß auf die Lichtabsorption, der Anteil des vom Photokatalysator absorbierten Lichtes kann sich erhöhen. Absinken kann dagegen die mittlere Konzentration der erzeugten Ladungsträger pro Titandioxid-Teilchen und Zeitintervall.

Um zu prüfen, welchen Einfluß die Konzentration des zugesetzten Titandioxids auf die Abbaugeschwindigkeit der Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid hat, wurden Versuche unter Zugabe von 50, 100, 200, 500 und 1000 mg·dm<sup>-3</sup> Titandioxid durchgeführt. Ergänzend wurden Versuche ohne den Zusatz von Titandioxid durchgeführt.

Exemplarisch sind im folgenden für beide Insektizide je ein Vergleich der Abbauraten mit variierender Titandioxidkonzentration dargestellt ( $C_{A0}=20$  mg·dm<sup>-3</sup>, pH 3).

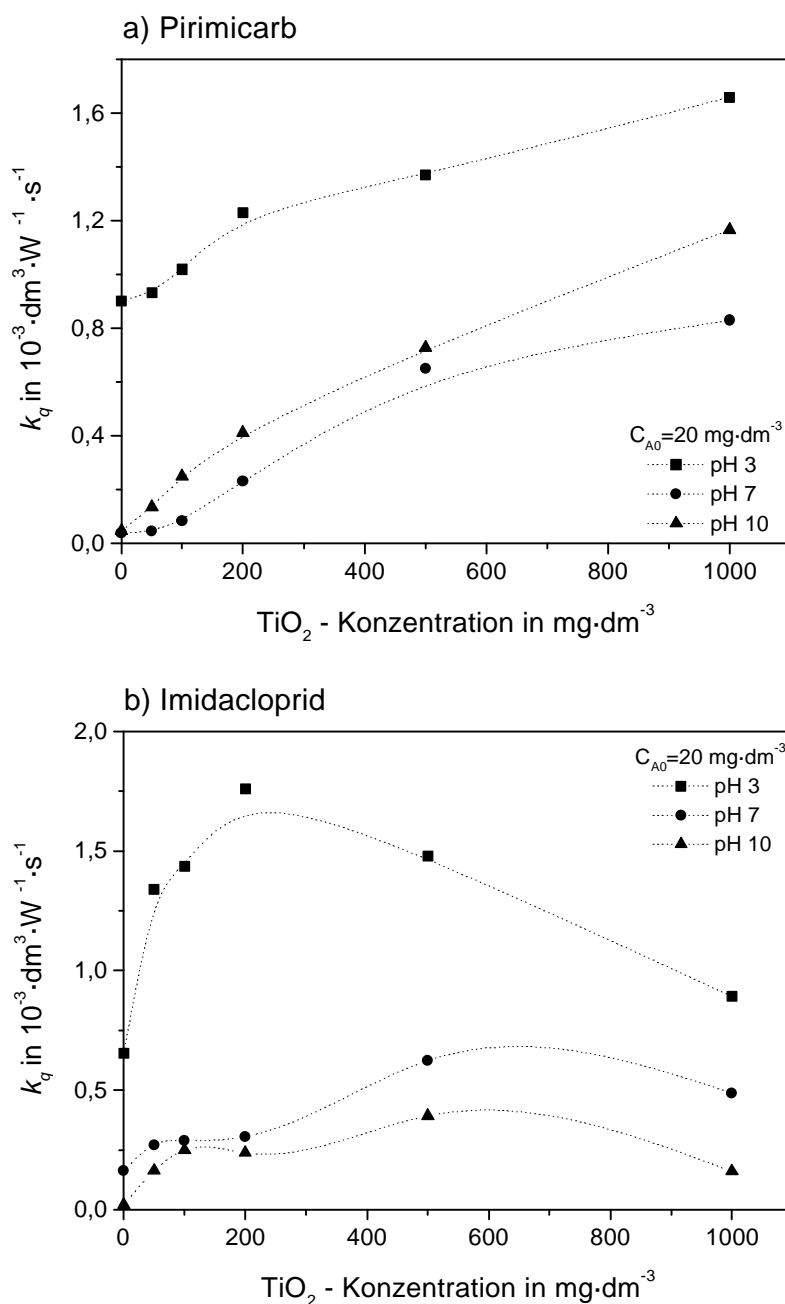
**Tab. 6.-2** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Abbauersuche mit variierender Titandioxidkonzentration ( $C_{A0}=20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 3)

Zugabe $\text{TiO}_2$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Pirimicarb		Imidacloprid	
	$k$ [ $10^{-3}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [s]	$k$ [ $10^{-3}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [s]
0	0,902	768,6	0,655	1.058,9
50	0,932	743,4	1,340	517,3
100	1,021	678,6	1,436	482,7
200	1,227	564,9	1,717	393,7
500	1,373	504,8	1,478	468,9
1000	1,655	418,8	0,851	814,9



**Abb. 6.-3** Abbau in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration ( $\text{TiO}_2$ ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Bestimmt man in Anlehnung an eine Kinetik 1. Ordnung (s. Kap. 6.2.1.3) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_q$  und trägt man diese gegen die zugesetzte Titandioxidkonzentration auf, so erkennt man, daß bei Pirimicarb die Abbaugeschwindigkeit ansteigt, jedoch erwartungsgemäß nicht linear zunimmt (s. Abb. 6.-4). Bei der höchsten Titandioxidkonzentration von  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  sind bei Pirimicarb bei allen drei pH-Werten die größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu beobachten.



**Abb. 6.-4** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Katalysatorkonzentration ( $\text{TiO}_2$ ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Bei Imidacloprid läßt sich mit steigender Titandioxidkonzentration ebenfalls ein nichtlineares Ansteigen der Abbaugeschwindigkeit beobachten, jedoch sind gegenüber Pirimicarb flache Maxima der Abbaugeschwindigkeit zu erkennen.

Wie bei Pirimicarb sind auch bei Imidacloprid bei einem pH-Wert von 3 die größten Abbaugeschwindigkeiten zu erkennen, jedoch läßt sich bei einer Titandioxidkonzentration von  $200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  recht früh ein Maximum der Abbaugeschwindigkeit finden.

Bei pH 7 und 10 sind bei Imidacloprid je zwei Maxima der Abbaugeschwindigkeit zu erkennen, diese liegen bei Titandioxidkonzentrationen von  $100$  und  $600 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Vergleiche mit anderen Arbeiten zeigen, daß auch dort bei der Photokatalyse mit dem Photokatalysator Degussa P25 eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration über  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  kaum zu einer weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt [SÁNCHEZ 1995, S. 43, TERZIAN 1995; MALATO 1996; MINERO 1996b; BAHNEMANN 1999].

Die bei schon geringen Titandioxidkonzentrationen gefundenen Maxima in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Imidacloprid lassen sich eventuell dadurch verstehen, daß mit zunehmender Titandioxidkonzentration die Zahl von Katalysatorteilchen, auf denen kein Substratmolekül adsorbiert ist, zunimmt. Absorbiert nun ein solches Partikel ein Photon, so ist dieses für die Abbaureaktion verloren. Verstärken würde sich dieser Effekt, wenn die Konzentration und die Adsorption eines Schadstoffes gering sind. Dies würde erklären, daß bei niedriger Substratkonzentration das Optimum bereits bei geringer Katalysatorkonzentration erreicht wird und daß die Effizienz mit zunehmender Titandioxidkonzentration wieder abnehmen kann.

Die Abnahme bei hoher Katalysatorkonzentration kann aber auch alleine dadurch bedingt sein, daß mit steigender Katalysatorkonzentration die Eindringtiefe des Lichts stark abnimmt. Bei geringer Katalysatorkonzentration steigt die Abbaurrate dann zunächst an, bis die Eindringtiefe des Lichts dem Durchmesser des Reaktors entspricht. Bei einer noch höheren Katalysatorkonzentration sollte die Effizienz dann wieder abnehmen, da die Eindringtiefe des Lichtes den Radius des Reaktors unterschreitet. Sofern keine ideale Durchmischung der Reaktionslösung gegeben ist, führt dies zu einer Art „Totvolumen“ im Reaktor in dem keine Photokatalyse stattfinden kann.

### 6.3.2 Abhängigkeit der Solarversuche vom pH-Wert

Wie in Kapitel 2.5.2.1 und 6.1 bereits ausführlich dargestellt, stellt der pH-Wert für Untersuchungen in wäßrigen Medien einen sehr wichtigen Parameter dar, da er die Säure-Base-Gleichgewichte in der Lösung und auf angrenzenden Festkörperoberflächen beeinflusst. Somit ist bei der Photokatalyse mit Titandioxid ein starker Einfluß des pH-Wertes zu erwarten, der vom Substrat und dem Katalysator abhängen sollte.

Um zu prüfen, welchen Einfluß der pH-Wert auf die Abbaugeschwindigkeit der Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid hat, wurden Abbauprobungen bei den drei Anfangs-pH-Werten 3, 7 und 10 durchgeführt. Auch bei den Versuchen zur Photokatalyse konnte mit zunehmender Versuchsdauer ein Absinken des pH-Wertes der Lösung beobachtet werden.

Aus Abbildung 6.-4 ist ersichtlich, daß sich die pH-Abhängigkeit der beiden Insektizide nicht einheitlich darstellt. Übereinstimmend läßt sich feststellen, daß bei einem pH-Wert von 3 die Abbaugeschwindigkeiten bei beiden Insektiziden am größten sind. Bei Pirimicarb sind die Abbaugeschwindigkeiten im folgenden bei pH 10 größer als bei pH 7, bei Imidacloprid kehrt sich dies um. Dabei bleibt anzumerken, daß die Unterschiede der Abbaugeschwindigkeiten bei pH 7 und 10 bei beiden Insektiziden eher gering ausfallen. Bei pH 3 liegen die Abbaugeschwindigkeiten bei beiden Insektiziden deutlich höher.

Erklären läßt sich die pH-Abhängigkeit photokatalytischer Reaktionen durch zwei Ansätze. Zum einen durch die veränderte Adsorption der Substratmoleküle (s. Kap. 6.3.4), zum anderen durch das elektrochemische Verhalten des Halbleiters.

Wie in Kapitel 2.5.2.1 dargestellt, stellt die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsbandkante, die sog. Bandlücke ein entscheidendes Kriterium eines Halbleiters dar. Die Lage der Leitungsbandkante  $E_{LB}$  und der Valenzbandkante  $E_{VB}$  bestimmt energetisch die Breite und die Lage der Bandlücke  $E_B$  und somit die Redoxeigenschaften der Ladungsträger. Bei der Anatas-Form von Titandioxid liegen diese Bandkanten bei einem pH-Wert von 0 bei  $E_{LB}^0 = -0,1 \text{ V}$  und  $E_{VB}^0 = +3,1 \text{ V}$ , so daß sich für die Bandlücke  $E_B^0 = 3,2 \text{ V}$  ergibt.

In wäßriger Lösung lagern sich an der Oberfläche von Metalloxiden Hydroxylgruppen an, die sich durch dissoziative Chemisorption der Wassermoleküle an der Oberfläche gebildet haben. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung werden  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen aufgenommen oder abgegeben (s. Gl. 2.-46 und 2.-47). Wird die Oberflächenladung durch den pH-Wert der Lösung verändert, so ändert sich auch die energetische Lage der Bandkanten des Titandioxids und damit die photokatalytische Redoxaktivität. In Analogie zur Nernstschen Gleichung ergibt sich für die pH-Abhängigkeit der Redoxpotentialänderung  $\Delta E^{pH}$  der folgende Zusammenhang:

$$\Delta E^{pH} = -2,303 \frac{RT}{F} \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{ZPC}) \quad (6.-1)$$

Demnach verschiebt sich unter Standardbedingungen die Lage der Bandkanten mit zunehmenden pH-Wert um 59 mV pro Einheit in negative Richtung. Das Reduktionspotential der Leitungsbandelektronen  $e_{LB}^-$  wird somit stärker und steigt bei pH=14 auf  $E_{LB}^{14} = -0,926 \text{ V}$  an. Das Oxidationspotential der Löcher fällt dagegen auf  $E_{VB}^{14} = +2,274 \text{ V}$  ab. Somit sollte die Abbaurate mit steigendem pH-Wert abnehmen, wenn die Oxidation limitierend ist. Dem entgegenwirken kann jedoch die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials des Substratmoleküls selbst [O'SHEA 1995; MART'YANOV 1997].

### 6.3.3 Ergänzende Laborversuche mit „künstlichem Sonnenlicht“

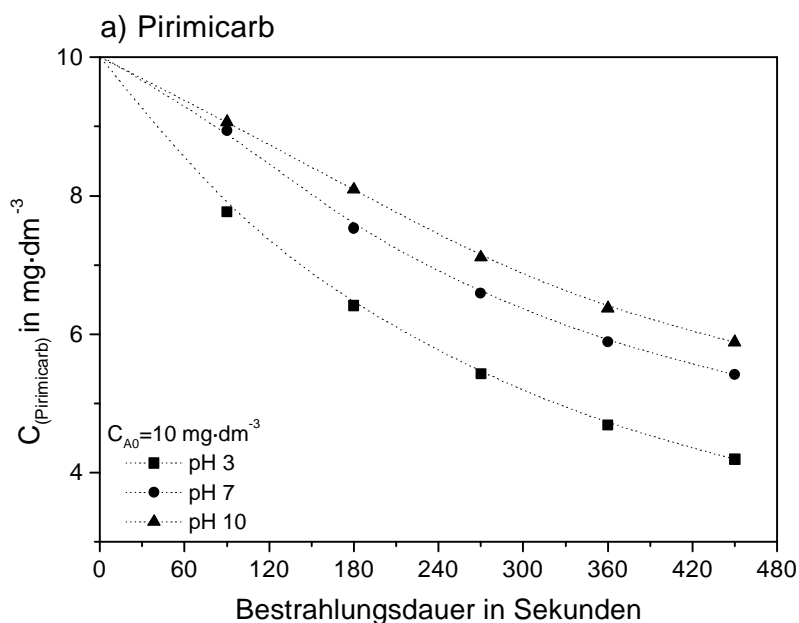
Schaut man sich die Ergebnisse der auf der PSA durchgeführten Solarversuche genau an, so erkennt man zwei Auffälligkeiten, die durch die in Kapitel 6.3.1 und 6.3.2 gegebenen Erläuterungen nicht befriedigend erklärt werden.

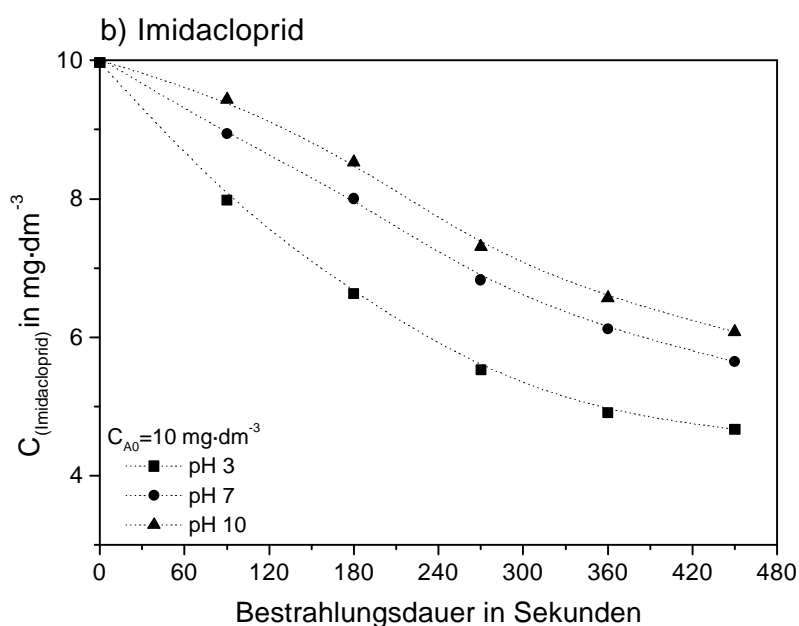
Zum einen ist aus Abbildung 6.-4 ersichtlich, daß die Abbaugeschwindigkeit beider Insektizide ohne den Zusatz von Titandioxid stark unterschiedlich ist. Bei Pirimicarb wie auch bei Imidacloprid ist auffällig, daß bei einem pH-Wert von 3 sehr große Abbaugeschwindigkeiten erzielt werden. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden im Labor Bestrahlungsversuche ohne den Zusatz von Titandioxid durchgeführt. Bestrahlt wurden Lösungen ( $C_{A0}=10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) mit einem das Sonnenlicht nachahmenden Strahler (Fa. Philips MLU 300 WE) bei den pH-Werten 3, 7 und 10.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6.-3 sowie in Abbildung 6.-5 dargestellt.

**Tab. 6.-3** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Laborversuche ohne Titandioxid ( $C_{A0}=10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 3, 7 und 10)

pH-Wert	Pirimicarb		Imidacloprid	
	$k [s^{-1}]$	$t_{1/2} [s]$	$k [s^{-1}]$	$t_{1/2} [s]$
3	0,00192	361,8	0,00173	401,8
7	0,00142	487,9	0,00132	523,7
10	0,00122	568,2	0,00118	584,9





**Abb. 6.-5** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert (Laborversuche ohne Zusatz von  $\text{TiO}_2$ ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

Es zeigt sich, daß auch bei den Bestrahlungsversuchen im Laborreaktor die größten Abbaugeschwindigkeiten bei pH 3 erzielt werden. Der Unterschied zu den pH-Werten 7 und 10 fällt jedoch deutlich geringer aus.

Zu erklären sind die hohen Abbaugeschwindigkeiten bei den Solarversuchen ohne den Zusatz von Titandioxid eventuell wie folgt:

Um die Bestrahlungsversuche ohne Titandioxid im CPC-Reaktor durchzuführen muß dieser sehr gründlich gereinigt werden. Obwohl dies geschehen ist, kann ein gewisser Restgehalt an Titandioxid, welches sich in der Pumpe, im Vorratsbehälter etc. festsetzt nicht ausgeschlossen werden. Da die Versuche bei pH 3 als erste der Versuche ohne den Zusatz von Titandioxid durchgeführt wurden kann durchaus eine Kontamination mit restlichem Titandioxid der vorher im CPC-Reaktor durchgeführten Versuchen vorgelegen haben.

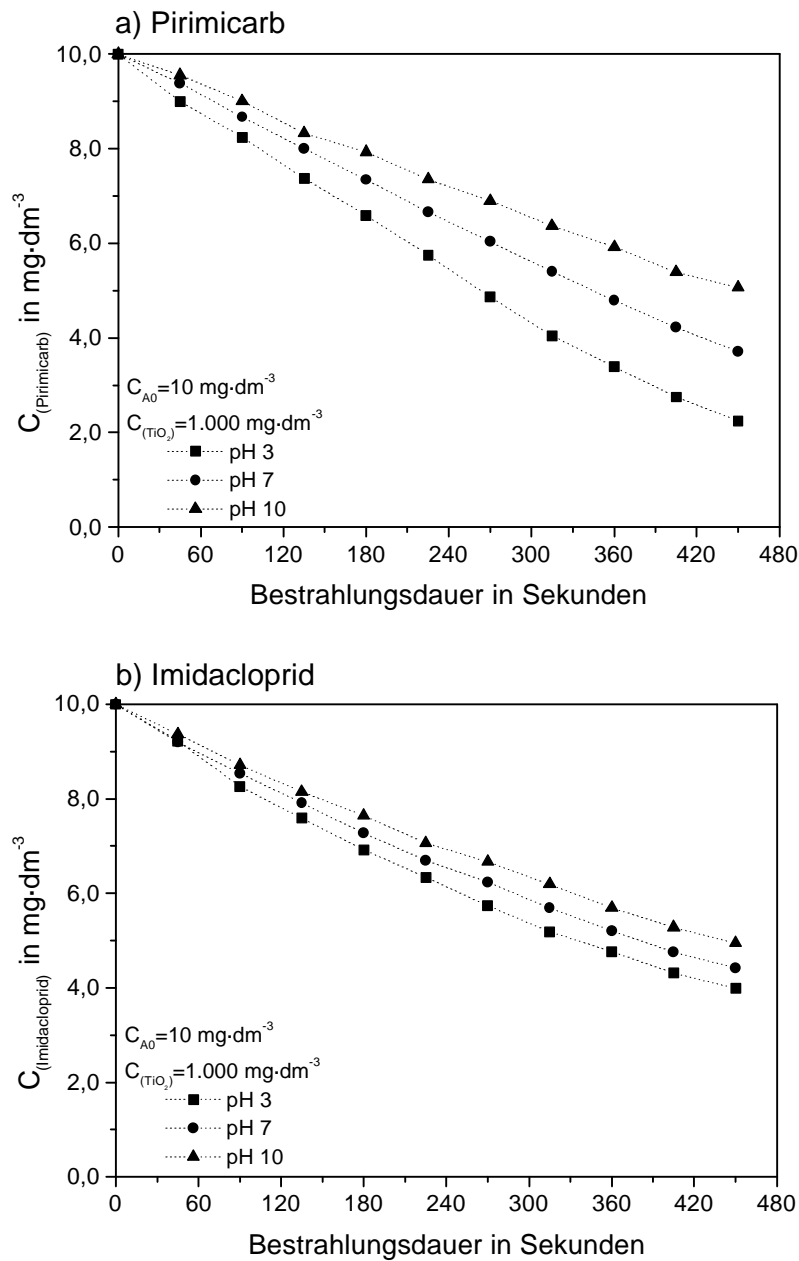
Bei der Betrachtung von Abbildung 6.-4 fällt weiter auf, daß die pH-Abhängigkeit des Abbaus bei Pirimicarb und Imidacloprid unterschiedlich verläuft. Bei Imidacloprid nimmt die Abbaugeschwindigkeit von pH 3 über pH 7 zu pH 10 hin ab. Bei Pirimicarb ist dagegen bei pH 10 ein schnellerer Abbau als bei pH 7 zu erkennen.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden neben den in Abbildung 6.-5 dargestellten Bestrahlungsversuchen (ohne den Zusatz von Titandioxid) weitere Laborversuche zur pH-Abhängigkeit vorgenommen. Im offenen Batchreaktor wurden Titandioxid-Suspensionen ( $C_{\text{A}0}=10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $C_{\text{TiO}_2}=1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) bei den pH-Werten 3, 7 und 10 bestrahlt.

In Tabelle 6.-4 und Abbildung 6.-6 sind die Ergebnisse dieser Laborversuche dargestellt.

**Tab. 6.-4** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Laborversuche mit Titandioxid ( $C_{A0}=10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $C_{\text{TiO}_2}=1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 3, 7 und 10)

pH-Wert	Pirimicarb		Imidacloprid	
	$k [s^{-1}]$	$t_{1/2} [s]$	$k [s^{-1}]$	$t_{1/2} [s]$
3	0,00331	209,4	0,00207	335,4
7	0,00221	314,2	0,00182	380,4
10	0,00154	450,1	0,00157	441,1



**Abb. 6.-6** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert (Laborversuche mit Zusatz von  $\text{TiO}_2$ ) für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



Bei den Ergebnissen der Laborversuche ohne und mit Zugabe von Titandioxid zeigt sich eine von den Solarversuchen abweichende pH-Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit.

Für beide Insektizide nimmt die Abbaugeschwindigkeit in beiden Versuchen in der Reihenfolge pH 3 > pH 7 > pH 10 ab. Aus welchem Grund sich diese Reihenfolge bei den Solarversuchen mit Pirimicarb ändert konnte hier nicht eindeutig geklärt werden.

#### 6.3.4 Dunkel-Adsorptionmessungen

Da die Adsorption der Insektizide auf der Katalysatoroberfläche die Voraussetzung für deren photokatalytischen Abbau darstellt, wurden in Laborversuchen Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung bestimmt (s. Kap. 6.2.2.2).

In Tabelle 6.5 ist die absolute Adsorption für beide Insektizide für die konstante Adsorbenskonzentration von  $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  Titandioxid angeführt.

Abbildung 6.-7 zeigt die Adsorption beider Insektizide in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Dargestellt sind sie in Form von Henry-Isothermen (s. Gl. 2.-60). Aufgetragen sind die Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung ( $c_{\text{Ads}}$ ) gegen die im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmenge ( $n_{(\text{Insektizid, Kat.})}$ ).

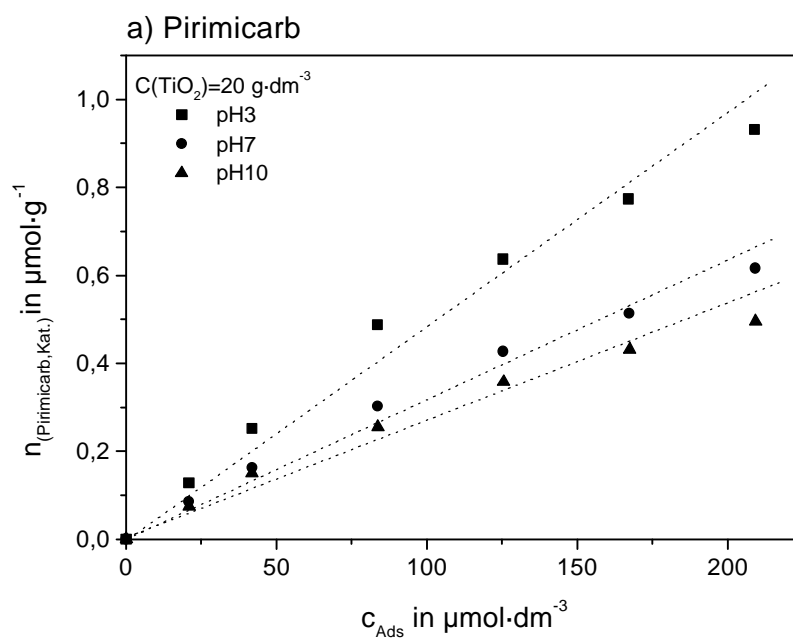
Man erkennt, daß das Ausmaß der Adsorption bei beiden Insektiziden bei pH 7 und pH 10 etwa übereinstimmt. Demgegenüber ist die Adsorption bei pH 3 im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich deutlich stärker als bei pH 7 und pH 10.

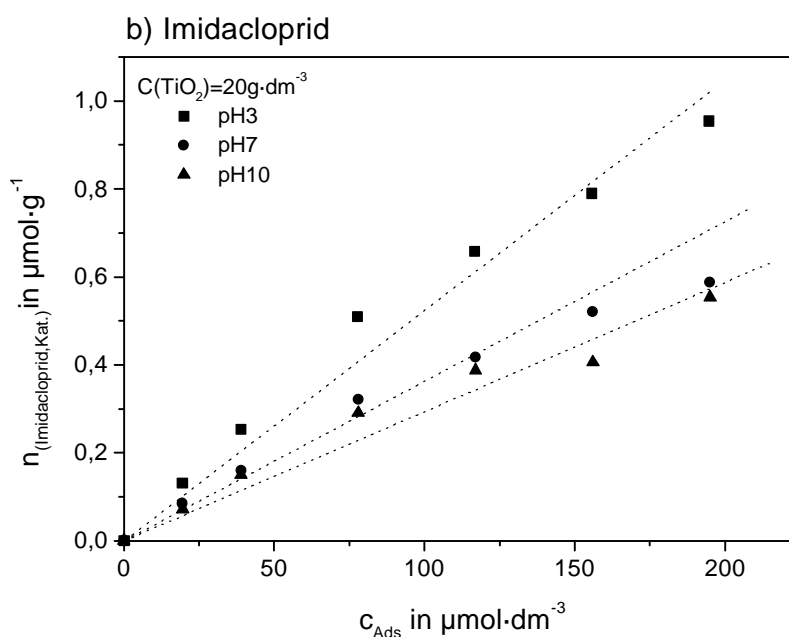
**Tab. 6.-5** Absolute Adsorption von Pirimicarb an Titandioxid  
( $C_{\text{TiO}_2}=20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Zugesetzte Menge an Pirimicarb [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Pirimicarb					
	Adsorbierte Menge [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]			Adsorbierte Menge in %		
	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
5	0,128	0,085	0,074	12,2	8,1	7,0
10	0,252	0,163	0,150	12,0	7,8	7,1
20	0,488	0,303	0,255	11,6	7,2	6,0
30	0,637	0,427	0,358	10,1	6,8	5,7
40	0,774	0,514	0,431	9,2	6,1	5,1
50	0,933	0,616	0,495	8,9	5,9	4,7

**Tab. 6.-6** Absolute Adsorption Imidacloprid an Titandioxid  
( $C_{TiO_2}=20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Zugesetzte Menge an Imidacloprid [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Imidacloprid					
	Adsorbierte Menge [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]			Adsorbierte Menge in %		
	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
5	0,132	0,085	0,072	13,5	8,7	7,4
10	0,253	0,159	0,149	12,9	8,1	7,6
20	0,510	0,321	0,291	13,0	8,2	7,4
30	0,658	0,418	0,388	11,2	7,1	6,6
40	0,790	0,521	0,406	10,1	6,7	5,2
50	0,954	0,588	0,553	9,8	6,0	5,7





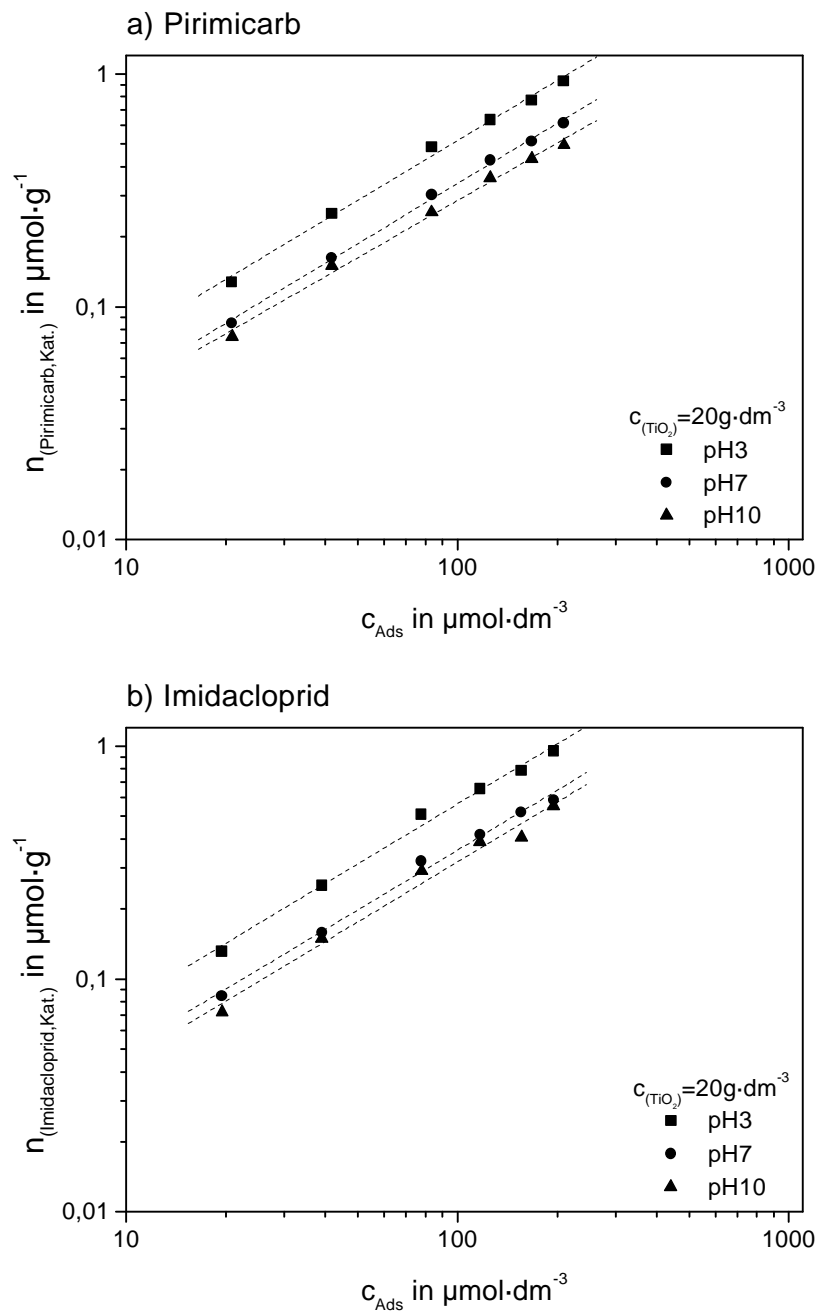
**Abb. 6.-7** Adsorptionsisothermen mit  $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  Titandioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert. Henry-Isothermen für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid [ $c_{\text{Ads}}$ ]=Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung; ( $n_{\text{(Insektizid, Kat.)}}$ )=im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmenge]

Obwohl aus der Beschreibung der pH-abhängigen Adsorption mit der Henry-Isotherme gute Ergebnisse resultieren (s. Korrelationskoeffizienten in Tab. 6.-7) gelingt eine noch bessere Charakterisierung der Adsorption mit der Freundlich-Isotherme (s. Gl. 2.63).

In Abbildung 6.-8 ist die Adsorption beider Insektizide in Abhängigkeit vom pH-Wert in Form von Freundlich-Isothermen dargestellt. Doppelt-logarithmisch aufgetragen sind die Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung ( $c_{\text{Ads}}$ ) gegen die im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmenge ( $n_{\text{(Insektizid, Kat.)}}$ ). In Tabelle 6.-7 sind die Korrelationskoeffizienten für beide Adsorptionsmodelle gegenübergestellt.

**Tab. 6.-7** Adsorption von Pirimicarb und Imidacloprid an Titandioxid  
Korrelationskoeffizienten ( $r^2$ ) der Henry- und Freundlich-Isothermen

pH-Wert	Korrelationskoeffizienten ( $r^2$ ) der Adsorptionsisothermen			
	Pirimicarb		Imidacloprid	
	Henry-Isotherme	Freundlich-Isotherme	Henry-Isotherme	Freundlich-Isotherme
pH 3	0,9851	0,9932	0,9825	0,9914
pH 7	0,9891	0,9954	0,9794	0,9894
pH 10	0,9813	0,9921	0,9685	0,9812



**Abb. 6.-8** Adsorptionsisothermen mit  $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  Titandioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert. Freundlich-Isothermen für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid [( $c_{\text{Ads}}$ )=Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung; ( $n_{\text{Insektizid, Kat.}}$ )=im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmenge]

Betrachtet man die Ergebnisse der Dunkeladsorptionsmessungen, so lassen sich diese nur schwer interpretieren.

Wie in Kapitel 2.5.2.1 gezeigt, hat der pH-Wert der Lösung einen großen Einfluß auf die Adsorption. Je nach dessen relativer Lage zum Ladungsnullpunkt ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) des Titandioxids und zum  $\text{pK}_s$ -Wert des Adsorbats ändern sich die Oberflächen- und Teilchenladungen und damit auch das Adsorptionsgleichgewicht. Wie in Gleichung 2.-48 gezeigt, können die Sauerstoffatome der Katalysatoroberfläche bei niedrigem pH-Wert  $\text{H}^+$ -Ionen binden, wodurch sich die Oberfläche der Titandioxid-Partikel positiv auflädt. Die von mir untersuchten Insektizide zeigen beide schwach basische Eigenschaften [Schneider 1999]. In Gegenwart von starken Säuren kann in wäßriger Lösung eine Protonierung erreicht werden. Bei einem pH-Wert von 3 sollten demnach ein Teil der Insektizid-Moleküle protoniert und dadurch positiv geladen sein. Somit wäre zu erwarten, daß bei einem pH-Wert von 3 die Adsorption der positiv geladenen Insektizid-Moleküle auf der ebenfalls positiv geladenen Katalysatoroberfläche geringfügig gehemmt ist.

Bei pH 7 sollte die Titandioxid-Oberfläche nahezu ungeladen vorliegen, bei pH 10 hingegen negativ (s. Gl. 2.-50). Beide Insektizide sollten in diesem pH-Bereich unprotoniert vorliegen, so daß eine elektrostatische Abstoßung keinen Einfluß auf die Adsorption haben sollte.

Des Weiteren sollte die Adsorption bei einem pH-Wert von 3 aufgrund von stattfindender Konkurrenzadsorption gegenüber den pH-Werten 7 und 10 leicht benachteiligt sein. Wie in Kapitel 6.2.2.2 beschrieben, erfolgte die pH-Wert-Einstellung bei den Adsorptionsversuchen mit Salzsäure. Die aus Salzsäure resultierenden negativ geladenen Chlorid-Ionen werden auf der positiv geladenen Katalysatoroberfläche sehr gut adsorbiert, so daß eine gewisse Konkurrenzsituation mit den Insektizid-Molekülen entsteht [HILGENDORFF 1996, S. 37 ff].

Entgegen den oben genannten Voraussetzungen und Schlußfolgerungen läßt sich jedoch bei einem pH-Wert von 3 das größte Ausmaß an Adsorption feststellen.



## 7 Toxizitäten und biochemische Abbaubarkeit

Das letztendliche Ziel der naßchemischen oxidativen Abwasserbehandlung ist der vollständige Abbau von organischen Inhaltsstoffen zu Kohlendioxid, Wasser und Stickoxiden.

Nicht vernachlässigt werden sollte allerdings die Überprüfung der jeweiligen Toxizitäten während der Abbauprozesse, da die Mineralisierung der Ausgangsverbindungen über mehrere Zwischenverbindungen verläuft, die durchaus toxischer sein können als die eingesetzten Ausgangsverbindungen.

Aus diesen Gründen wurden für die Versuche der unterschiedlichen Oxidationsverfahren begleitende Toxizitätstests durchgeführt. Über die Bestimmung der Summenparameter biologischer und chemischer Sauerstoffbedarf wurde darüber hinaus eine Bewertung der Veränderung der biochemischen Abbaubarkeit der Insektizide vorgenommen.

### 7.1 Toxizitätstests

Zur Bewertung der Toxizität der Insektizid-Lösungen vor und nach der naßchemischen Behandlung wurden als biologische Kurzzeit-Tests der Leuchtbakterien-Test sowie der Daphnien-Test durchgeführt (s. Kap. 3.4).

Für die in dieser Arbeit angewendeten Oxidationsverfahren wurden die in Tabelle 7.-1 aufgeführten Versuche mit Toxizitätstests begleitet.

**Tab. 7.-1** Probenauswahl für den Leuchtbakterien- und Daphnien-Test

Oxidationsverfahren	Probenahme für Toxizitätstests					
	Pirimicarb			Imidacloprid		
	t=0	t ½	t=5 min	t=0	t ½	t=5 min
UV ( $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7)	0 s	83 s	300 s	0 s	67 s	300 s
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7; 5 Äq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0 s	10 s	300 s	0s	21 s	300 s
UV / O <sub>3</sub> ( $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7, $0,28 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ O <sub>3</sub> )	0 s	5 s	300 s	0 s	8 s	300 s
UV / TiO <sub>2</sub> ( $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7; $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ TiO <sub>2</sub> )	0 s	63 s	300 s	0 s	76 s	300 s

### 7.1.1 Leuchtbakterien-Test

Bei dem nach DIN 38412-Teil 34 durchgeführten Leuchtbakterien-Test handelt es sich um einen biologischen Kurzzeit-Test, bei dem die Hemmwirkung der zugesetzten Insektizid-Lösung auf die Lichtemission von Leuchtbakterien zur Ermittlung der akut toxischen Wirkung der eingesetzten Probe bestimmt wird (s. Kap. 3.4.1). Eine dem Leuchtbakterien-Test unterzogene Probe wird als toxisch bewertet, wenn die Lichtemission der eingesetzten Leuchtbakterien des Stammes *Vibrio fischeri* im Vergleich zum Kontrollansatz um 20 oder mehr Prozent abnimmt.

Um Störungen des Leuchtbakterien-Tests durch Reste von Wasserstoffperoxid bzw. Ozon auszuschließen, wurden alle Proben vor ihrem Einsatz im Leuchtbakterien-Test fünf Minuten lang mit synthetischer Luft begast und zur Entfernung überschüssigen Peroxids zusätzlich mit Katalase versetzt.

Die von mir je Insektizid untersuchten, in Tabelle 7.-1 angegebenen 12 Proben zeigten im Leuchtbakterien-Test alle eine Hemmung der Lichtemission von kleiner 20%. Demnach sind für diesen Test die Proben von Pirimicarb und Imidacloprid einschließlich ihrer Intermediärprodukte durchweg als nicht toxisch zu bewerten.

### 7.1.2 Daphnien-Test

Parallel zum Leuchtbakterien-Test wurden alle in Tabelle 7.-1 angeführten Proben dem Daphnien-Test nach DIN 38412-Teil 30 unterzogen. Beim Daphnien-Test, durchgeführt mit dem Modellorganismus *Daphnia magna STRAUS*, wird über definierte Verdünnungsstufen der Abwasserprobe die akut toxische Wirkung gegenüber Daphnien bestimmt (s. Kap. 3.4.2). Als Ergebnis wird der kleinste Wert für die Verdünnungsstufe G ( $G_D$ -Wert) angegeben, bei dem mindestens 9 von 10 Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten haben.

Analog zum Leuchtbakterien-Test wurden auch die im Daphnien-Test eingesetzten Proben zur Entfernung von eventuellen Restmengen von Wasserstoffperoxid und Ozon zunächst mit synthetischer Luft begast und anschließend mit Katalase versetzt.

Die Ergebnisse der Daphnien-Tests sind in Tabelle 7.-2 zusammengestellt.

**Tab. 7.-2** Angabe der  $G_D$ -Werte für den Daphnien-Test

Oxidationsverfahren	$G_D$ -Werte der Daphnien-Tests					
	Pirimicarb			Imidacloprid		
	t=0	t 1/2	t=5 min	t=0	t 1/2	t=5 min
UV	128	128	32	4	4	8
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	128	128	32	4	4	4
UV / O <sub>3</sub>	128	128	64	4	8	2
UV / TiO <sub>2</sub>	128	128	32	4	8	2



Bei den untersuchten Proben des Insektizids Pirimicarb erkennt man, daß die unbehandelten Proben ( $t=0$ ) mit einem  $G_D$ -Wert von 128 eine recht hohe Toxizität gegenüber Daphnien aufweisen. Die bis zur Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) photolytisch bzw. oxidativ behandelten Proben weisen den gleichen  $G_D$ -Wert auf. Erst bei den fünf Minuten lang behandelten Proben ( $t=5$  min) ist ein deutlicher Rückgang der Toxizität gegenüber Daphnien zu erkennen. Der  $G_D$ -Wert sinkt bei der alleinigen photolytischen Behandlung wie auch bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Titandioxid auf  $G_D=32$  ab. Bei der mit Ozon behandelten Probe sinkt der  $G_D$ -Wert lediglich auf  $G_D=64$  ab. Die Toxizität von Pirimicarb gegenüber Daphnien wurde demnach durch Bestrahlung mit und ohne Zugabe von Oxidationsmitteln bzw. Titandioxid deutlich herabgesetzt.

Bei Imidacloprid erkennt man, daß die unbehandelten Proben mit einem  $G_D$ -Wert von 4 im Vergleich zu Pirimicarb eine deutlich geringere Toxizität gegenüber Daphnien aufweisen. Die bis zur Halbwertszeit photolytisch und mit Wasserstoffperoxid behandelten Proben bleiben in ihrer Toxizität zunächst unverändert. Nach fünf Minuten Bestrahlungszeit steigt die Toxizität bei der alleinigen UV-Behandlung allerdings auf  $G_D=8$  an, bei der mit Wasserstoffperoxid behandelten Probe bleibt sie mit  $G_D=4$  dagegen gleich.

Bei den mit Ozon bzw. Titandioxid behandelten Proben ist bis zur Halbwertszeit zunächst ein Anstieg der Toxizität gegenüber Daphnien mit  $G_D=8$  zu beobachten, was bedeutet, daß Abbauprodukte entstehen, die gegenüber Daphnien toxischer sind als das Imidacloprid selbst. Die weitere Behandlung bewirkt dann jedoch einen Rückgang der Toxizität auf  $G_D=2$ . Auch hier kann also die Toxizität gegenüber Daphnien durch die oxidative Behandlung schließlich nach 5 Minuten unter die Ausgangstoxizität gesenkt werden.

## 7.2 Biochemische Abbaubarkeit

Wie erwähnt, besitzt die chemische Naßoxidation den wesentlichen Vorteil toxische Verbindungen nahezu reststofffrei und vollständig zu mineralisieren.

Aus Kostengründen wird aber angestrebt, die Photooxidation bei der Abwasserbehandlung nur als einen Teilprozeß zur Umwandlung persistenter Schadstoffe anzuwenden, um somit die biologische Abbaubarkeit zu erhöhen. Zur vollständigen Mineralisierung können anschließend biologische Verfahren zum Einsatz kommen.

Definiert werden kann eine Schnittstelle zur Kombination der beiden Teilverfahren durch ein Maximum der sogenannten biochemischen Abbaubarkeit. Hierzu wird der Quotient aus gemessenem biologischen und chemischem Sauerstoffbedarf gebildet [SÜPITZ 1995; BACHMANN 1996, S. 40 ff].

Der gemeinsame Bezugspunkt beider Parameter ist die Bestimmung der notwendigen Sauerstoffmenge, die zum einen für den Energiestoffwechsel von Mikroorganismen (BSB<sub>5</sub>)

und andererseits für eine vollständige chemische Oxidation organischer Verbindungen (CSB) benötigt wird.

Auf der Grundlage von Erfahrungswerten haben sich in der Praxis die in Tabelle 7.3 aufgeführten Bewertungskriterien für die Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit von Abwässern durchgesetzt.

**Tab. 7.-3** Bewertung der biochemischen Abbaubarkeit [BÖHNKE 1980]

Quotient	Bewertung der Biochemischen Abbaubarkeit
$\frac{BSB_5}{CSB} \geq 0,6$	die organischen Verbindungen sind leicht und vollständig abbaubar
$0 \leq \frac{BSB_5}{CSB} \leq 0,6$	die organischen Verbindungen sind langsam bzw. unvollständig abbaubar - verzögerter Anlauf der Reaktion durch langwierige mikrobielle Anpassungsvorgänge - hemmende Einflüsse toxischer Bestandteile
$\frac{BSB_5}{CSB} \approx 0$	mangelnder Abbau wegen des Vorliegens von: - persistenten organischen Verbindungen und/oder - toxischen Verbindungen, die die mikrobielle Aktivität im Test zum Erliegen bringen

Um die biochemische Abbaubarkeit für die verschiedenen in dieser Arbeit angewendeten Oxidationsverfahren zu charakterisieren wurden für beide Insektizide bei folgenden Versuchsbedingungen zum Zeitpunkt  $t=0$ ,  $t=5$  min und  $t=10$  min der biologische und der chemische Sauerstoffbedarf bestimmt.

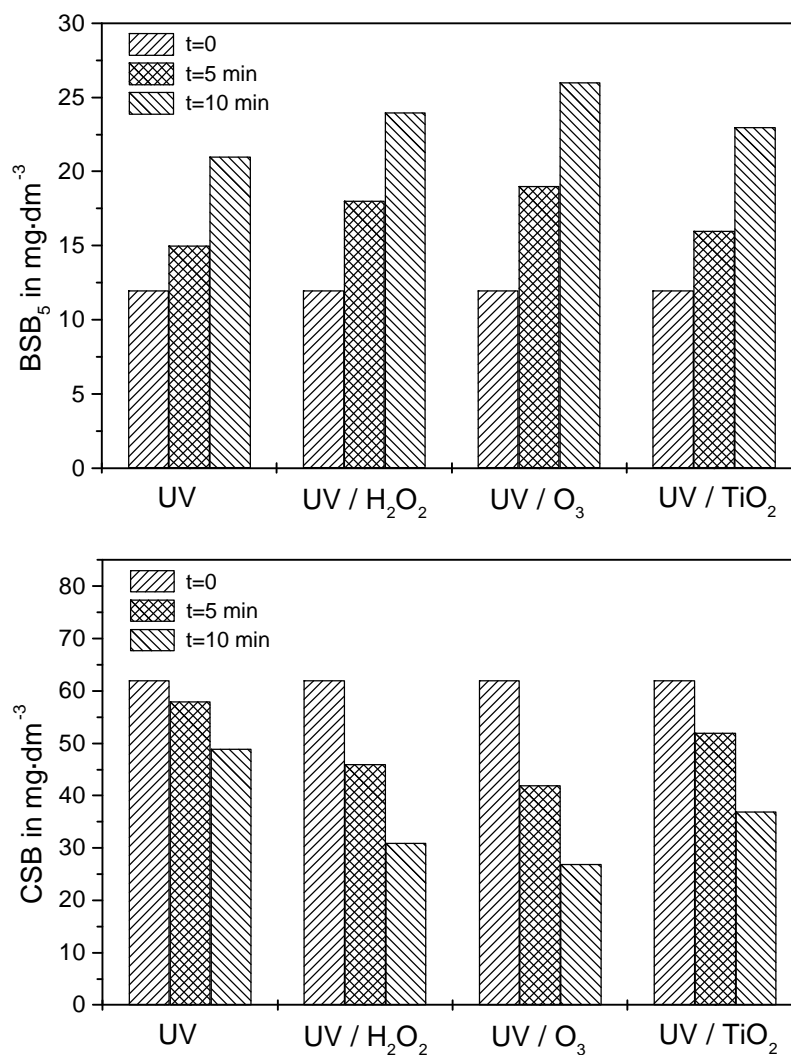
- UV :  $C_{A0}=50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7
- UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $C_{A0}=50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7; 5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$
- UV /  $\text{O}_3$  :  $C_{A0}=50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7;  $0,28 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} \text{ O}_3$
- UV /  $\text{TiO}_2$  :  $C_{A0}=50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH 7;  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

Um den Meßfehler bei der Bestimmung der beiden Parameter möglichst gering zu halten, wurde eine hohe Ausgangskonzentration an Insektizid gewählt.

Die Ergebnisse sind im folgenden für beide Insektizide getrennt dargestellt.

### 7.2.1 Pirimicarb

Die für Pirimicarb bei den unterschiedlichen Behandlungsverfahren bestimmten BSB<sub>5</sub> und CSB Werte sind in Abbildung 7.-1 dargestellt.



**Abb. 7.-1** Verlauf der BSB<sub>5</sub> und CSB-Werte für Pirimicarb

Bildet man zur Bestimmung der biochemischen Abbaubarkeit den Quotienten aus biologischem und chemischen Sauerstoffbedarf, so erkennt man, daß sich mit zunehmender Behandlungsdauer bei allen Behandlungsverfahren die biochemische Abbaubarkeit merklich erhöht (s. Tab. 7.-4).

Generell ist mit zunehmendem CSB-Abbau ein Anstieg des BSB<sub>5</sub> zu erkennen. Die Zunahme des BSB<sub>5</sub> mit steigendem CSB-Abbau ist ein Indiz für eine nicht vollständige Oxidation von Pirimicarb. Das biologisch selbst nicht gut abbaubare Pirimicarb wird bei der chemisch-oxidativen Behandlung in Molekülradikale gespalten und zum Teil oxidiert. Dabei entstehen u.a. Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren, die von Mikroorganismen als Kohlenstoffquelle

genutzt werden können. Würde die Oxidation in diesen Versuchen dagegen vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verlaufen, dann müßte der BSB<sub>5</sub> wieder geringer werden oder gegen null tendieren [ENGELMOHR 1999, S. 101 ff; WEICHHREBE 1994, S. 144 ff].

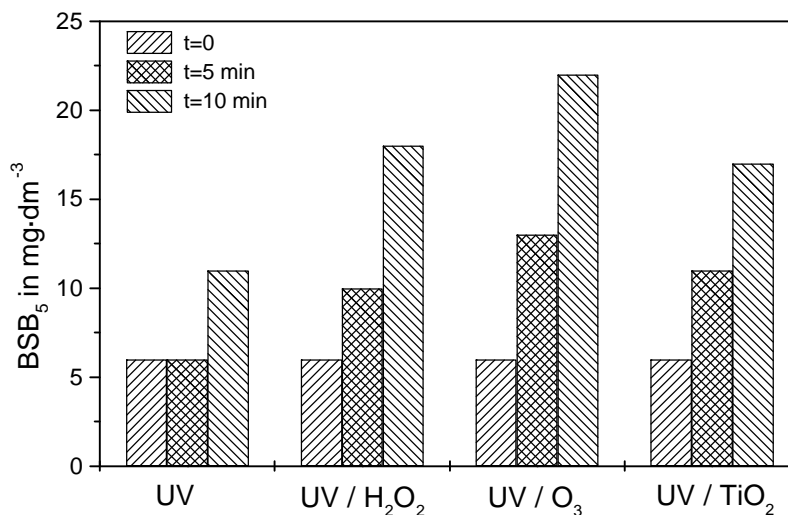
**Tab. 7-4** Quotient von BSB<sub>5</sub> und CSB zur Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit von Pirimicarb

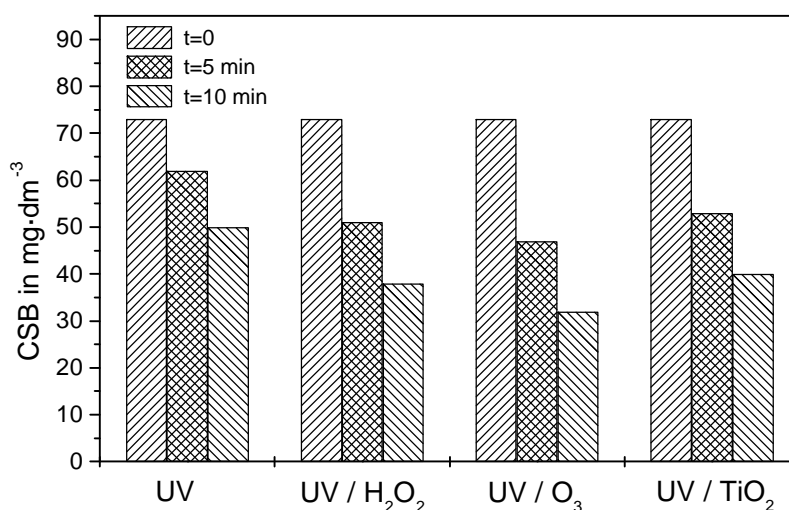
Oxidationsverfahren	Quotient aus BSB <sub>5</sub> / CSB		
	t=0	t=5 min	t=10 min
UV	0,19	0,26	0,42
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,19	0,39	0,77
UV / O <sub>3</sub>	0,19	0,45	0,96
UV / TiO <sub>2</sub>	0,19	0,30	0,62

Da das BSB<sub>5</sub>/CSB-Verhältnis, bis auf die Ausnahme der alleinigen UV-Bestrahlung, Werte von größer 0,6 erreicht, kann eine an die chemisch-oxidative Behandlung anschließende biologische Reinigungsstufe als eine weitere und zudem kostengünstige Alternative in Betracht gezogen werden.

### 7.2.2 Imidacloprid

Für Imidacloprid sind die BSB<sub>5</sub> und CSB-Werte für die unterschiedlichen Behandlungsverfahren in Abbildung 7.-2 dargestellt.





**Abb. 7.-2** Verlauf der BSB<sub>5</sub> und CSB-Werte für Imidacloprid

Wie bereits bei Pirimicarb beobachtet, sinkt auch bei den Versuchen mit Imidacloprid der CSB-Wert mit zunehmender Versuchsdauer ab. Für den BSB<sub>5</sub> steigen die Werte hingegen mit der Versuchsdauer an.

Die aus den ermittelten BSB<sub>5</sub> und CSB-Werten resultierenden Quotienten zur Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit sind in Tabelle 7.-5 angegeben.

**Tab. 7.-5** Quotient von BSB<sub>5</sub> und CSB zur Beurteilung der biochemischen Abbaubarkeit von Imidacloprid

Oxidationsverfahren	Quotient aus BSB <sub>5</sub> / CSB		
	t=0	t=5 min	t=10 min
UV	0,08	0,10	0,22
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,08	0,20	0,47
UV / O <sub>3</sub>	0,08	0,28	0,69
UV / TiO <sub>2</sub>	0,08	0,21	0,43

Es zeigt sich, daß für Imidacloprid selbst nach 10 minütiger Behandlungsdauer nur das UV/O<sub>3</sub>-Verfahren einen Wert für die biochemische Abbaubarkeit von größer 0,6 erreicht.

Der Grund hierfür liegt in der Struktur von Imidacloprid. Im Gegensatz zu Pirimicarb enthält Imidacloprid einen chlosubstituierten aromatischen Rest, der für die Mikroorganismen nur bedingt abbaubar ist. Dies spiegelt sich auch deutlich in dem mit 6 mg·dm<sup>-3</sup> sehr niedrigen BSB<sub>5</sub>-Wert der unbehandelten Proben von Imidacloprid (t=0) wieder.

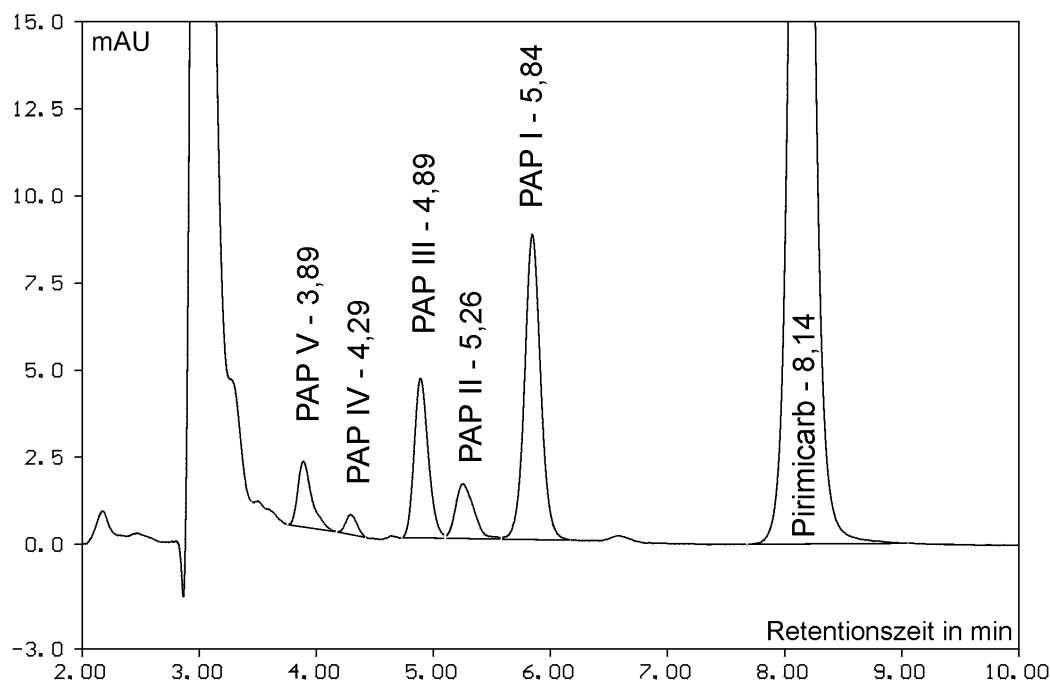
Würde man die oxidativen Behandlungsverfahren in ihrer Effizienz jedoch weiter optimieren, so sollte auch für chlororganische Verbindungen die biochemische Abbaubarkeit weiter verbessert werden können. Die von *Bachmann*, *Fischwasser* und *Reichert* durchgeführten Untersuchungen zur Schnittstelle zwischen UV/Oxidationsmittelbehandlung und biologischer Abwasserendbehandlung beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen haben dies gezeigt [BACHMANN 1997].

## 8 Intermediär gebildete Abbauprodukte

Bei den von mir durchgeführten Bestrahlungsversuchen konnte einhergehend mit dem Abbau der eingesetzten Insektizide die Entstehung von Abbauprodukten in den HPLC-Chromatogrammen beobachtet werden.

### 8.1 Pirimicarb

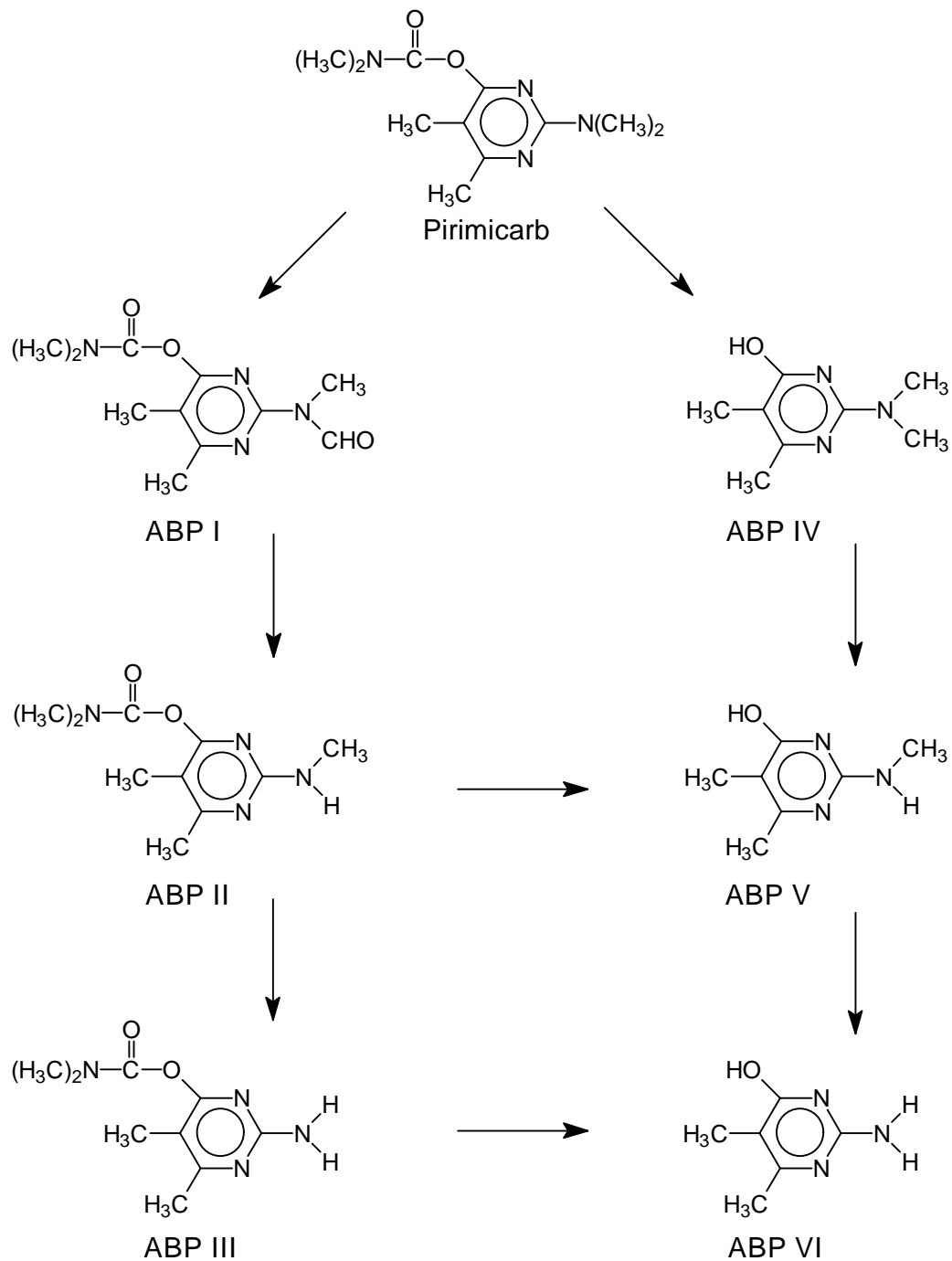
Betrachtet man das HPLC-Chromatogramm einer oxidativ behandelten Probe von Pirimicarb, so sind neben dem Peak der eingesetzten Ausgangsverbindung weitere Peaks bei kürzeren Retentionszeiten zu beobachten. In Abbildung 8.-1 ist das HPLC-Chromatogramm einer 60 s lang behandelte Probe von Pirimicarb dargestellt ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 7, 5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



**Abb. 8.-1** HPLC-Chromatogramm von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten (PAP) ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 7, 5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Behandlungsdauer 60 s)

Das Auftreten von mehreren Peaks bei kürzeren Retentionszeiten stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von *Climent*, *Pirisi*, *Schwack* und *Cabras* überein, die sich in ihren Arbeiten mit dem durch Sonnenlicht ausgelösten Metabolismus von Pirimicarb auf Pflanzenoberflächen beschäftigt haben [CLIMENT 1996; PIRISI 1996; SCHWACK 1993; CABRAS 1990; CABRAS 1989].

*Cabras* ordnet seinen mit der HPLC detektierten Peaks die in Abbildung 8.-2 dargestellten Abbauprodukte von Pirimicarb zu [CABRAS 1989].



**Abb. 8.-2** Mögliche Abbauprodukte von Pirimicarb [CABRAS 1989]

Von den in Abbildung 8.-2 postulierten, möglichen Abbauprodukten von Pirimicarb konnten in den zitierten Arbeiten bislang jedoch nicht alle sechs einwandfrei identifiziert werden. Auch eine Zuordnung von identifizierten Abbauprodukten zu den entsprechenden Peaks im HPLC-Chromatogramm konnte nur bedingt vorgenommen werden.

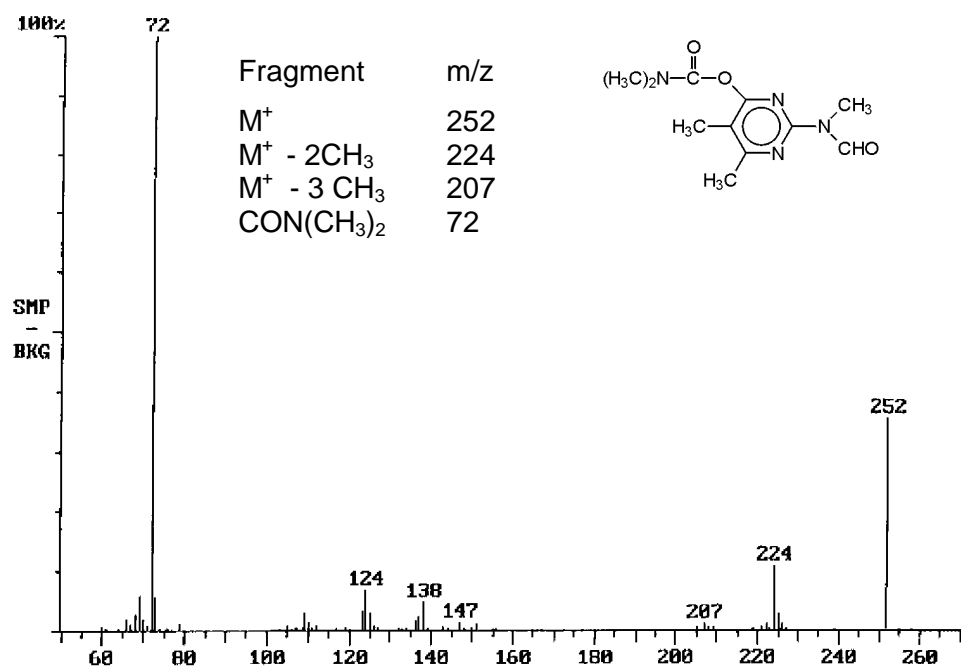


Von *Climent*, *Pirisi* und *Schwack* konnten die folgenden Abbauprodukte mittels GC-MS identifiziert werden :

- ABP I :** 2-Formylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat  
[CLIMENT 1996; PIRISI 1996; SCHWACK 1993]
- ABP II :** 2-Methylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat  
[CLIMENT 1996; SCHWACK 1993]
- ABP IV :** 2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-4-yl-hydroxypyrimidin  
[CLIMENT 1996]

Zur Identifizierung der während der photooxidativen Behandlung mit Wasserstoffperoxid aus Pirimicarb entstandenen Abbauprodukte wurde die wäßrige Probe, deren HPLC-Chromatogramm in Abbildung 8.-1 dargestellt ist, gemäß den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methoden aufgearbeitet.

Identifiziert werden konnten in dieser Arbeit die in Abbildung 8.-2 postulierten Abbauprodukte ABP I und ABP II, sowie die acetylierten Derivate der Abbauprodukte ABP IV und ABP V. Im folgenden sind die kommentierten MS-Spektren der einzelnen Verbindungen dargestellt.



**Abb. 8.-3** GC-MS-Spektrum von 2-Formylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat (ABP I)

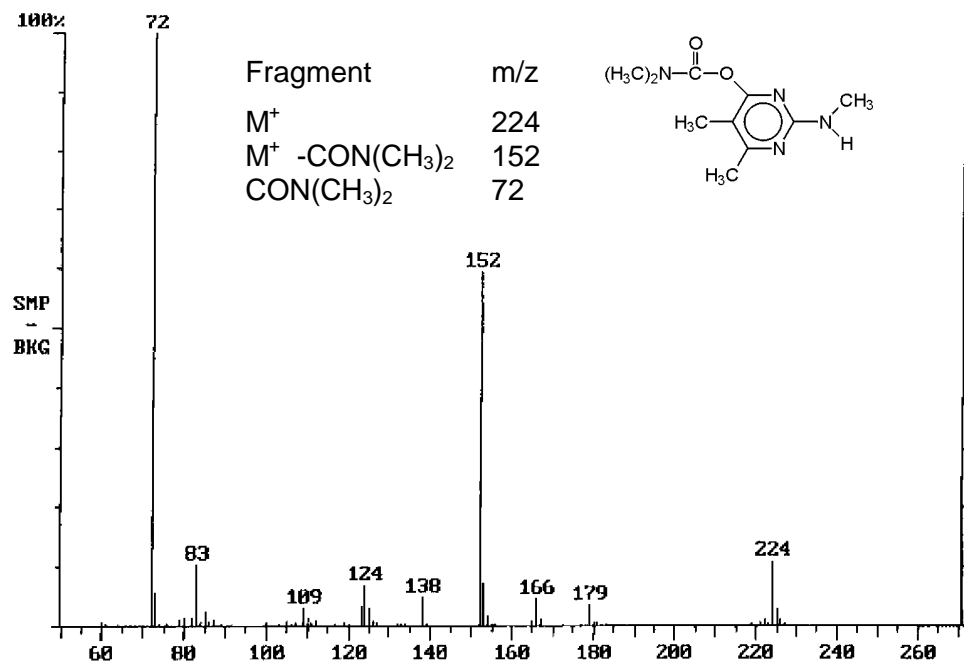


Abb. 8-4 GC-MS-Spektrum von 2-Methylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbamate (ABP II)

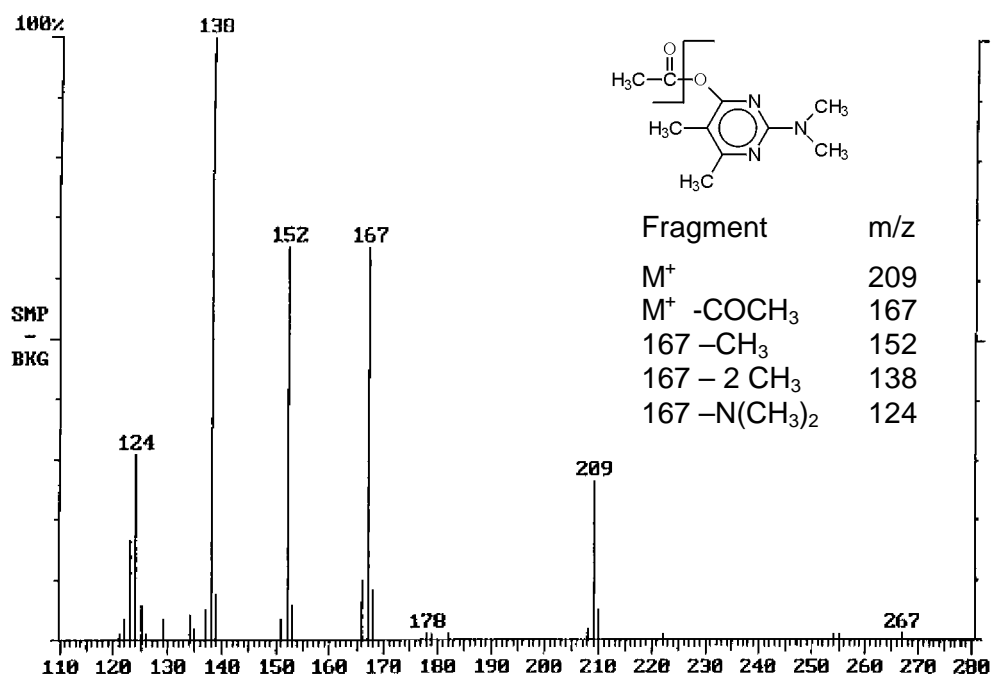
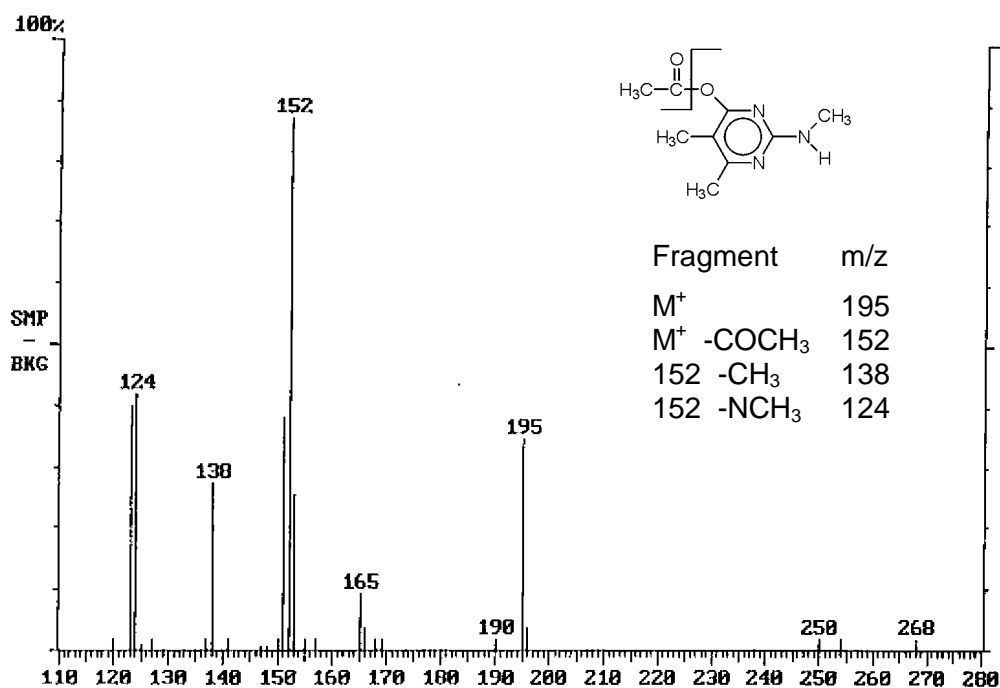


Abb. 8-5 GC-MS-Spektrum von 2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-4-yl-acetat (ABP IV - Derivatisiert)



**Abb. 8.-6** GC-MS-Spektrum von 2-Methylamino-5,6-dimethyl-4-yl-acetat (ABP V - Derivatisiert)

Um eine Zuordnung der identifizierten Abbauprodukte zu den einzelnen Peaks im HPLC-Chromatogramm vornehmen zu können, wurde die Probe zusätzlich zur Untersuchung mittels GC-MS in einem HPLC-MS-Gerät vermessen. Es konnten dabei einigen Peaks entsprechende Molekülionenpeaks zugeordnet werden, eindeutige Fragmentierungsmuster konnten jedoch nicht gefunden werden.

Für eine sichere Zuordnung würde man Messungen mit einem HPLC-MS/MS-Gerät benötigen. Mit einer MS-MS-Kopplung wäre es möglich, ein gefundenes Molekülion in einem weiteren Schritt gezielt zu fragmentieren. Leider stand mir ein Gerät mit dieser technischen Einrichtung hier jedoch nicht zur Verfügung [THERMOQUEST 1999].

Schaut man sich die HPLC-Chromatogramme einer behandelten Probe von Pirimicarb mit Ozon als zugesetztem Oxidationsmittel bzw. einer photokatalytisch behandelten Probe an, so lassen sich auch hier mehrere Peaks in den Chromatogrammen beobachten (s. Anhang 8.-A).

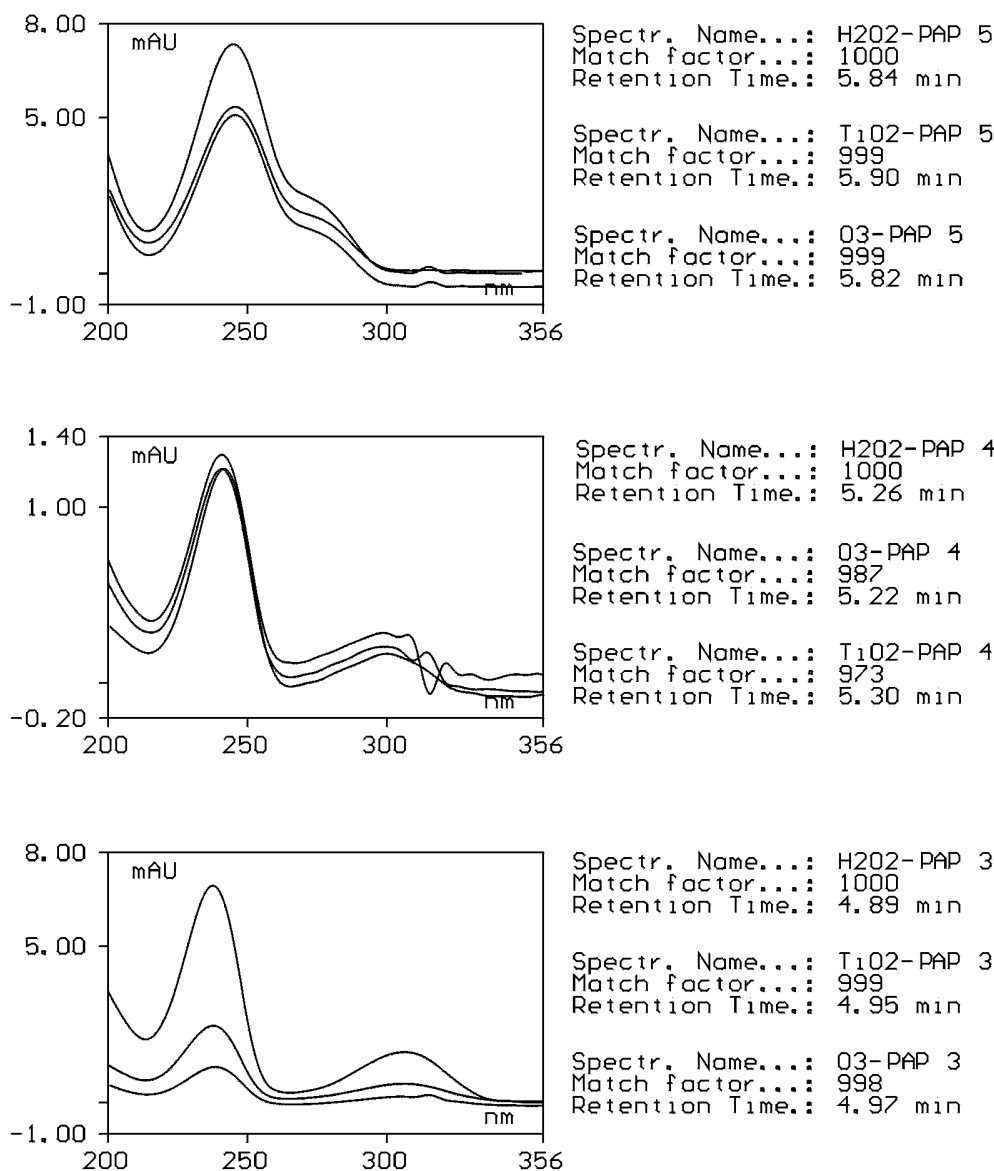
Die Übereinstimmung der gefundenen Retentionszeiten läßt darauf schließen, daß es sich bei allen drei Behandlungsarten um die gleichen Abbauprodukte handelt.

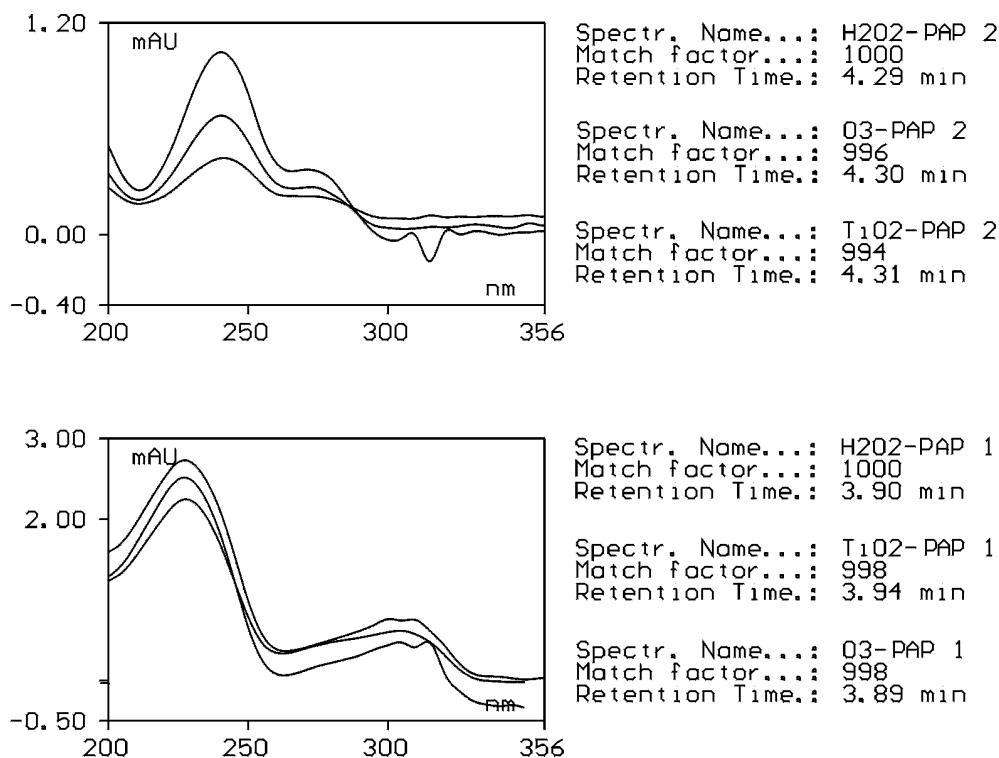
In Tabelle 8.-1 sind die Retentionszeiten der gefundenen Peaks gegenübergestellt.

**Tab. 8-1** HPLC-Retentionszeiten von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten

Behandlungs- methode	Retentionszeit in min					
	Pirimicarb	PAP V	PAP IV	PAP III	PAP II	PAP I
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,14	5,84	5,26	4,89	4,29	3,89
UV / O <sub>3</sub>	8,19	5,87	5,26	4,90	4,32	3,89
UV / TiO <sub>2</sub>	8,14	5,84	5,25	4,87	4,29	3,90

Als weiteren Anhaltspunkt neben den Retentionszeiten wurden die mit dem DAD-Detektor der HPLC aufgenommenen Spektren der einzelnen Abbauprodukte der verschiedenen hier eingesetzten Verfahren miteinander verglichen. Die UV-Spektren der einzelnen Abbauprodukte sind in Abbildung 8-7 dargestellt. Als sogenannter Match Factor sind die Übereinstimmungen der UV-Spektren der unterschiedlichen Behandlungsmethoden angegeben.





**Abb. 8.-7** UV-Spektren der Abbauprodukte von Pirimicarb  
(Match Factor=Übereinstimmung der einzelnen Spektren; Maximalwert=1000)

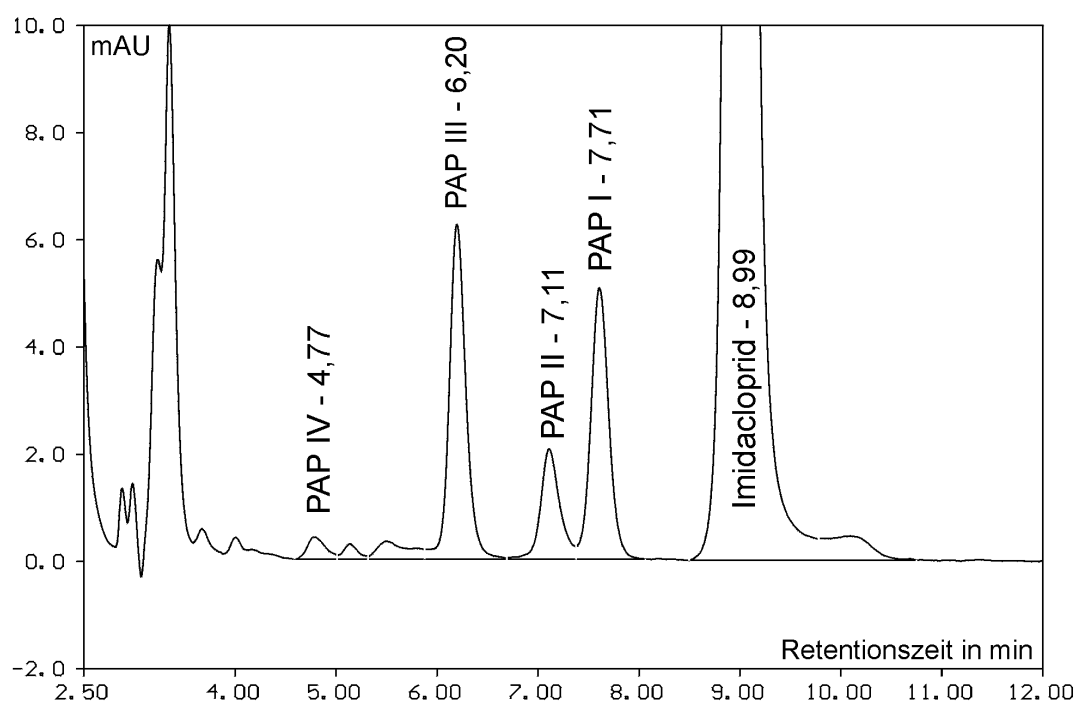
Es zeigt sich, daß die UV-Spektren der Peaks der unterschiedlichen Behandlungsmethoden eine recht gute Übereinstimmung aufweisen. Die ungünstigste Übereinstimmung bei PAP 4 beträgt 973, dies entspricht einer Übereinstimmung der UV-Spektren von 97,3 %.

Da zusätzlich zu den in Tabelle 8.-1 angegebenen Retentionszeiten auch die UV-Spektren eine sehr gute Übereinstimmung zeigen, kann davon ausgegangen werden, daß unabhängig von der eingesetzten Behandlungsmethode identische Abbauprodukte gebildet werden.

## 8.2 Imidacloprid

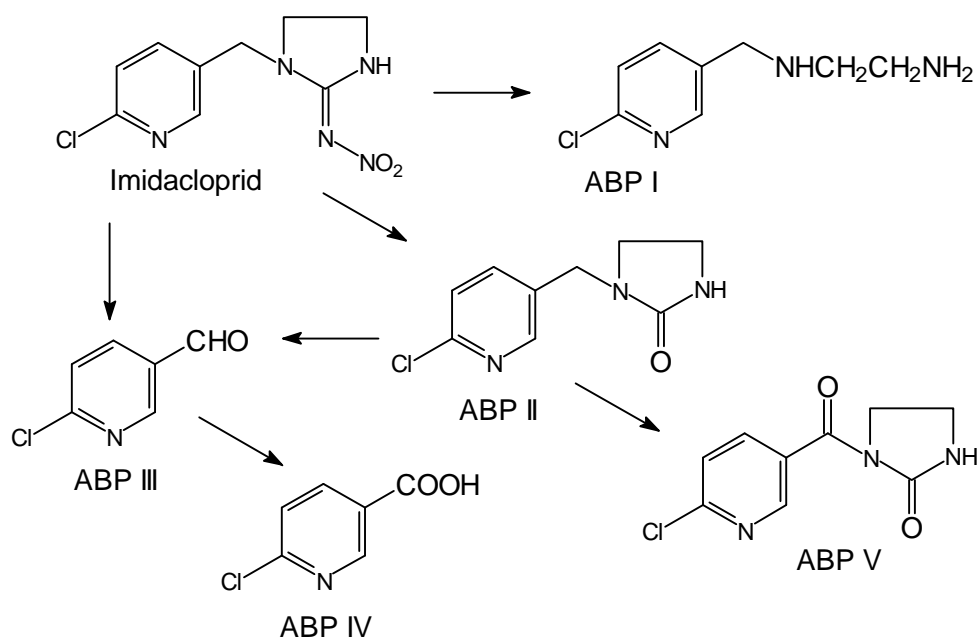
In Analogie zu Pirimicarb zeigt auch das HPLC-Chromatogramm einer oxidativ behandelten Probe von Imidacloprid neben dem Peak der Ausgangsverbindung weitere Peaks bei kürzeren Retentionszeiten.

Auch bei Imidacloprid bilden sich demnach mit der Behandlung Abbauprodukte die UV-Aktiv sind, so daß sie mit einem UV-Detektor detektiert werden können. In Abbildung 8.-8 ist das HPLC-Chromatogramm einer 60 s lang behandelten Probe von Imidacloprid dargestellt ( $C_{A0}=4 \text{ mg-dm}^{-3}$ ; pH 7; 5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



**Abb. 8.-8** HPLC-Chromatogramm von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten (PAP) ( $C_{A0}=4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pH 7, 5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Behandlungsdauer 60 s)

In Arbeiten von *Agüera, Moza* und *Fernandez-Alba*, die sich mit dem durch Sonnenlicht bewirktem photolytischen Abbau von Imidacloprid in Pflanzen beschäftigen, konnte das Auftreten mehrerer Peaks von Abbauprodukten in HPLC-DAD-Chromatogrammen ebenfalls gezeigt werden [AGÜERA 1998; MOZÁ 1998; FERNANDEZ-ALBA 1996]. *Agüera* und *Moza* schlagen für Imidacloprid den im folgenden dargestellten Abbauweg vor.

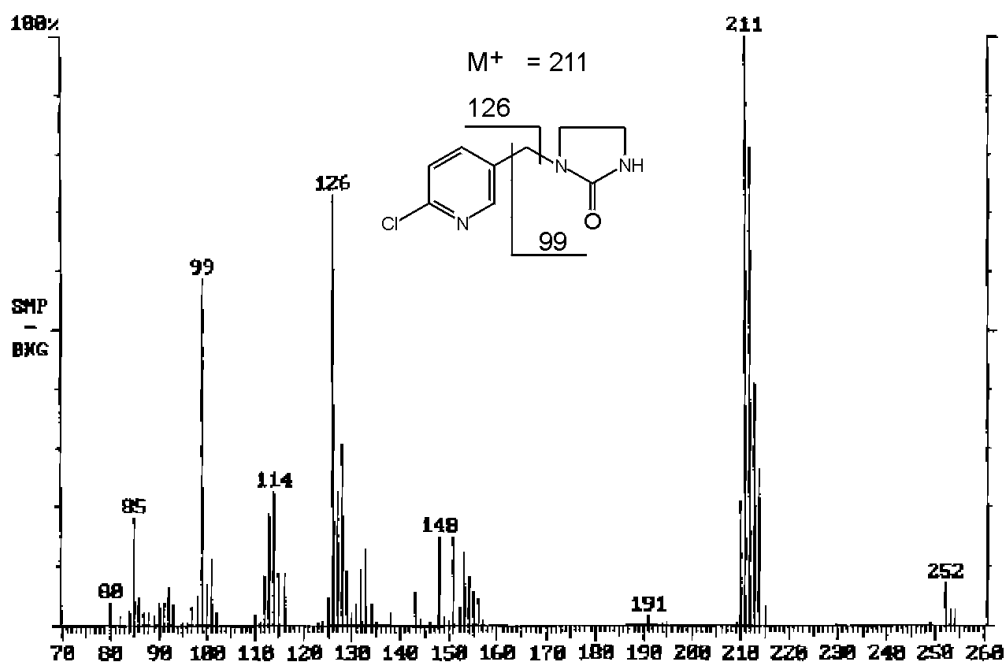


**Abb. 8.-9** Mögliche Abbauprodukte von Imidacloprid [AGÜERA 1998; MOZÁ 1998]

Man erkennt, daß die in Abbildung 8.-9 postulierten Abbauprodukte aufgrund zunehmender Polarität nur sehr schwer gaschromatographisch zu trennen sind. So konnten von *Agüera* und *Moza* lediglich die Abbauprodukte II und V mit GS-MS identifiziert werden. *Agüera* konnte mittels HPLC-MS zusätzlich das Abbauprodukt III nachweisen [AGÜERA 1998; MOZA 1998].

Zur Identifikation der während der hier untersuchten photooxidativen Behandlung mit Wasserstoffperoxid aus Imidacloprid entstandenen Abbauprodukte wurde die wäßrige Probe, deren HPLC-Chromatogramm in Abbildung 8.-8 dargestellt ist, gemäß den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methoden auf zwei verschiedenen Wegen aufgearbeitet. Zur Isolierung der Abbauprodukte aus der wäßrigen Phase wurde zum einen die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dichlormethan, zum zweiten eine Festphasenextraktion angewendet.

Unabhängig von der Probenaufarbeitung konnte lediglich das in Abbildung 8.-10 postulierte Abbauprodukt II identifiziert werden.



**Abb. 8.-10** GC-MS-Spektrum von 1-(6-chloronicotiny)imidazolidon (ABP II)

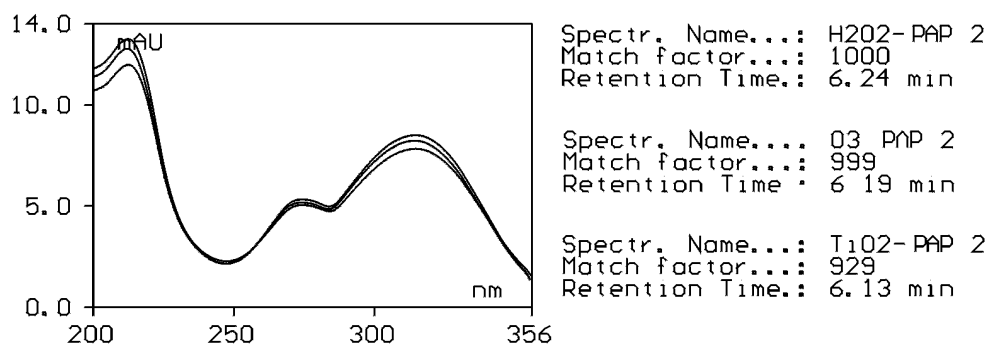
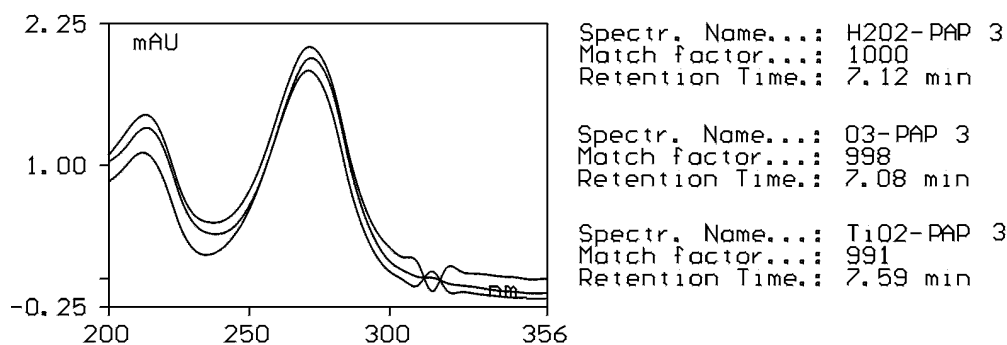
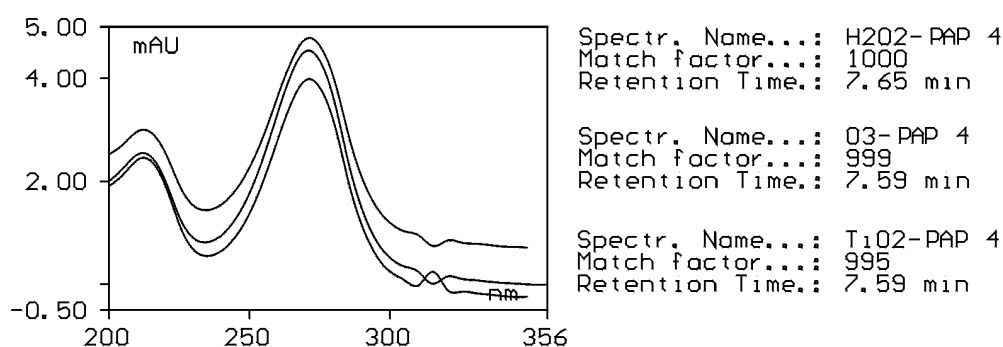
Zusätzlich zur GC-MS-Kopplung wurde eine Identifizierung der Abbauprodukte von Imidacloprid mittels HPLC-MS angestrebt. Identifiziert werden konnte lediglich das eingesetzte Imidacloprid, welches mittels GC-MS nicht möglich ist [AGÜERA 1998]. Die Identifizierung weiterer in Abbildung 8.-9 postulierter Abbauprodukte gelang jedoch nicht.

Bei der Betrachtung der HPLC-Chromatogramme einer behandelten Probe von Imidacloprid mit Ozon als zugesetztem Oxidationsmittel bzw. einer photokatalytischen Probe lassen sich ebenfalls mehrere gut getrennte Peaks beobachten (s. Anhang 8.-B).

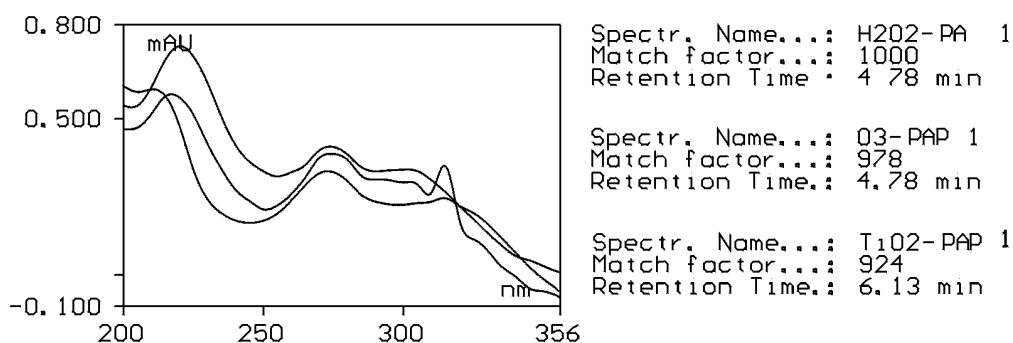
Tab. 8.-2 HPLC-Retentionszeiten von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten

Behandlungs- methode	Retentionszeit in min				
	Imidacloprid	PAP IV	PAP III	PAP II	PAP I
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,99	7,61	7,11	6,20	4,77
UV / O <sub>3</sub>	8,97	7,59	7,09	6,18	4,77
UV / TiO <sub>2</sub>	8,96	7,60	7,24	6,15	4,92

Feststellen läßt sich eine gute Übereinstimmung der Retentionszeiten, was wiederum darauf schließen läßt, daß bei allen drei Behandlungsmethoden die gleichen Abbauprodukte entstehen. Zum weiteren Vergleich der Abbauprodukte sind im folgenden die UV-Spektren der einzelnen Peaks dargestellt.



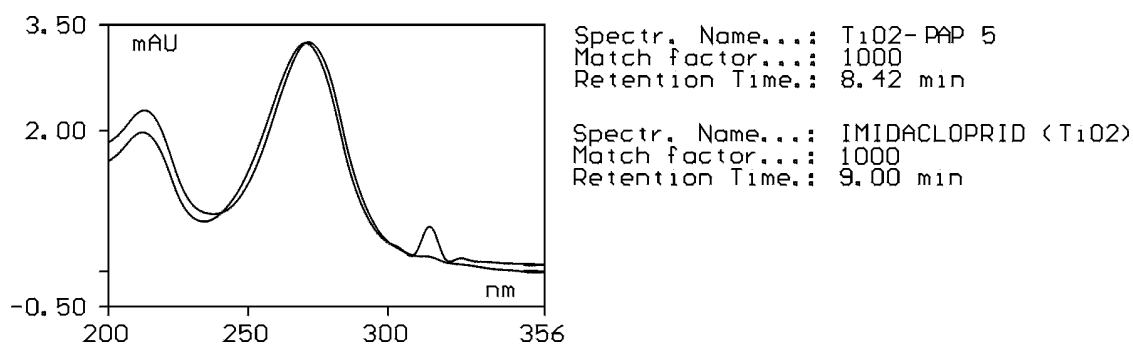




**Abb. 8.-11** UV-Spektren der Abbauprodukte von Imidacloprid  
(Match Factor=Übereinstimmung der einzelnen Spektren; Maximalwert=1000)

Auch bei Imidacloprid zeigen die mit dem DAD-Detektor der HPLC aufgenommenen UV-Spektren der einzelnen Peaks eine gute Übereinstimmung. Diese gute Übereinstimmung stützt die Aussage, daß unabhängig von der Behandlungsmethode, die gleichen Abbauprodukte aus Imidacloprid entstehen.

Für den im HPLC-Chromatogramm der mit Titandioxid photokatalytisch behandelten Probe von Imidacloprid auftretenden Peak bei einer Retentionszeit von 8,5 min konnte Anhand des UV-Spektrenvergleichs festgestellt werden, daß es sich um die Ausgangsverbindung Imidacloprid handelt (s. Anhang 8.-B). Demnach liegt hier eine unvollständige flüssigkeitschromatographische Trennung vor.



**Abb. 8.-12** UV-Spektrenvergleich Imidacloprid / PAP 5

Für den bei der photokatalytisch behandelten Probe von Imidacloprid im HPLC-Chromatogramm auftretenden Peak bei einer Retentionszeit von ca. 4 min konnte keine Übereinstimmung mit einen der Abbauprodukte gezeigt werden (s. Anhang 8.-B).



## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden anhand des Abbaus von Modellschadstoffen unterschiedliche naßchemische Oxidationsverfahren zur Wasserreinigung untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war zum einen die Optimierung der unterschiedlichen Prozeßparameter, zum anderen die Untersuchung der sich mit der naßchemischen Behandlung ändernden Toxizitätspotentiale der entsprechenden Modellschadstoffe.

Als Modellschadstoffe wurden die Insektizide Pirimicarb und Imidacloprid ausgewählt, um sicherzustellen, daß der Abbau für verschiedenartige Pflanzenschutzmittel gelingt. Beide Verbindungen erschienen aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und praktischen Relevanz als besonders geeignete Modellsubstanzen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß durch die unterschiedlichen angewendeten naßchemischen Verfahren, nämlich der

- photolytisch induzierten Oxidation mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid
- photolytisch induzierten Oxidation mit UV-Licht und Ozon
- Photokatalyse mit UV-Licht und Titandioxid,

unter Laborbedingungen beide Insektizide generell gleichermaßen abgebaut werden können.

Bei allen verwendeten Verfahren konnte gezeigt werden, daß die kinetische Beschreibung formal durch die Verwendung der Gesetzmäßigkeit einer Kinetik 1. Ordnung gute Ergebnisse hervorbringt.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der alleinigen Photolyse beider Insektizide, so läßt sich bei beiden Verbindungen eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionstemperatur beobachten. Bestimmt man für beide Verbindungen anhand der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie  $E_A$ , so ergibt sich für Pirimicarb eine Aktivierungsenergie von  $20,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , für Imidacloprid läßt sie sich zu  $5,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  berechnen. Dies erklärt, warum die gefundene Temperaturabhängigkeit bei Pirimicarb so viel stärker ausgeprägt ist als bei Imidacloprid.

Bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid als zugesetztem Oxidationsmittel konnte gezeigt werden, daß sich die Abbaugeschwindigkeit bei beiden Insektiziden bis zu einer Zugabe von 5 zur vollständigen Oxidation benötigten Äquivalenten an Oxidationsmittel deutlich steigern läßt. Der Anstieg der Abbaugeschwindigkeit erfolgt stetig, jedoch nicht linear mit der Menge an zugesetztem Wasserstoffperoxid. Im Anschluß wird ein Plateau der Abbaugeschwindigkeit erreicht, eine Erhöhung des Oxidationsmittelzusatzes auf 10 Äquivalente führt zu keiner weiteren Steigerung der Abbaugeschwindigkeit. Dieses Verhalten läßt sich für beide Insektizide unabhängig vom pH-Wert der zu

behandelnden Lösung sowie von der eingesetzten Anfangskonzentration der Wirkstoffe beobachten. Zum Einfluß des pH-Wertes der zu behandelnden Lösung läßt sich feststellen, daß mit zunehmendem pH-Wert die Abbaugeschwindigkeit beider Insektizide stetig abnimmt.

Im Gegensatz zur photolytisch induzierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid konnte bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon die Zugabe von Ozon aus gerätetechnischen Vorgaben nicht genau in äquimolaren Verhältnissen erfolgen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei beiden Insektiziden der Abbau bei Zugabe von Ozon gegenüber der alleinigen UV-Behandlung stark beschleunigt wird. Bei beiden Insektiziden steigt die Abbaugeschwindigkeit bei entsprechender Ozonzugabe zunächst an, um dann nach dem Durchlaufen eines Maximums bei hoher Zudosierung von Ozon wieder abzufallen. Ein lineares Ansteigen der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Ozonzugabe läßt sich nicht beobachten. Auch bei der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon läßt sich dieses Verhalten für beide Insektizide unabhängig vom pH-Wert der zu behandelnden Lösung sowie von der eingesetzten Anfangskonzentration der Insektizide feststellen.

Betrachtet man den Einfluß des pH-Wertes der zu behandelnden Lösung, so läßt sich zeigen, daß bei beiden Insektiziden eine Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert der Lösung erfolgt. Bei Pirimicarb erkennt man eine stetige, nahezu lineare Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert der Lösung. Bei Imidacloprid fällt der Abbau der Abbaugeschwindigkeit von pH 4 zu pH 7 zunächst geringer aus als bei Pirimicarb, von pH 7 zu pH 10 beobachtet man dann jedoch eine starke Abnahme der Abbaugeschwindigkeit. Auch die pH-Abhängigkeit der photolytisch induzierten Oxidation mit Ozon zeigt dabei keine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration der eingesetzten Wirkstoffe.

Analog zur Änderung des Oxidationsmittelzusatzes bei den durchgeführten Versuchen zur photolytisch induzierten Oxidation wurde bei den durchgeführten Solarversuchen zur Prozeßoptimierung der Photokatalyse die Zugabe der Katalysatormenge systematisch variiert. Bei den Ergebnissen zu Pirimicarb erkennt man, daß die Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Katalysatorkonzentration ansteigt, jedoch nicht linear mit der Katalysatorkonzentration zunimmt. Unabhängig vom pH-Wert der zu behandelnden Lösung sind bei Pirimicarb bei der höchsten Titandioxidkonzentration von  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  die größten Abbaugeschwindigkeiten zu beobachten.

Imidacloprid zeigt im Vergleich zu Pirimicarb ein leicht veränderte Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge. Beobachten läßt sich bei Imidacloprid ein ebenfalls nicht lineares Ansteigen der Abbaugeschwindigkeit mit steigender Titandioxidkonzentration, jedoch zeigen die Kurvenverläufe flache Maxima der Abbaugeschwindigkeit bei mittleren Titandioxidkonzentrationen. Auch bei Imidacloprid sind bei einem pH-Wert von 3 die größten Abbaugeschwindigkeiten zu erkennen, jedoch läßt sich bei einer Titandioxidkonzentration von  $200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  recht früh ein Maximum der Abbaugeschwindigkeit finden.

Auch bei den pH-Werten 7 und 10 sind diese Maxima zu erkennen, jedoch liegen diese hier bei einer Titandioxidkonzentration von  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Auch die Abhängigkeit vom pH-Wert der zu behandelnden Lösung verhält sich bei den Solarversuchen zur Photokatalyse nicht einheitlich. Bei Imidacloprid nimmt analog zu den Versuchen der photolytisch induzierten Oxidation die Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert der Lösung ab. Bei Pirimicarb sind die größten Abbaugeschwindigkeiten bei einem pH-Wert von 3 zu beobachten, dann jedoch erfolgt der Abbau bei pH 10 schneller als bei pH 7. Bei den ergänzend durchgeführten Laborversuchen zur Photokatalyse zeigten beide Insektizide eine einheitliche Abhängigkeit vom pH-Wert der zu behandelnden Lösung. Bei beiden zeigte sich eine stetige Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert. Die gleiche pH-Abhängigkeit läßt sich auch für das Adsorptionsverhalten beider Insektizide auf der Katalysatoroberfläche beobachten. Unabhängig von der eingesetzten Anfangskonzentration beider Insektizide ist die Adsorption auf der Titandioxid-Oberfläche bei pH 3 deutlich stärker ausgeprägt als bei pH 7 und 10.

Relativ einheitlich zeigen sich auch die Ergebnisse der für beide Insektizide durchgeführten Toxizitätstests. Im Leuchtbakterien-Test zeigen alle untersuchten Proben der photolytisch induziert behandelten sowie der photokatalytisch behandelten Wässer keine Hemmung der Leuchtintensität von größer 20%. Demnach sind für diesen Test für beide Insektizide alle Proben als nicht toxisch zu bewerten.

Im Daphnien-Test konnte für die untersuchten Proben von Pirimicarb bei allen drei Behandlungsmethoden eine stetige Abnahme der Toxizität mit zunehmender Behandlungsdauer erreicht werden. Bei den dem Daphnien-Test unterworfenen Proben von Imidacloprid zeigten die Proben der photolytischen Behandlung mit Wasserstoffperoxid keine Verringerung der Toxizität mit zunehmender Behandlungsdauer. Die photolytisch mit Ozon und photokatalytisch mit Titandioxid behandelten Proben zeigten zunächst sogar einen Anstieg in ihrer Toxizität, nach 5 minütiger Behandlung konnte jedoch die Toxizität unter den Wert der Anfangstoxizität gesenkt werden.

Zur Bewertung der biochemischen Abbaubarkeit konnte gezeigt werden, daß bei beiden Insektiziden für alle drei Behandlungsmethoden ein stetiger Anstieg des biologischen Sauerstoffbedarfs sowie eine stetige Abnahme des chemischen Sauerstoffbedarfs mit zunehmender Behandlungsdauer stattfindet. Die biochemische Abbaubarkeit, die sich aus dem Quotienten von biologischem- und chemischem Sauerstoffbedarf ergibt, kann demnach bei beiden Insektiziden für alle drei Behandlungsmethoden deutlich verbessert werden.

Letztendlich wurde mittels GC- und HPLC-MS-Messungen versucht, die bei der oxidativen Behandlung entstehenden Abbauprodukte beider Insektizide zu identifizieren. Bei Pirimicarb gelang für eine mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid behandelte Probe mittels GC-MS-Messungen die Identifikation von vier intermediär auftretenden Produkten.

Bei der Untersuchung von behandelten Proben von Imidacloprid konnte lediglich ein intermediär auftretendes Abbauprodukt identifiziert werden.

Anhand von bei HPLC-Messungen bestimmten Retentionszeiten und UV-Spektren der einzelnen Abbauprodukte konnten bei beiden Insektiziden für die jeweils drei Behandlungsmethoden gute Übereinstimmungen gefunden werden. Dies läßt darauf schließen, daß unabhängig von der Behandlungsmethoden die gleichen Abbauprodukte aus dem jeweiligen Insektizid entstehen.

## 10 Schlußfolgerungen und Ausblick

Wie bereits erwähnt, werden derzeit neben biologischen Behandlungsmethoden vornehmlich chemisch-physikalische Verfahren wie

- Fällung / Flockung
- Ultrafiltration / Umkehrosmose
- Adsorption an Aktivkohle
- Eindampfung / Verbrennung

großtechnisch zur Wasseraufbereitung angewendet. All diese Verfahren haben gegenüber den in dieser Arbeit näher beschriebenen naßchemischen Verfahren den gravierenden Nachteil, daß kontaminierte Schlämme bzw. Konzentrate anfallen, die ihrerseits einer weiteren Behandlung zugeführt werden müssen.

Es konnte jedoch auch von anderen Autoren gezeigt werden, daß mit Hilfe von naßchemischen Oxidationsreaktionen die Möglichkeit besteht, toxische Verbindungen nahezu reststofffrei und vollständig zu mineralisieren (s. Tab. 4.-1, 5.-1 und 6.-1).

Als Nachteil der photolytisch induzierten Behandlungsmethoden mit Wasserstoffperoxid und Ozon als Oxidationsmittel dürfen jedoch in der Praxis die hohen Kosten für die Bereitstellung von ausreichenden geeigneten Photonen nicht unerwähnt bleiben.

In diesem Punkt zeichnet sich die photokatalytische Abwasserbehandlung mit Titandioxid als zugesetztem Katalysator aus. Es konnte gezeigt werden, daß Sonnenlicht zur Bereitstellung von Photonen geeigneter Wellenlänge sehr gut geeignet ist [BAHNEMANN 1992]. Kontinuierlich anfallende Kosten zur Photonenbereitstellung würden bei Anwendung der Photokatalyse demnach entfallen. Bei der Nutzung von Sonnenlicht bleibt jedoch zu erwähnen, daß natürlich keine kontinuierliche Abwasserbehandlung durchgeführt werden kann. Auch ist die Sedimentation und Wiederbenutzbarkeit des benötigten Katalysators zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend gesichert. Die Entwicklung und Erprobung von Festbettreaktoren haben hier jedoch in den letzten Jahren für eine vielversprechende Alternative gesorgt [BAHNEMANN 1999].

Ziel der naßchemischen Oxidationsverfahren sollte es sein, sich als ein Teilprozeß einer ganzen Wasseraufbereitungskette zu etablieren. Die Photooxidation könnte besonders zur Umwandlung persistenter Schadstoffe angewendet werden, um damit ihre biologische Abbaubarkeit zu erhöhen. Zur vollständigen Mineralisierung könnten dann im Anschluß biologische Behandlungsverfahren zum Einsatz kommen. Das über eine photochemische "Anoxidation" die biochemische Abbaubarkeit von Schadstoffen erhöht werden kann, ist nicht nur in dieser Arbeit bestätigt worden [ENGELMOHR 1999; AMALRIC 1995; BOCKELMANN 1993].

Bei der Anwendung von naßchemischen Oxidationsverfahren, insbesondere bei der Photokatalyse wird häufig von Verfahren zur „Detoxifizierung von Abwässern“ gesprochen. Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrieren sich jedoch vorwiegend auf die Verfolgung der Mineralisierung von Schadstoffen anhand typischer Summenparameter. Meist nur unzureichend untersucht werden die Schadstoffbildungspotentiale, das heißt, ob und unter welchen Bedingungen intermediäre Abbauprodukte gebildet werden, die eventuell toxischer sein können als die Ausgangsverbindungen selbst. Um zu prüfen, wie sich das Toxizitätspotential der Reaktionslösung während der Behandlung entwickelt und ob eine Übergabe an eine biologische Klärstufe bedenkenlos durchgeführt werden kann, erscheint eine jeweils begleitende Untersuchung mit entsprechenden Toxizitätstests unumgänglich [BACHMANN 1996].

Gelänge eine Optimierung der Photokatalyse sowie eine praktikable Übergabe der behandelten Wässer an eine nachgeschaltete biologische Behandlungseinheit im technischen Maßstab, so wäre hiermit eine effektive und technisch relativ leicht zu erstellende Abwasserbehandlungsmethode realisiert. Diese könnte besonders in sonnenreichen Regionen unserer Erde, vorzugsweise in technisch nur wenig entwickelten Ländern zum Einsatz kommen. So wurde schon in jüngster Zeit mehrfach über die Installation und die Erprobung von Anlagen im Pilotmaßstab u. a. in sonnenreichen Regionen wie Brasilien, Südspanien, Israel, Algerien, Tunesien und in der Türkei berichtet [THIEMANN 1999].



## 11 Anhang

<b>Anhang 3.-A</b>	Kalibrierung Pirimicarb (Plataforma Solar de Almería) .....	116
<b>Anhang 3.-B</b>	Kalibrierung Pirimicarb (Labor Universität Bremen) .....	117
<b>Anhang 3.-C</b>	Kalibrierung Imidacloprid (Labor Universität Bremen) .....	119
<b>Anhang 3.-D</b>	Bestimmung der Wiederfindungsraten der Filtration.....	121
<b>Anhang 3.-E</b>	Kalibrierung Laborozonisorator 301 .....	122
<b>Anhang 4.-A</b>	Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit für pH 4 und pH 7 bei a) Pirimicarb und b) Imidacloprid .....	124
<b>Anhang 4.-B</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) bei C <sub>A0</sub> =2 und 3 mg·dm <sup>-3</sup> für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid....	126
<b>Anhang 4.-C</b>	Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Wasserstoffperoxidbehandlung für pH 7 und pH 10 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid.....	128
<b>Anhang 5.-A</b>	Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz (O <sub>3</sub> ) bei C <sub>A0</sub> =2 und 3 mg·dm <sup>-3</sup> für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid.....	130
<b>Anhang 5.-B</b>	Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Ozonbehandlung für pH 7 und 10 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid...	132
<b>Anhang 8.-A</b>	HPLC-Chromatogramme von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten .....	134
<b>Anhang 8.-B</b>	HPLC-Chromatogramme von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten..	135

**Anhang 3.-A** Kalibrierung Pirimicarb (Plataforma Solar de Almería)

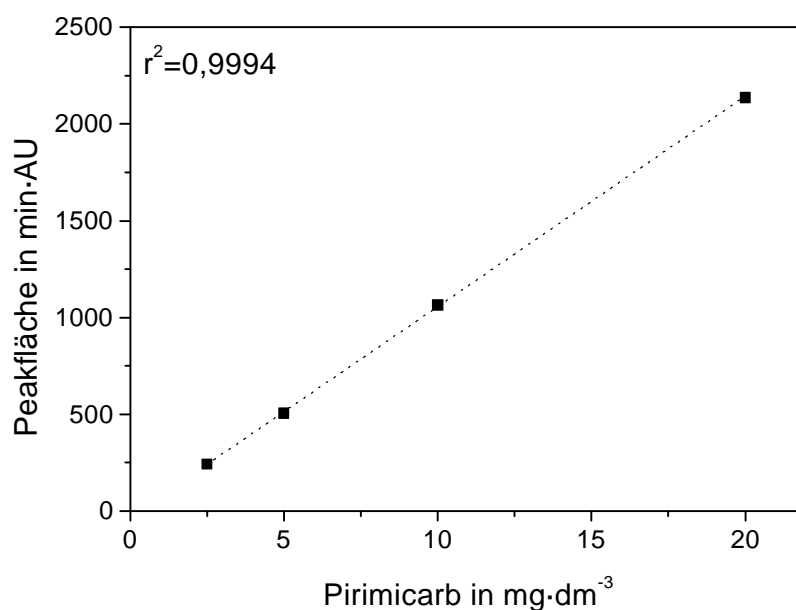
Injektionsvolumen: 25 mm<sup>3</sup>

Alle Peakflächen sind in min·Absorptionseinheiten angegeben.

Messung Nr.	Konzentration Pirimicarb in mg·dm <sup>-3</sup>			
	2,5	5	10	20
1	242,45	501,81	1054,51	2122,34
2	243,33	510,7	1072,15	2141,6
3	244,83	509,78	1068,3	2148,6
4	243,19	503,66	1064,22	2133,9
<b>Mittelwert</b>	243,45	506,66	1064,80	2136,61
<b>StAbwn</b>	0,998	4,853	7,583	11,249
<b>StAbwn in %</b>	<b>0,41</b>	<b>0,96</b>	<b>0,71</b>	<b>0,53</b>

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9994$ .



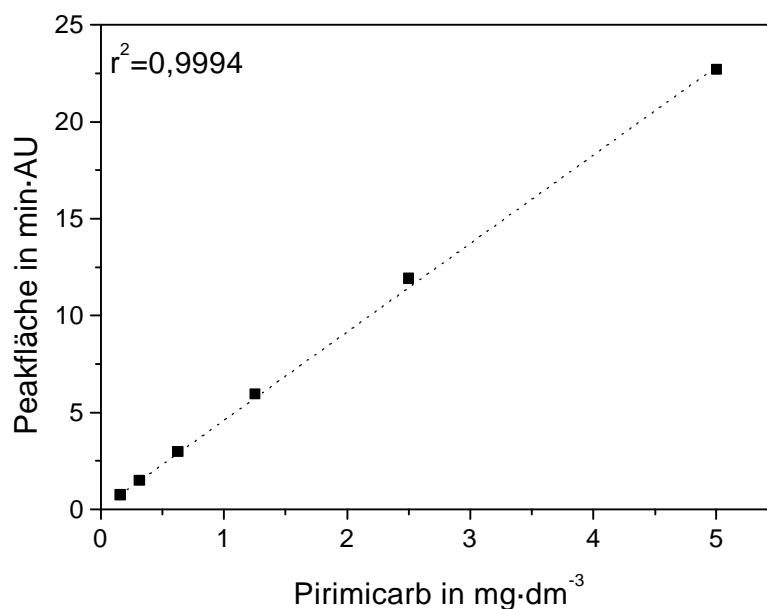
Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

**Anhang 3.-B** Kalibrierung Pirimicarb (Labor Universität Bremen)1.) Bereich von 0,156 bis 5 mg·dm<sup>-3</sup>Injektionsvolumen: 50 mm<sup>3</sup>

Alle Peakflächen sind in min·Absorptionseinheiten angegeben.

Messung Nr.	Konzentration Pirimicarb in mg·dm <sup>-3</sup>					
	0,156	0,313	0,625	1,25	2,5	5
1	0,742	1,488	2,961	5,902	11,832	22,620
2	0,759	1,488	2,982	5,930	11,842	22,570
3	0,751	1,491	2,988	5,953	11,875	22,798
4	0,753	1,518	3,012	5,909	11,884	22,713
5	0,762	1,500	3,003	5,972	11,993	22,616
6	0,756	1,506	3,022	6,004	12,052	22,916
<b>Mittelwert</b>	0,754	1,499	2,995	5,945	11,913	22,706
<b>StAbwn</b>	0,007	0,012	0,022	0,039	0,089	0,132
<b>StAbwn in %</b>	<b>0,93</b>	<b>0,8</b>	<b>0,74</b>	<b>0,66</b>	<b>0,75</b>	<b>0,58</b>

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9994$ .

Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

2.) Bereich von 5 bis 20 mg·dm<sup>-3</sup>

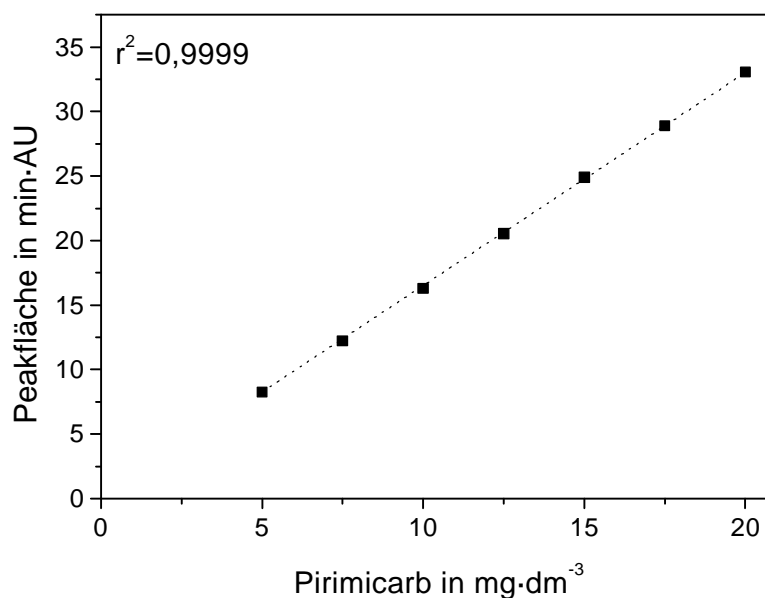
Injektionsvolumen: 20 mm<sup>3</sup>

Alle Peakflächen sind in min·Absorptionseinheiten angegeben.

Messung Nr.	Konzentration Pirimicarb in mg·dm <sup>-3</sup>						
	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
1	8,240	11,981	16,198	20,266	24,733	28,584	32,733
2	8,157	12,261	16,324	20,441	24,604	28,676	32,598
3	8,209	12,261	16,305	20,426	24,789	28,756	33,051
4	8,208	12,302	16,399	20,554	24,762	28,767	32,913
5	8,343	12,252	16,356	20,898	25,214	29,267	33,391
6	8,373	12,319	16,359	20,624	25,339	29,193	33,621
<b>Mittelwert</b>	8,255	12,229	16,324	20,535	24,907	28,874	33,051
<b>StAbwn</b>	0,085	0,125	0,069	0,216	0,296	0,285	0,391
<b>StAbwn in %</b>	<b>1,03</b>	<b>1,02</b>	<b>0,43</b>	<b>1,05</b>	<b>1,19</b>	<b>0,99</b>	<b>1,18</b>

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9999$ .



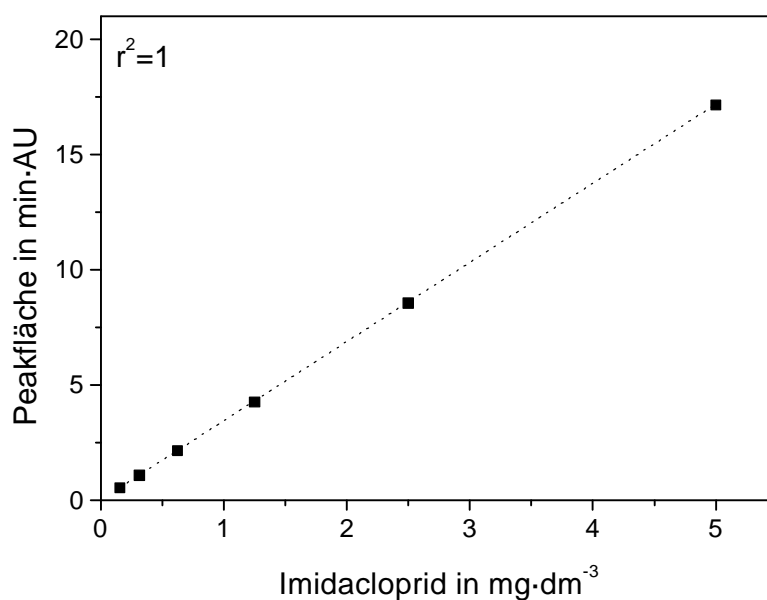
Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

**Anhang 3.-C** Kalibrierung Imidacloprid (Labor Universität Bremen)1.) Bereich von 0,156 bis 5 mg·dm<sup>-3</sup>Injektionsvolumen: 50 mm<sup>3</sup>

Alle Peakflächen sind in min·Absorptionseinheiten angegeben.

Messung Nr.	Konzentration Imidacloprid in mg·dm <sup>-3</sup>					
	0,156	0,313	0,625	1,25	2,5	5
1	0,546	1,068	2,119	4,226	8,467	16,945
2	0,554	1,079	2,146	4,295	8,642	17,304
3	0,544	1,081	2,153	4,292	8,618	17,319
4	0,555	1,089	2,166	4,301	8,584	17,187
5	0,551	1,086	2,150	4,271	8,531	17,062
6	0,554	1,094	2,128	4,214	8,506	17,124
<b>Mittelwert</b>	0,551	1,083	2,144	4,267	8,558	17,157
<b>StAbwn</b>	0,005	0,009	0,017	0,038	0,068	0,144
<b>StAbwn in %</b>	0,84	0,84	0,80	0,88	0,79	0,84

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=1$ .

Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

2.) Bereich von 5 bis 20 mg·dm<sup>-3</sup>

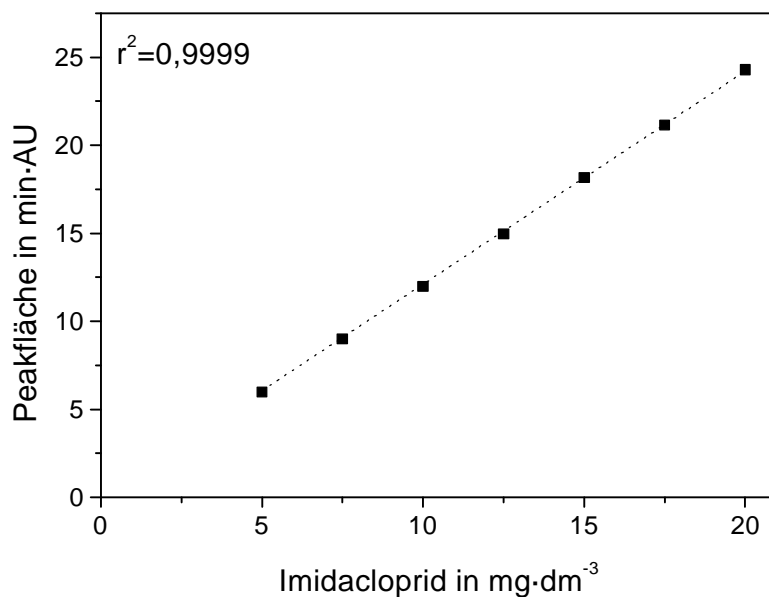
Injektionsvolumen: 20 mm<sup>3</sup>

Alle Peakflächen sind in min·Absorptionseinheiten angegeben.

Messung Nr.	Konzentration Imidacloprid in mg·dm <sup>-3</sup>						
	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
1	6,017	9,085	12,000	15,033	18,249	21,190	24,320
2	6,013	9,023	12,007	15,013	18,214	21,202	24,299
3	5,985	8,995	11,947	14,945	18,151	21,076	24,269
4	5,989	8,999	12,014	15,041	18,138	21,393	24,220
5	5,967	9,047	12,125	14,949	18,318	21,060	24,386
6	5,947	8,912	11,796	14,743	17,955	20,976	24,343
<b>Mittelwert</b>	5,986	9,010	11,982	14,954	18,171	21,150	24,306
<b>StAbwn</b>	0,027	0,059	0,108	0,111	0,125	0,146	0,058
<b>StAbwn in %</b>	<b>0,45</b>	<b>0,65</b>	<b>0,90</b>	<b>0,74</b>	<b>0,69</b>	<b>0,69</b>	<b>0,24</b>

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9999$ .



Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

**Anhang 3.-D** Bestimmung der Wiederfindungsraten der Filtration

**Pirimicarb** – Filtration mit PVDF-Membran-Einmalfilter der Firmen Waters bzw. Machery-Nagel (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm, Volumen 5 ml).

<b>Peakfläche vor Filtration</b> <b>[min·AU]</b>	<b>Peakfläche nach Filtration</b> <b>[min·AU]</b>	<b>Wiederfindungsrate</b> <b>in %</b>
22,64	22,23	<b>98,2</b>
18,56	18,39	<b>99,1</b>
12,99	12,78	<b>98,4</b>
9,50	9,42	<b>99,2</b>
4,82	4,80	<b>99,6</b>

**Imidacloprid** – Filtration mit PVDF-Membran-Einmalfilter der Firmen Waters bzw. Machery-Nagel (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm, Volumen 5 ml).

<b>Peakfläche vor Filtration</b> <b>[min·AU]</b>	<b>Peakfläche nach Filtration</b> <b>[min·AU]</b>	<b>Wiederfindungsrate</b> <b>in %</b>
17,15	16,87	<b>98,3</b>
13,42	13,34	<b>99,4</b>
10,29	10,09	<b>98,1</b>
6,92	6,86	<b>99,2</b>
3,29	3,25	<b>98,9</b>

**Anhang 3.-E** Kalibrierung Laborozonisator 301

## 1.) Kalibrierung über die Zeit

Folgende Parameter wurden konstant gehalten :

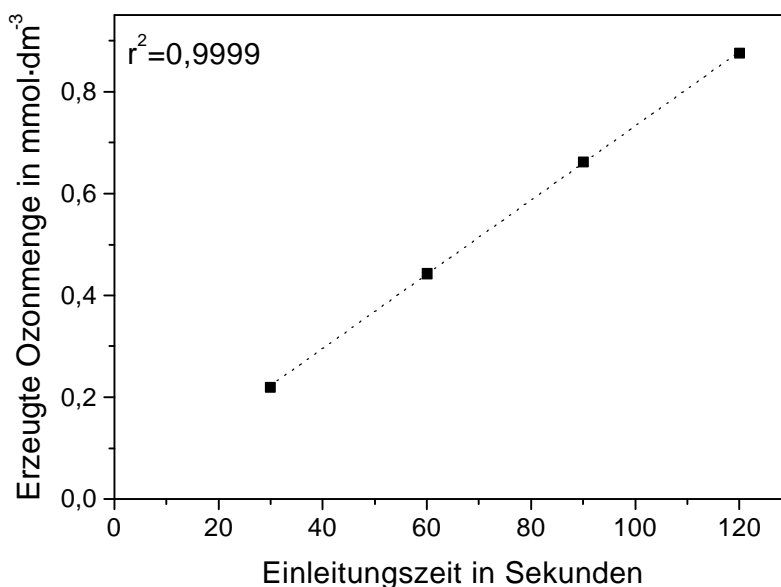
- angelegte Stromstärke am Ozonisator : 0,5 Ampere
- Luftstrom :  $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Einleitungszeit in s	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ml	Mittelwert an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	erzeugtes $\text{O}_3$ in $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	erzeugtes $\text{O}_3$ in $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
<b>30</b>	6,6   6,6   6,6	6,6	0,220	0,00733
<b>60</b>	13,4   13,2   13,3	13,3	0,443	0,00739
<b>90</b>	19,9   19,8   19,9	19,9	0,662	0,00736
<b>120</b>	26,3   26,2   26,3	26,3	0,876	0,0073
<b>Mittelwert</b>				<b>0,00734</b>
<b>StAbwn</b>				<b>0,00003</b>
<b>StAbwn in %</b>				<b>0,46 %</b>

StAbwn = Standardabweichung

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9999$ .

Jeder ml Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung entspricht einer Ozonmenge von  $1,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$



Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.



## 2.) Kalibrierung über die angelegte Stromstärke

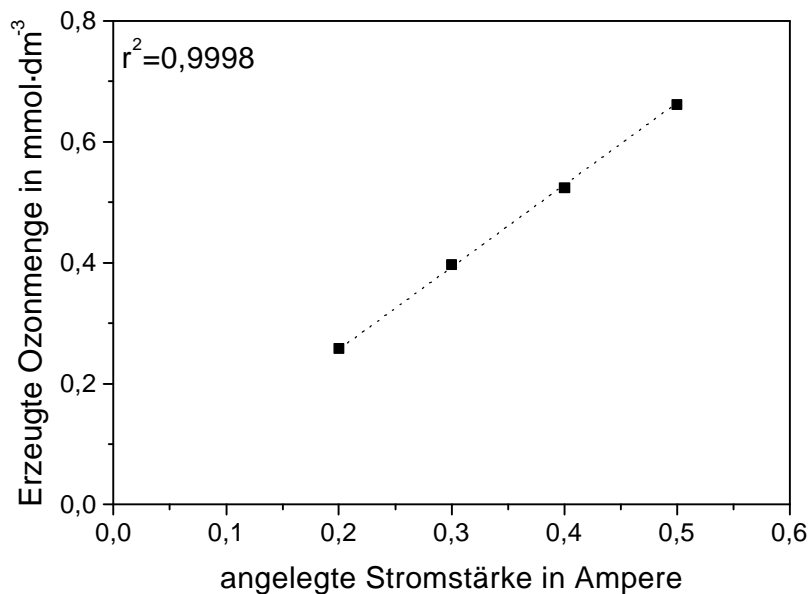
Folgende Parameter wurden konstant gehalten :

- Einleitungszeit: 90 s
- Luftstrom :  $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

angelegte Stromstärke in A	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ml	Mittelwert an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	erzeugtes $\text{O}_3$ in $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	erzeugtes $\text{O}_3$ in $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
<b>0,2</b>	7,7   7,7   7,8	7,7	0,258	0,00286
<b>0,3</b>	11,9   12,0   11,8	11,9	0,397	0,00441
<b>0,4</b>	15,8   15,8   15,7	15,8	0,524	0,00583
<b>0,5</b>	19,9   19,8   19,9	19,9	0,662	0,00736

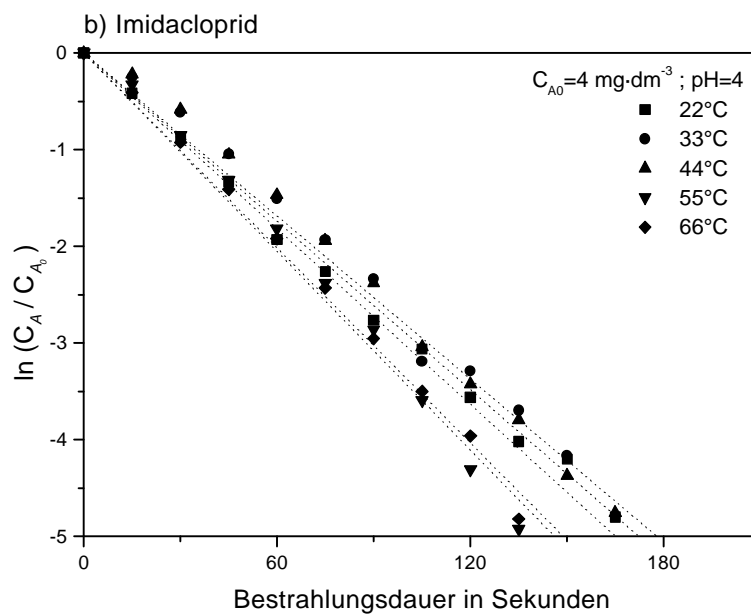
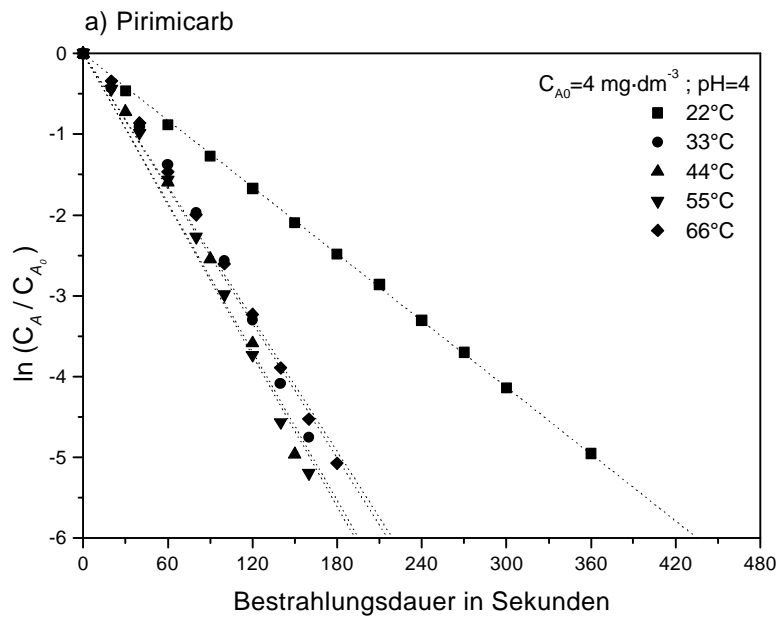
Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt  $r^2=0,9998$ .

Jeder ml Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung entspricht einer Ozonmenge von  $1,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

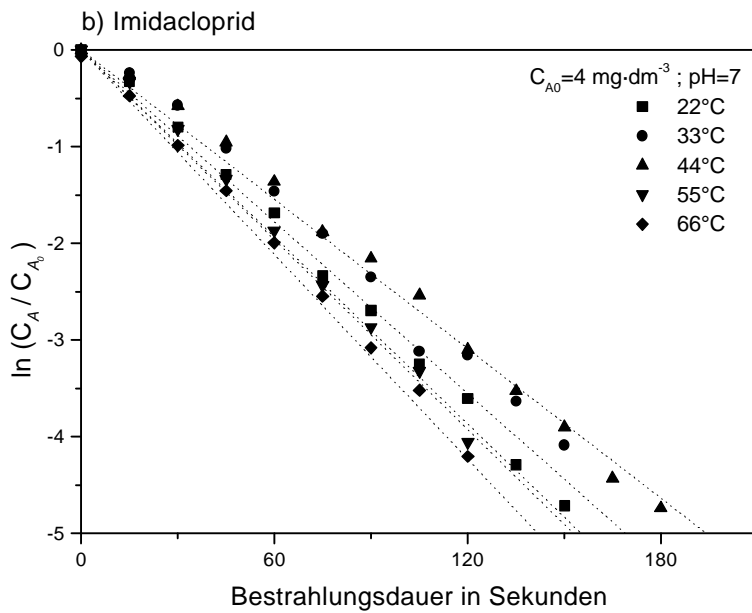
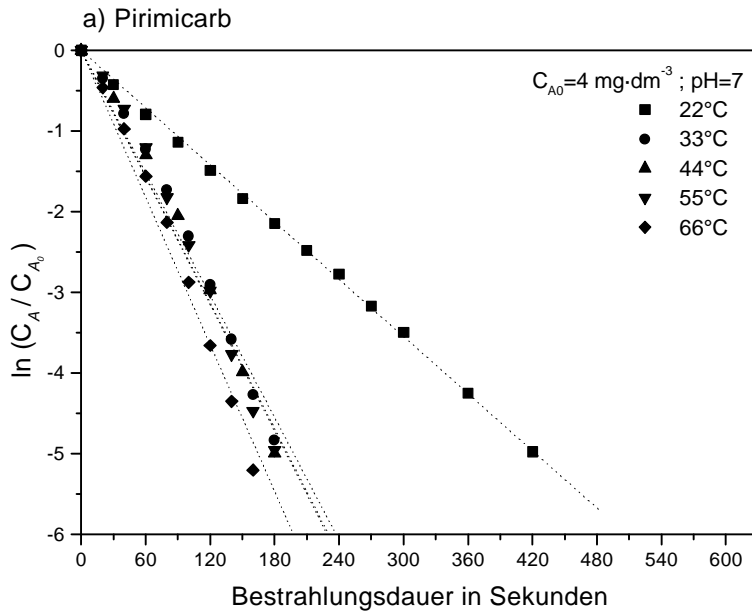


Aufgrund der geringen Standardabweichung wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

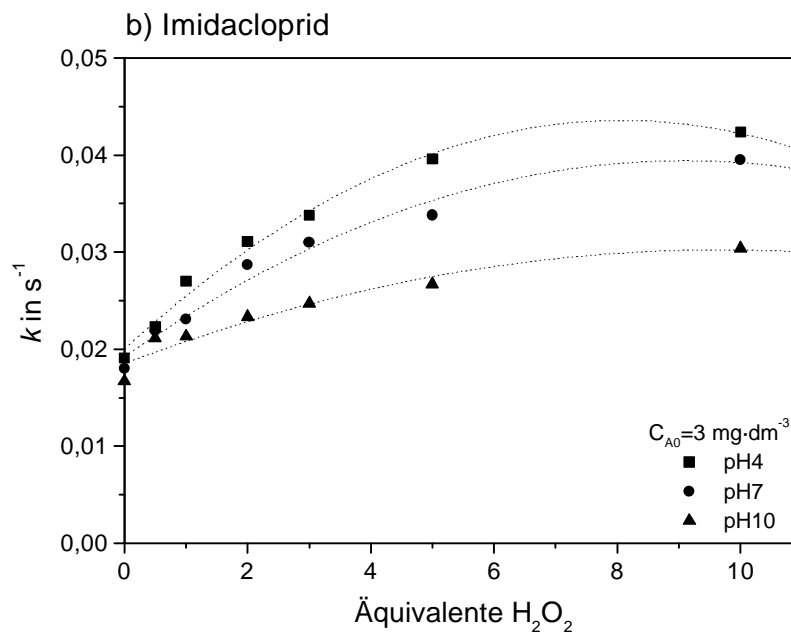
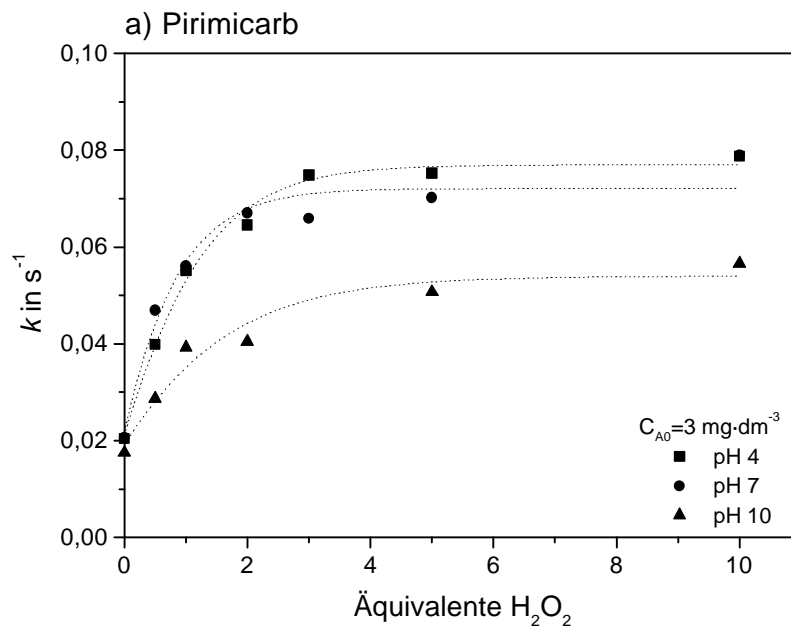
**Anhang 4.-A** Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit für pH 4 bei a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



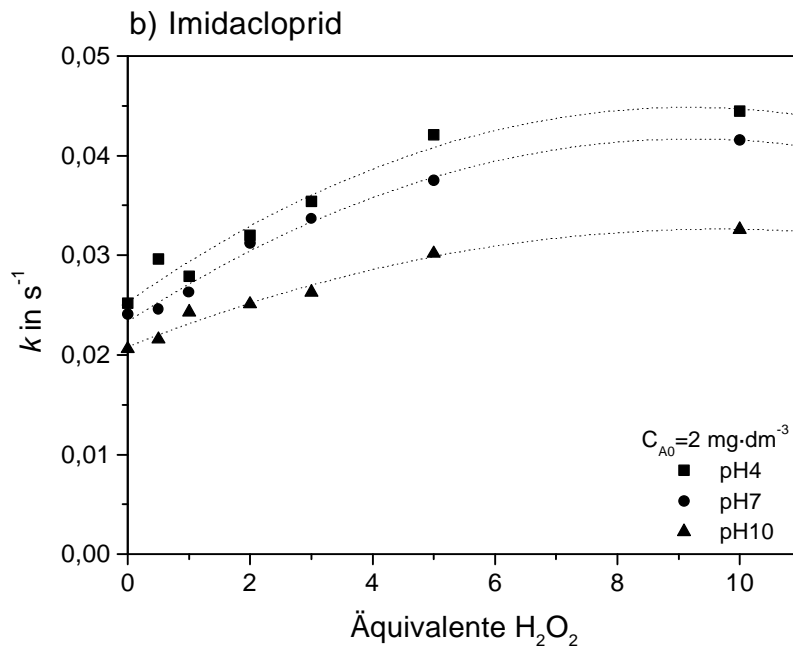
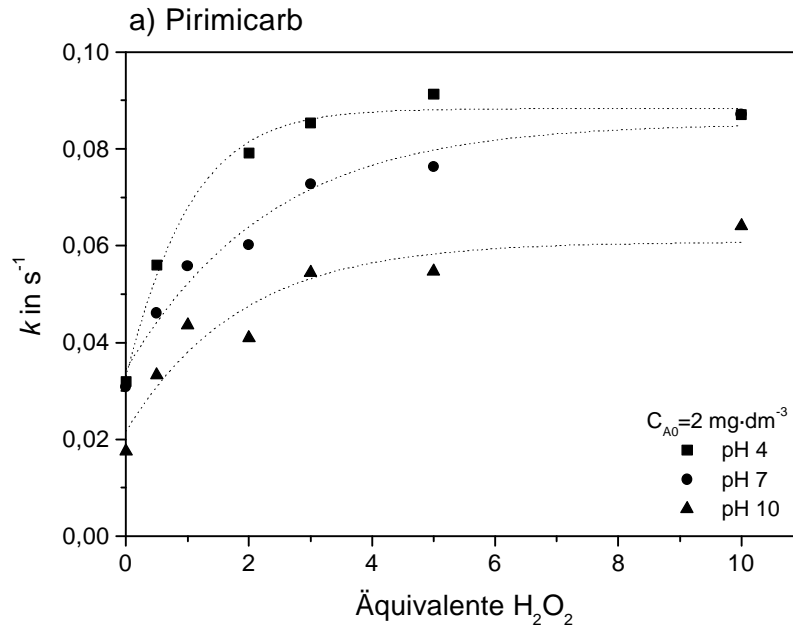
Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit  
für pH 7 bei a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



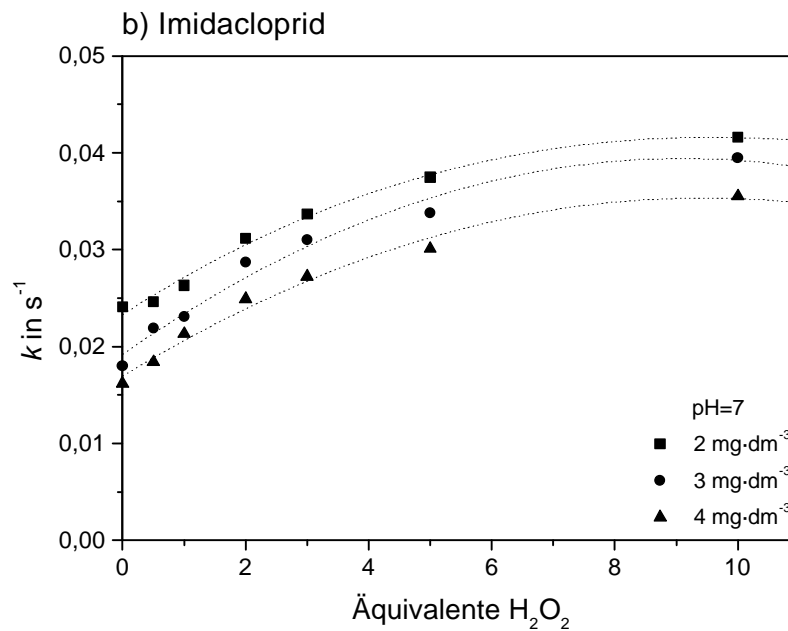
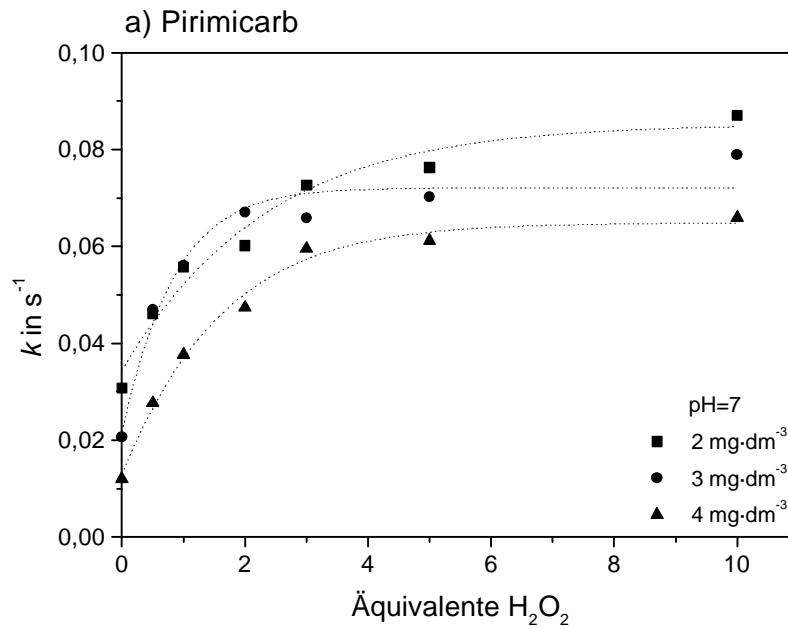
**Anhang 4.-B** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) bei  $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



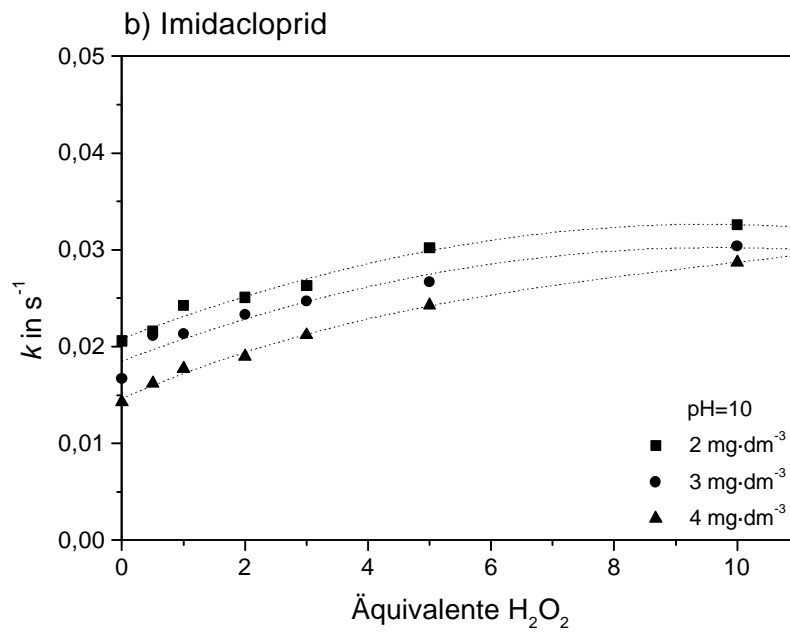
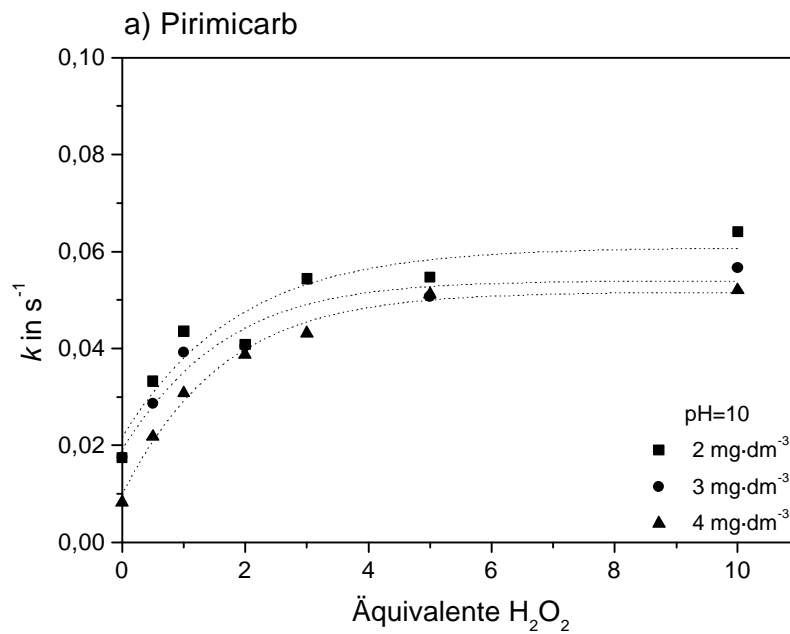
Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) bei  $C_{A0}=2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



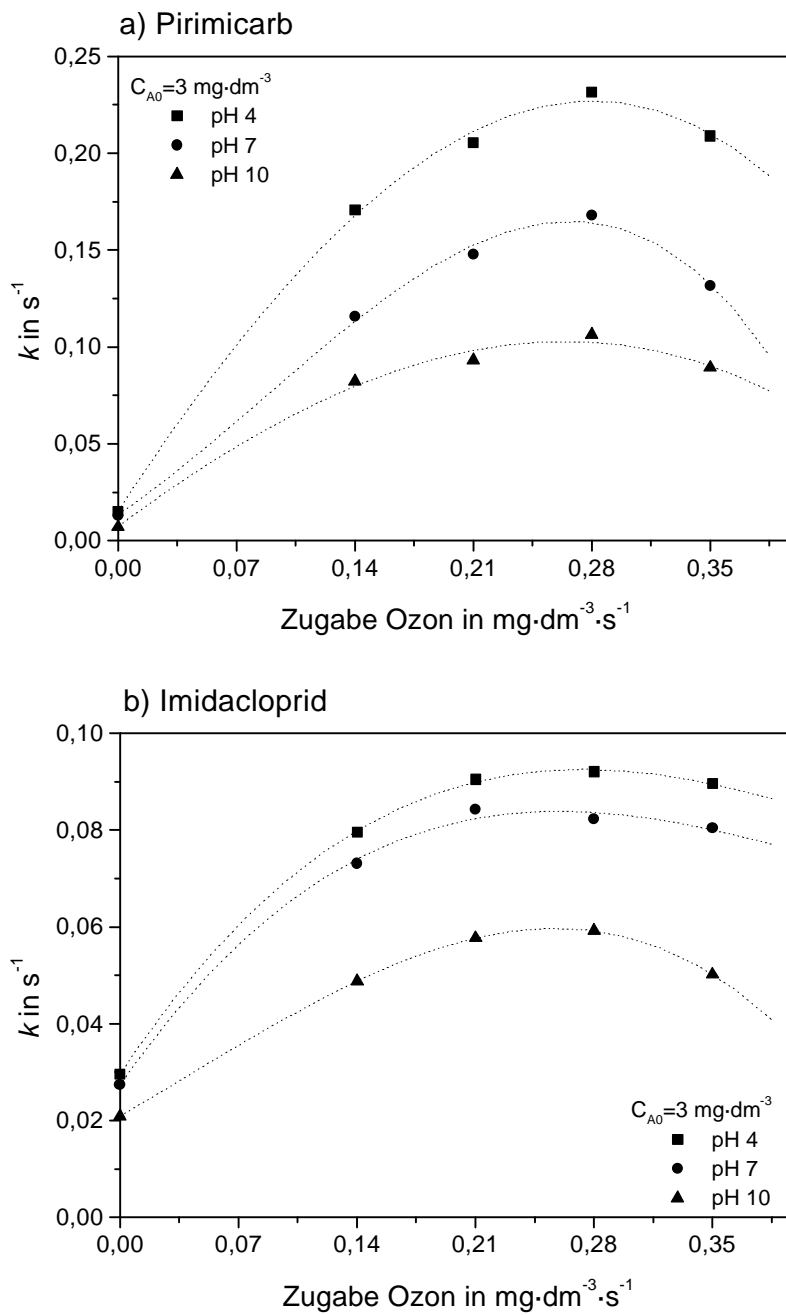
**Anhang 4.-C** Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Wasserstoffperoxidbehandlung für pH 7 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Wasserstoffperoxidbehandlung für pH 10 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

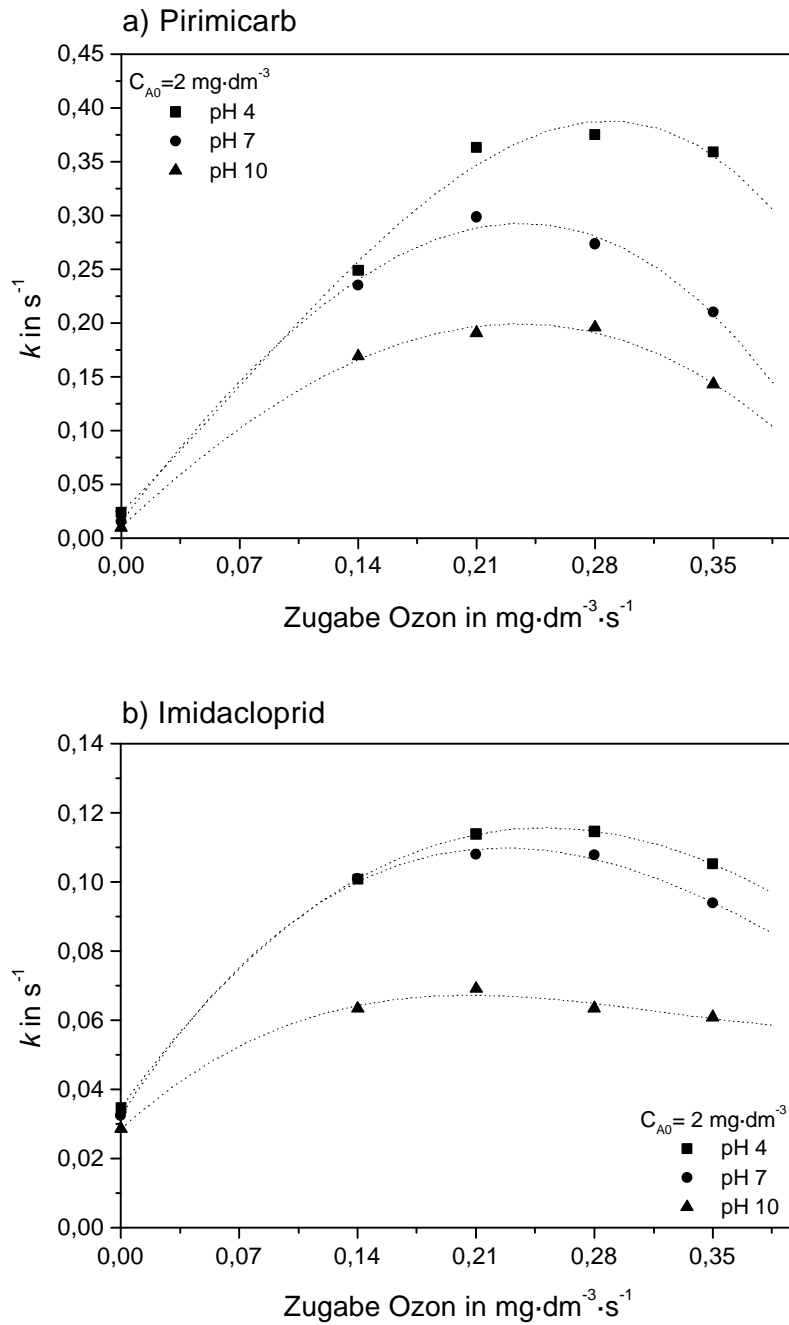


**Anhang 5.-A** Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz ( $O_3$ ) bei  $C_{A0}=3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid

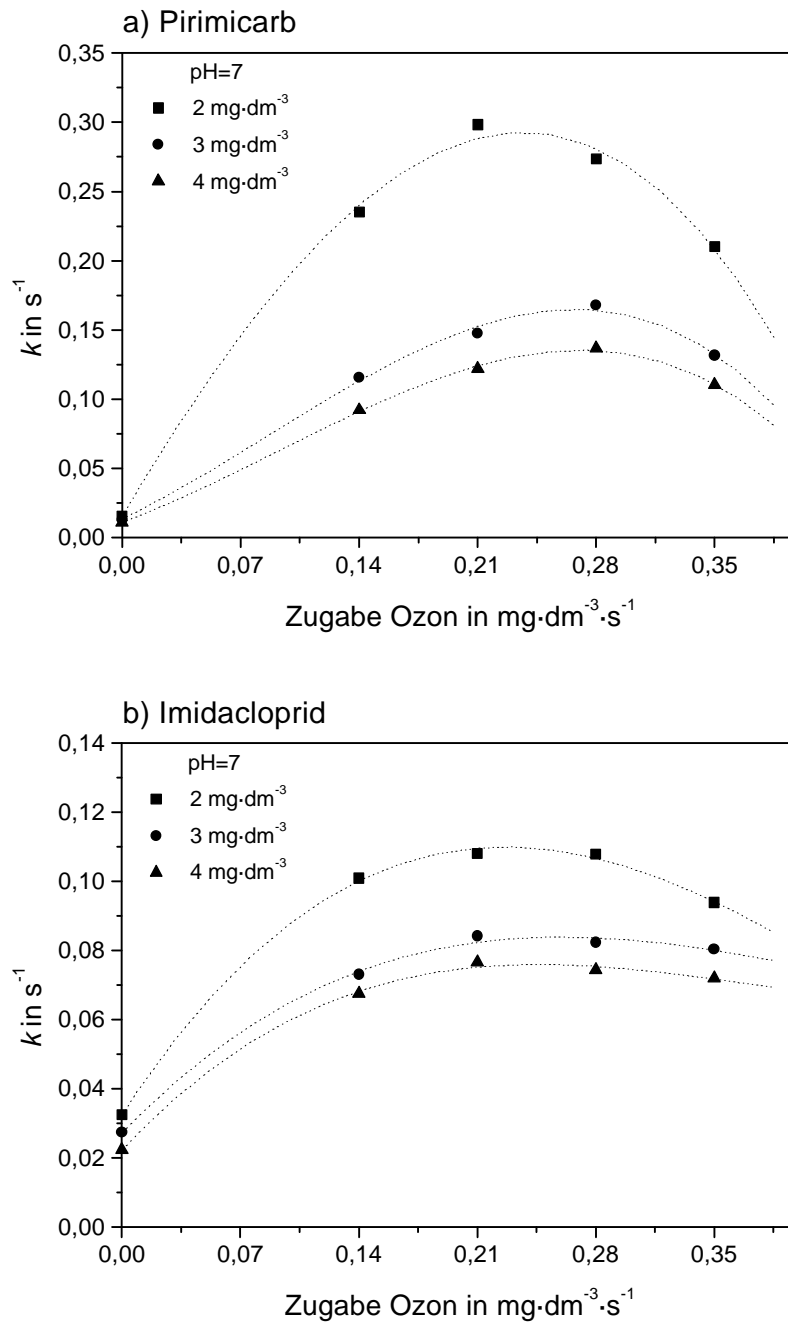




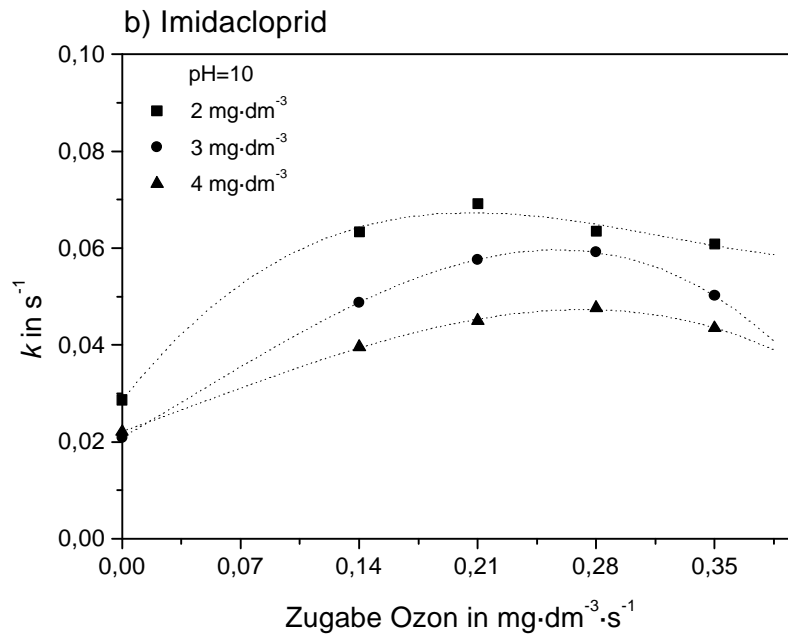
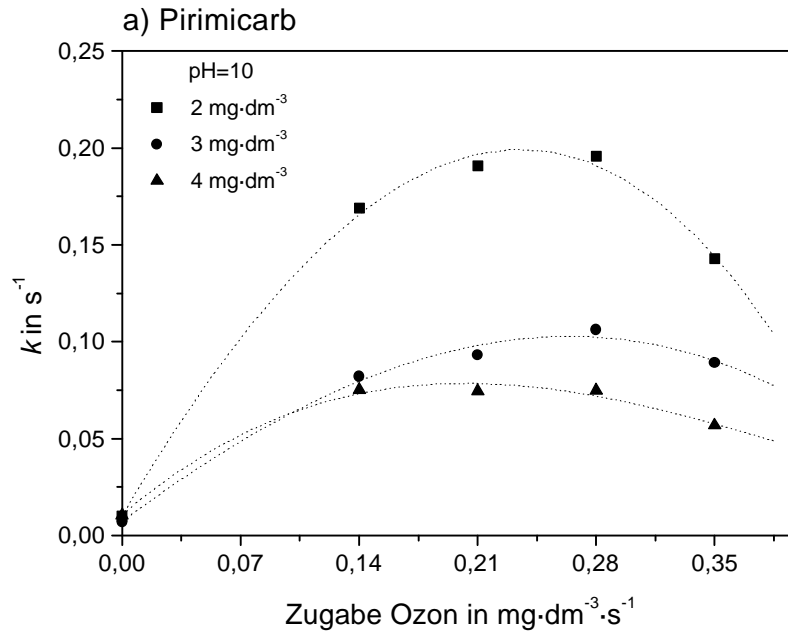
Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Oxidationsmittelzusatz ( $O_3$ ) bei  $C_{A0}=2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



**Anhang 5.-B** Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Ozonbehandlung für pH 7 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



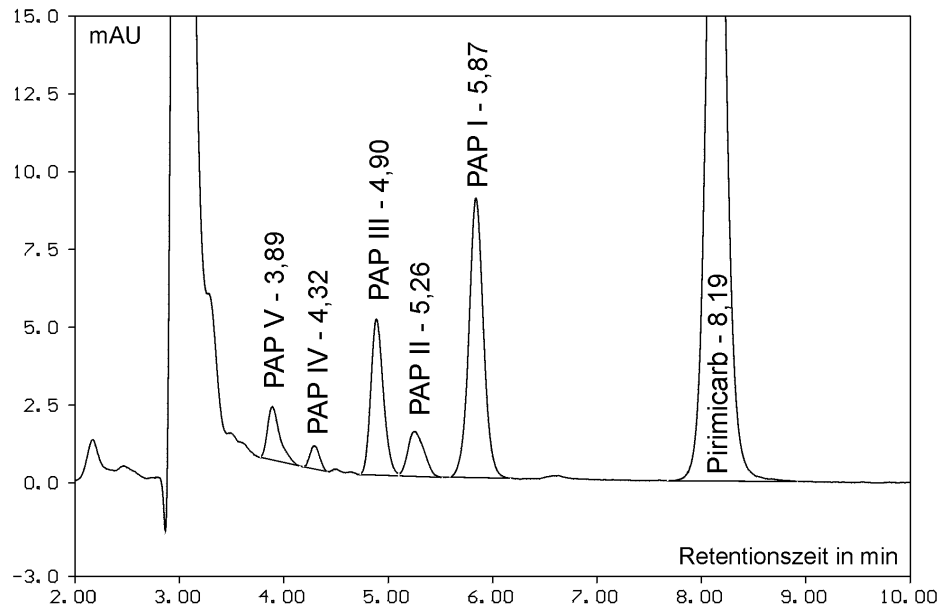
Einfluß der Anfangskonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit bei der Ozonbehandlung für pH 10 für a) Pirimicarb und b) Imidacloprid



**Anhang 8.-A** HPLC-Chromatogramme von Pirimicarb und seinen Abbauprodukten

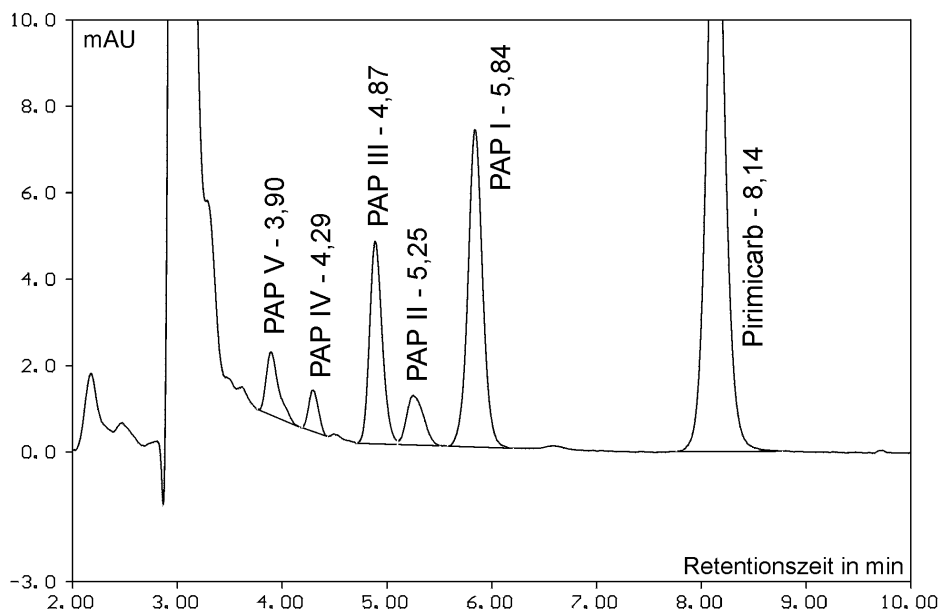
HPLC-Chromatogramm einer mit UV/O<sub>3</sub> behandelten Probe.

(C<sub>A0</sub>=4 mg·dm<sup>-3</sup>, pH 7, Zugabe O<sub>3</sub>= 0,21 mg·dm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>, Behandlungsdauer 60 s)



HPLC-Chromatogramm einer mit UV/TiO<sub>2</sub> behandelten Probe.

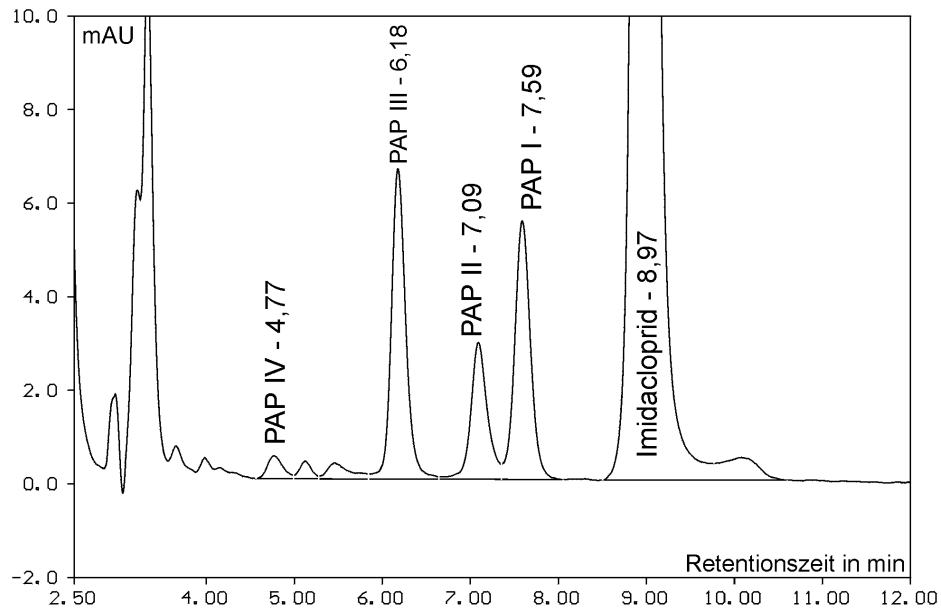
(C<sub>A0</sub>=4 mg·dm<sup>-3</sup>, pH 7, C<sub>TiO<sub>2</sub></sub>=1000 mg·dm<sup>-3</sup>, Behandlungsdauer 60 s)



**Anhang 8.-B** HPLC-Chromatogramme von Imidacloprid und seinen Abbauprodukten

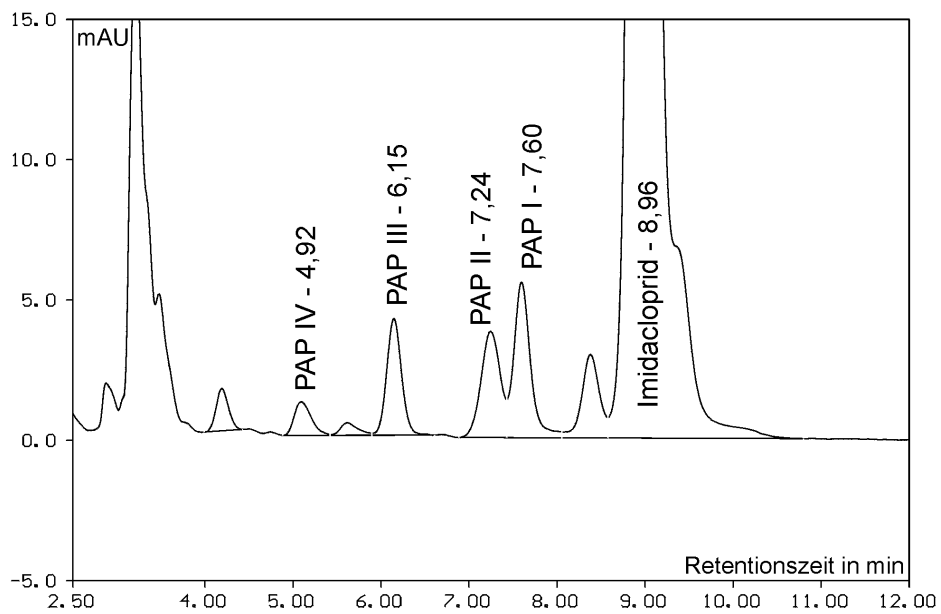
HPLC-Chromatogramm einer mit UV/O<sub>3</sub> behandelten Probe.

(C<sub>A0</sub>=4 mg·dm<sup>-3</sup>, pH 7, Zugabe O<sub>3</sub>=0,21 mg·dm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>, Behandlungsdauer 60 s)



HPLC-Chromatogramm einer mit UV/TiO<sub>2</sub> behandelten Probe.

(C<sub>A0</sub>=4 mg·dm<sup>-3</sup>, pH 7, C<sub>TiO<sub>2</sub></sub>=1000 mg·dm<sup>-3</sup>, Behandlungsdauer 60 s)





## 12 Literaturverzeichnis

**ABBINK, J., 1991**

Zur Biochemie von Imidacloprid  
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 44, 183-194

**ACED, G., MÖCKEL, H.J., 1991**

Liquidchromatographie  
1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim

**ADAMS, C.D., RANDTKE, S.J., 1992**

Removal of atrazine from drinking water by ozonation  
J. of Am. Water Works Assoc. 84, 91-103

**AGÜERA, A., ALMANSA, E., MALATO, S., MALDONADO, M.I.,  
FERNANDEZ-ALBA, A.R., 1998**

Evaluation of photocatalytic degradation of imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS  
Analisis 26, 245-251

**AMALRIC, L., 1995**

The photodegradation of 2,3-bezofuran and its intermediates, 2-coumaranone and salicylaldehyde in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions  
J. Photochem. Photobiol A: Chemistry 85, 257-262

**AUGUSTYNSKI, J., 1988**

Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of Titanium(IV)-Oxide  
Structure and Bonding 69, 1-61

**AYLWARD, G., FINDLAY, V., 1981**

Datensammlung Chemie in SI-Einheiten  
2. neu bearb. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim

**BACHMANN, I., 1996**

Zum Abbauverhalten chlorierter organischer Verbindungen in wäßriger Lösung  
bei der UV/Oxidationsmittelbehandlung  
Dissertation, RWTH Aachen

**BACHMANN, I., FISCHWASSER, K., REICHERT, J.K., 1997**

Untersuchungen zur Schnittstelle zwischen UV/Oxidationsmittelbehandlung und  
biologischer Abwasserbehandlung beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen  
Vom Wasser 89, 1-11

**BACKHAUS, C., 1998**

125 Jahre Trinkwasserversorgung in Bremen  
Stadtwerke Bremen AG  
H. M. Hausschild GmbH Bremen

**BAHNEMANN, D., 1992**

Reaktoren für die solare Detoxifizierung von verschmutzten Wässern  
Technischer Report, Plataforma Solar de Almería, Spanien  
siehe auch : <http://www.psa.es>

**BAHNEMANN, D., BOCKELMANN, D., GOSLICH, R., HILGENDORFF, M., WEICHHREBE, D., 1993**

Photocatalytic detoxification: Novel catalyst, mechanism and solar applications  
In: Ollis, D.; Al-Akabi, H. (Ed.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 301-319  
Elsevier Science Publishers, Amsterdam

**BAHNEMANN, D., 1994**

Solare Abwasserentgiftung  
Nachr. Chem. Tech. und Lab. 42, 378-388

**BAHNEMANN, D., BOCKELMANN, D., 1994a**

Photocatalytic treatment of water. Aquatic and surface photochemistry, Chapter 21  
Hrsg.: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G., Lewis Publishers

**BAHNEMANN, D., 1999**

Photocatalytic detoxification of polluted water  
In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry; Vol. 2 Part L  
Environmental Photochemistry (ed. by Boule, P.)

**BAI, D., LUMMIS, S.C., LEICHT, W., BREER, H., SATTELLE, D.B., 1991**

Actions of imidacloprid and a related nitromethylene on cholinergic receptors of an identified insect motor neurone  
Pesticide Science 33, 197-204

**BAKER, 1997**

Firmeninformationsschrift zur Festphasenextraktion

**BANDEMER, T., 1987**

Kombination von Ultraviolett-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid-Zusatz zur Beseitigung organischer Substanzen aus Rohwasser  
Dissertation, Universität Bremen

**BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J., 1990**

Standart potentials in aqueous solution  
Marcel Dekker Inc., New York and Basel

**BAYER, 1997**

Imidacloprid, Sicherheitsdatenblatt Nr. 347322/04  
Bayer AG, Geschäftsbereich Pflanzenschutz  
Bayerwerk, Geb. M 16, 41538 Dormagen

**BAYER, 1998**

Patenschutz im Pflanzenschutz bestätigt  
Pressemitteilung der Bayer AG Leverkusen vom 17.12.1998

**BBA, 1990**

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren Teil IV, 5-1:  
Abbaubarkeit und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Wasser/Sediment  
System Saphir Verlag, Ribbesbüttel



**BBA, 1999**

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel und Wirkstoffe  
siehe auch: <http://www.bba.de>

**BEARNS, M., HOFMANN, H., RENKEN, A., 1992**

Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der Technischen Chemie; Band 1  
2., durchges. Aufl. Georg Thieme Verlag Stuttgart

**BELTRÁN, F.J., 1994**

Advanced oxidation of atrazine in water-II: Ozonation combined with ultraviolet radiation  
Wat. Res. 28, 2165-2172

**BELTRÁN, F.J., ENCINAR, J.M., GONZALES, J.F., 1997**

Industrial wastewater advanced oxidation part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV-radiation  
Wat. Res. 31, 2415-2428

**BENFENATI, E., TREMOLADA, P., CHIAPPETTA, L., FRASSANITO, R.,****BASSI, G., DI TORO, N., FANELLI, R., STELLA, G., 1990**

Simultaneous analysis of 50 pesticides in water samples by solid phase extraction and GC-MS  
Chemosphere 21, 1411-1421

**BICKLEY, R.I., GONZALES-CARRENO, T., LEES, J.S.,****PALMISANO, L., TILLEY, R.J.D., 1991**

A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts  
J. of Solid State Chem. 92, 178-190

**BISCHOF, H., 1994**

UV-aktiviertes Wasserstoffperoxid: Anwendungsmöglichkeiten in der Wasseraufbereitung  
Dissertation, Technische Universität München

**BLANCO GALVEZ, J., 1991**

Final configuration of the PSA solar detoxification loop  
Technical Report No. 6, Plataforma Solar de Almería, Spanien

**BLANKENFELDT, D., 1993**

Ozonerzeugung  
In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung  
Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –  
CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**BOCKELMANN, D., 1993**

Solare Reinigung verschmutzter Wässer mittels Photokatalyse  
Dissertation, Universität Clausthal-Zellerfeld

**BÖHNKE, B., 1980**

Begriffserklärung BSB<sub>5</sub>, CSB, TOC und Veränderung des CSB/BSB<sub>5</sub>-Verhältnisses bei der Abwasserreinigung  
Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 42, 119-129

**BRAUN, A.M., 1991**

Angewandte (präparative) Photochemie  
Nachr. Chem. Tech. Lab. 39, 515-526

**BROOKS, C., HORNING, E., 1964**

Gas chromatographic studies of catecholamines, tryptamines, and other biological amines  
Analytical Chemistry 36, 1540-1545

**CABRAS, P., SPANEDDA, L., TUBEROSO, C., GENNARI, M., 1989**

Separation of pirimicarb and its metabolites by high-performance liquid chromatography  
J. Chromatogr. 478, 250-254

**CABRAS, P., SPANEDDA, L., CABITZA, F., CUBEDDU, M.,****MARTINI, M. G., BRANDOLINI, V., 1990**

Pirimicarb and its metabolite residues in lettuce. Influence of cultural environment  
J. Agric. Food Chem. 38, 879-882

**CAMEL, V., BERMOND, A., 1998**

The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment  
Wat. Res. 32, 3208-3222

**CAREY, J.H., LAWRENCE, J., TOSINE, H.M., 1976**

Photodechlorination of PCB's in the presence of titaniumdioxide in aqueous solutions  
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16, 697-704

**CHEN-HAMACHER, X.-L., 1995**

Untersuchungen zur photochemischen Oxidation von PAK's in alkoholischen und wässrigen Medien  
Dissertation, Universität Bremen

**CLIMENT, M.J., MIRANDA, M.A., 1996**

Gas chromatographic-mass spectrometric study of photodegradation of carbamate pesticides  
J. of Chromatogr. A 738, 225-231

**CRITTENDEN, J.C., ZHANG, Y., HAND, D.W., PERRAM, D. L.,****MARCHAND, E.G., 1996**

Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysis  
Water Environ. Res. 68, 270-278

**CRITTENDEN, J.C., SHUMIN, H., HAND, D.W., GREEN, S.A., 1999**

A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV process in a completely mixed batch reactor  
Wat. Res. 33, 2315-2328

**CURCÓ, D., MALATO, S., BLANCO, J., GIMÉNEZ, J., MARCO, P., 1996**

Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant scale and laboratory results  
Solar Energy 56, 387-400

**DAVIS, A.P., HUANG, C.P., 1993**

A kinetic model describing photocatalytic oxidation using illuminated semiconductors  
Chemosphere 26, 1119-1135

**DEGUSSA AG, 1984**

Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren  
Schriftenreihe Pigmente Nr. 56

**DEGUSSA AG, 1988**

AEROSIL, Aluminiumoxid C und Titandioxid P25 für Katalysatoren  
Schriftenreihe Pigmente Nr. 72

**DEMUTH, R., KOBER, F., 1977**

Grundlagen der Spektroskopie  
1. Aufl., Diesterweg Salle Verlag Frankfurt a. M.

**DILLERT, R., SIEMON, U., 1996**

Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: Influence of hydrogen peroxide  
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 94, 231-236

**DILLERT, R., SIEMON, U., BAHNEMANN, D., 1998**

Photokatalytische Desinfektion eines kommunalen Abwassers  
Chem. Ing. Tech. 70, 308-310

**DIN 38408, TEIL 3, 1993**

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) – Bestimmung von Ozon (G3)  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**DIN 38409, TEIL 41, 1980**

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)  
Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**DIN 38409, TEIL 51, 1987**

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)  
Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n Tagen  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**DIN 38412, TEIL 30, 1989**

Testverfahren mit Wasserorganismen: Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**DIN 38412, TEIL 34, 1991**

Testverfahren mit Wasserorganismen: Bestimmung der Hemmwirkung auf die Lichtemission von Photobacterium phosphoreum  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**DORFMANN, L.M., ADAMS, G.E., 1973**

Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution  
National Bureau of Standards, Department Commerce, Washington D.C.

**DREHER, W., KLAMBERG, H., 1988**

Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen  
Fresenius Z. Anal. Chem. 331, 290-194

**DULLIN, J., 1993**

Kombination von Ultraviolettbestrahlung und Wasserstoffperoxid-Einsatz zur Beseitigung problematischer organischer Schadstoffe aus Abwasser – Beispiel Fluorantren und Lindan – Dissertation, Universität Bremen

**ELBERT, A., BECKER, B., HARTWIG, J., ERDELEN, C., 1991**

Imidacloprid – ein neues systemisches Insektizid  
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 44, 113-136

**ENGELMOHR, M., 1999**

Untersuchungen von fotografischen Entwicklerbädern und deren ökotoxikologische Bewertung – Ein Beitrag zu der aktuellen Abwasserproblematik – Dissertation, Universität Bremen

**ESSER, P., POHLMANN, B., SCHARF, H.-D., 1994**

Die photochemische Synthese von Feinchemikalien mit Sonnenlicht  
Angew. Chemie 106, 2093-2108

**FABJAN, C., DAVIES, R., MARSCHALL, K., 1976**

Der Abbau von Komplexbildnern in galvanischen und anderen Abwässern mit Ozon  
Galvanotechnik 67, 1-14

**FERNANDEZ-ALBA, A.R., VALVERDE, A., AGÜERA, A.,  
CONTRARAS, M., CHIRON, S., 1996**

Determination of pirimicarb and its metabolites by high-performance liquid chromatography with diode-array detection  
J. Chromatogr. A 721, 97-105

**FINNIGAN MAT, 1989**

Produktinformation ITS 40: Operators manual  
Finnigan MAT, Bremen

**FLEMING, I., 1990**

Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen  
2. Nachdr. d. 1. Aufl. 1979, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim

**FUNK, W., DAMMANN, V., DONNEVERT, G., 1992**

Qualitätssicherung in der analytischen Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim

**GELZHÄUSER, P., 1989**

Desinfektion von Trinkwasser durch UV-Bestrahlung  
Kontakt & Studium, Band 182, 2. Aufl., Expert Verlag, Ehningen

**GIBBS, C.R., 1992**

Einführung in den Chemischen Sauerstoffbedarf  
Technische Informationsreihe, Heft Nr. 8, Hach Company

**GILBERT, E., 1984**

Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Behandlung hochbelasteter Industrieabwässer  
Vom Wasser 62, 307-320

**GLAZE, W.-H., KANG, J.-W., CHAPIN, D.H., 1987**

The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation  
Ozone: Science and Engin. 9, 335-352

**GOETZBERGER, A., WITTEW, V., 1989**

Sonnenenergie: physikalische Grundlagen und thermische Anwendungen  
2. überarb. u. erw. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart

**GOTTSCHALK, C., 1997**

Oxidation organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen und synthetischen Wässern mit Ozon und Ozon/Wasserstoffperoxid  
Dissertation, Technische Universität Berlin

**GOTTWALD, W., 1993**

RP-HPLC für Anwender  
1. Auflage, VCH-Verlag Weinheim

**GOTTWALD, W., 1995**

GC für Anwender  
1. Auflage, VCH-Verlag Weinheim

**GÖTZELMANN, G., HARTINGER, L., 1991**

Strahlen und Radikale reinigen Abwässer  
Metalloberfläche 45, 63-68

**GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A., 1988**

Chemie der Elemente  
VCH-Verlag, Weinheim

**GUILLARD, C., 1996**

The GC-MS analysis of organic intermediates from the TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of water contaminated by lindane  
J. Adv. Oxid. Technol. 1, 53-60

**GUROL, M.D., VASTISTAS, R., 1987**

Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+UV-radiation  
Wat. Res. 21, 895-900

**HACH, C. C., 1990**

Einführung in den Biochemischen Sauerstoffbedarf  
Technische Informationsreihe, Heft Nr. 7, Hach Company

**HART, E.J., SEHESTED, J., HOLCMAN, J., 1983**

Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions  
Anal. Chem. 55, 46-49

**HERAEUS NOBLELIGHT GMBH, 1995**

Produktives Licht von UV bis IR  
Produktinformation Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim

**HERMANN, M., KALUZA, M., BOEHM, H.-P., 1970**

Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. Austausch von Hydroxidionen gegen Fluoridionen  
Z. Anorg. Chem. 372, 308-313

**HERRMANN, M., JOHNKE, B., 1992**

Entsorgung von Pflanzenschutzmittel-Restmengen  
Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 4, 136-138

**HERRMANN, J.-M., DISDIER, J., PICHAT, P., MALATO, S.,  
BLANCO, J., 1998**

TiO<sub>2</sub>-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran  
Applied Catalysis B: Environmental 17, 15-23

**HESSE, M., MEIER, H., ZEEH, B., 1987**

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie  
3. überarb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart

**HESSLER, D., 1993**

Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Influence of pH and herbicide concentration  
Acta hydrochim. hydrobiol. 21, 209-214

**HICKE, K., THIEMANN, W., 1987**

Der Abbau ausgewählter Phosphorsäureester durch UV-Behandlung  
Vom Wasser 69, 85-93

**HIDAKA, H., 1992**

Photo-oxidative degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO<sub>2</sub> semiconductor slurries in aqueous media  
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 64, 247-254

**HILGENDORFF, M., 1991**

Mechanistische Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von Dichloressigsäure  
Diplomarbeit, Universität Hannover

**HILGENDORFF, M., 1996**

Untersuchungen zur Bedeutung der Adsorption in der Photokatalyse  
Dissertation, Universität Hannover

**HOIGNÉ, J., BADER, H., 1977**

Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat  
Vom Wasser 48, 283-304

**HOIGNÉ, J., BADER, H., 1978**

Kinetik und Selektivität der Ozonung organischer Stoffe im Trinkwasser  
DVGW-Schriftenreihe Wasser 17, 261-307

**HOIGNÉ, J., BADER, H., 1983**

Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water

I – Wat. Res. 17, 173-183

II – Wat. Res. 17, 185-194

**HOLLEMANN, A.F., WIBERG, N., 1985**

Lehrbuch der anorganischen Chemie

91.-100., verb. u. stark erw. Aufl. de Gruyter, Berlin

**HONING, M., BARCELÓ, D., GHIJSEN, R.T., BRINKMAN, U.A., 1994**

Optimisation of the liquid chromatographic separation of pirimicarb and its metabolites: application to a soil sample used as a candidate reference material

Anal. Chimica Acta 286, 457-468

**HOOF, U., SCHLETT, C., 1995**

Pflanzenschutzmittel-Einträge in münsterländische Gewässer über Punktquellen

Lebensmittelchemie 49, 137-138

**HÖVELMANN, A., 1993**

Betriebskosten für die Behandlung von Deponiesickerwasser

Korrespondenz Abwasser 49, 74-76

**INCE, N.H., 1999**

„Critical“ effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation

Wat. Res. 33, 1080-1084

**JOHNSON, W.E., FENDINGER, N.J., PLIMMER, J.R., 1991**

Solid-phase extraction of pesticides from water: Possible interferences from dissolved organic material

Anal. Chem. 63, 1510-1513

**KAYSER, R., STEENSEN, M., 1993**

Reinigung von Sickerwässern aus Mülldeponien mit chemischer Oxidation

In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung

Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –

CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**KIEFER, J. (HRSG.), 1976**

Ultraviolette Strahlen

1. Aufl., de Gruyter, Berlin

**KÖPPKE, K.-E., VON HAGEL, G., 1991a**

Überlegungen zur oxidativen Abwasserbehandlung mit Wasserstoffperoxid

Gas Wasserfach, Wasser-Abwasser 132, 313-317

**KÖPPKE, K.-E., FREMDLING, H., 1991b**

Rückstandsarme Verfahren zur Deponiesickerwasserbehandlung

Abfallwirtschaftsjournal 3, 361-379

**KOSANIC, M.M., 1998**

Photocatalytic degradation of oxalic acid over TiO<sub>2</sub>-powder

J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 119, 119-122

**KÜMMEL, R., WORCH, E., 1990**

Adsorption aus wässrigen Lösungen

1. Aufl, VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

**KUSAKABE, K., 1991**

Destruction rate of volatile organochlorine compounds in water by ozonation with ultraviolet radiation

Wat. Res. 25, 1199-1203

**LAI, M., MENDELES, J., 1995**

Oxidation of simazine: Ozon, ultraviolet and combined ozone/ultraviolet oxidation

Wat. Environ. Res. 67, 340-347

**LEDAKOWICZ, S., GONERA, M., 1999**

Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater

Wat. Res. 33, 2511-2516

**LEE, M.K., 1981**

Study of UV-ozone reactions with organic compounds in water

Chemistry in Water 2, 445-464

**LEE, T. K., KIM, D.H., JEON, M.S., KIM, K.N., 1996**

Photocatalytic treatment of real wastewater with Pt-doped ZnO and Pd-doped ZnO

In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung

Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –

CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**LERGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M., 1993**

Photochemical processes for water treatment

Chem. Reviews 93, 671-698

**LEICHT, W., 1996**

Imidacloprid – ein Chloronicotinyl-Insektizid: Biologische Aktivität und landwirtschaftliche Bedeutung

Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 49, 71-86

**LINDNER, M., 1997**

Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid:

Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators

Dissertation, Universität Hannover

**LOGAN, S. R., 1997**

Grundlagen der chemischen Kinetik

Wiley-VCH-Verlag, Weinheim

**MALAIYANDI, M., RESCUDO, F., 1980**

Removal of organics in water using hydrogen peroxide in presence of ultraviolet light

Wat. Res. 14, 1131-1135



- MALATO, S., RICHTER, C., BLANCO, J., VINCENT, M., 1996**  
Photocatalytic degradation of industrial residual waters  
*Solar Energy* 56, 401-410
- MALATO, S., 1997a**  
Descomposición de pentaclorofenol en agua mediante fotocatalísis solar  
Dissertaion, Universität Almería
- MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., CURCÓ, D., GIMÉNEZ, J., 1997b**  
Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification:  
Comparison with a medium concentrating collector  
*Wat. Sci. Tech.* 35, 157-164
- MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., MILOW, B., MALDONADO, I., 1999**  
Solar photocatalytic degradation of commercial pesticides: Methamidophos  
*Chemosphere* 38, 1145-1156
- MARK, G., SCHUCHMANN, M., SCHUCHMANN, H.-P., VON SONNTAG, C., 1990**  
The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence  
of tert.-butanol : a simple actinometer for 254 nm radiation  
*J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 55, 157-168
- MARQUES, P., ROSA, M.F., MENDES, F., COLLARES PEREIRA, M.,  
BLANCO, J., MALATO, S., 1996**  
Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors  
*Desalination* 108, 213-220
- MART'YANOV, I. N., SAVINOV, E.N., PARMON, V.N., 1997**  
Photocatalytic oxidation of methyl viologen in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> in the  
presence of oxygen and hydrogen peroxide. The effect of the solution pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
concentration on the reaction rate  
*Kinetics and Catalysis* 38, 70-76
- MARTIN, S.T., LEE, A.T., HOFFMANN, M.R., 1995**  
Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO<sub>2</sub>/UV process: Increased  
rates of degradation of chlorinated hydrocarbons  
*Environ. Sci. Technol.* 29, 2567-2573
- MEESTERS, R., REINERS, J., 1995**  
Das Verhalten von Atrazin und Simazin im Trinkwasseraufbereitungsprozeß  
mittels Ozon und Ozon/UV  
*Vom Wasser* 84, 287-296
- MEMMING, R., 1994**  
Photoinduced charge transfer processes at semiconductor electrodes and particles  
*Topics Current Chem.* 169, 106-181
- METHFESSEL, C., 1992**  
Die Wirkung von Imidacloprid am nikotinergen Acetylcholin-Rezeptor des Rattenmuskels  
*Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* 45, 369-380

**MFLFN, 1998**

Pflanzenschutzmittelrückstände in Äpfeln - Ergebnisse des Untersuchungsprogrammes  
1993 bis 1996 -  
Hessisches Ministerium des Innern und für Landwirtschaft, Forsten und Naturschutz  
Referat Presse und Öffentlichkeitsarbeit  
Friedrich-Ebert-Allee 12  
65185 Wiesbaden  
siehe auch: <http://www.hlr1.hessen.de/pfschutz.htm#4>

**MINERO, C., PELIZETTI, E., MALATO, S., BLANCO, J., 1993**

Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol  
*Chemosphere* 26, 2103-2119

**MINERO, C., PELIZETTI, E., MALATO, S., BLANCO, J., 1996a**

Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine  
*Solar Energy* 56, 411-419

**MINERO, C., PELIZETTI, E., MALATO, S., BLANCO, J., 1996b**

Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters  
*Solar Energy* 56, 421-428

**MORGAN, M.S., VAN TRIESTE, P.F., GARLICK, ST.M.,****MAHON, M.J., SMITH, A.L., 1988**

Ultraviolet molar absorptivities of aqueous hydrogen peroxide and hydroperoxyl ion  
*Anal. Chimica Acta* 215, 325-329

**MOZA, P.N., HUSTERT, K., FEICHT, E., KETTRUP, A., 1998**

Photolysis of imidacloprid in aqueous solution  
*Chemosphere* 36, 497-502

**MULL, R., 1995**

Pflanzenschutzmittel im Grundwasser: eine interdisziplinäre Studie  
Springer Verlag Berlin

**MÜLLER, F., 1988**

Untersuchung von abwasserrelevanten aromatischen und cyclischen Organochlorverbindungen  
in Wasserproben – Analytik, Photooxidation und Ökotoxizität –  
Dissertation, Universität Bremen

**NEALSON, K.H., 1987**

Isolation, identification and manipulation of luminous bacteria  
*Methods Enzymol* 57, 153-166

**O´SHEA, K.E., CARDONA, C., 1995**

The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>. Mechanistic  
changes as a function of solution pH  
*J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 91, 67-72

**OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A., 1985a**

Heterogeneous photocatalytic decomposition of Phenol over TiO<sub>2</sub> Powder  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2015-2022

**OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., ITAYA, A., 1985b**

Kinetics of heterogenous photocatalytic decomposition of Phenol over anatase TiO<sub>2</sub> Powder  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, 2023-2028

**OLLIS, D.F., 1987**

In: M. Schiavello (Ed.)  
Photocatalysis and environment: Trends and applications  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Niederlande)

**OLLIS, D.F., 1991**

Solar- assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions  
In: Pelizetti, E. und Schiavello, M. (Ed.)  
Photochemical conversions and storage of solar energy  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Niederlande)

**OTT, D., 1989**

Chemische bzw. photochemische Oxidationsverfahren zur Entfernung organischer Bestandteile  
aus Wasser  
Wasserkalender , 134-158

**PACHERO, K., 1993**

Solar detoxification of water: Outdoor testing of prototype photoreactors  
In: Proceedings of Joint Solar Engineering Conference ASME, 43-49

**PARENT, Y., BLAKE, D., MAGRINI-BAIR, K., LYONS, C., TURCHI, C.,  
WATT, A., WOLFRUM, E., PRAIRIE, M., 1996**

Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and  
barriers to commercialization  
Solar Energy 56, 429-437

**PATZKE, T., 1998**

Untersuchungen zum Abbauverhalten und zur Bioverträglichkeit des Insektizids Imidacloprid  
Forschungsparktikum Universität Bremen, Fachbereich 02-Chemie

**PETTINGER, K.-H., 1992**

Entwicklung und Untersuchung eines Verfahrens zum Atrazinabbau in Trinkwasser mittels  
UV-aktiviertem Wasserstoffperoxid  
Dissertation, Technische Universität München

**PEYTON, G. R., 1988**

Understanding and optimizing ozone/UV-treatment for the destruction of  
hazardous organic compounds in water  
Int. Conf. Physiochem. and Bio. Detox of hazardous wastes, Vol. I, 353-368

**PHILIPPS, 1997**

Firmeninformationsschrift der Fa. Philipps, Deutschland

**PIRISE, F.M., CABRAS, P., GARAU, V.L., MELIS, M., SECCHI, E., 1996**

Photodegradation of pesticides. Photolysis rates and half-life of pirimicarb  
and its metabolites in reactions in water and in soil phase  
J. Agric. Food Chem. 44, 2417-2422

**RAY, A.K., 1998**

A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process  
*Catalysis Today* 44, 357-368

**REHBERG, K., MANNSCHOTT, P., ERDINGER, L., SONNTAG, H.-G.,  
SCHRAMM, B., 1994**

Atrazinabbau durch UV-Oxidation und Identifizierung der Photoabbauprodukte  
*Vom Wasser* 83, 139-156

**REIBIG, H., JENTSCH, T., FISCHER, R., 1991**

Untersuchungen zu Abbau von Farbstoffen der textilveredelnden Industrie  
mittels UV-Strahlung und Ozon bzw. Wasserstoffperoxid  
*Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* 125, 275-304

**RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 1995**

CD-Rom – Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart

**SAMKO, E., 1998**

Untersuchungen zum photolytischen Abbau von Pirimicarb  
Forschungspraktikum Universität Bremen, Fachbereich 02-Chemie

**SÁNCHEZ, M., 1995**

Plataforma Solar de Almería, Annual Technical Report 1994

**SANDER**

Gebrauchsanweisung Labor Ozonisator 301  
Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH  
Am Osterberg 22, 31622 Uetze-Eltze

**SCHLICHTIG, B., 1996**

Photochemische Oxidation pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer mittels UV-Licht  
und Wasserstoffperoxid  
Dissertation, Universität Stuttgart

**SCHNEIDER, K., 1999**

Private Korrespondenz mit K. Schneider,  
Pflanzenschutzzentrum Monheim, Bayer AG

**SCHULTE, P., 1991**

Aktiviertes Wasserstoffperoxid zur Beseitigung von Schadstoffen in Wasser  
*WLB Wasser, Luft und Boden* 9, 55-58

**SCHULZ, J. P., 1993**

UV-Strahlungsquellen zur Oxidation von Schadstoffen in Flüssigkeiten und Gasen  
In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung  
Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –  
CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**SCHWACK, W., KOPF, G., 1993**

Photodegradation of the carbamate insecticide pirimicarb  
*Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 197, 264-268

**SCHWARZER, H., 1988**

Oxidative Abwasserreinigung mit Wasserstoffperoxid  
gwf-Wasser/Abwasser 129, 484-491

**SCLAFANI, A., PALMISANO, L., DAVI, E., 1990**

Photocatalytic degradation of phenol by TiO<sub>2</sub> aqueous dispersions: Rutile and anatas activity  
New. J. Chem. 14, 265-268

**SKOOG, D.A., LEARY, J.J., 1996**

Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen  
Springer-Verlag, Berlin

**STUMM, W., MORGAN, J.J., 1981**

Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters  
Wiley-Interscience, New York, 2nd Edition

**SÜPITZ, R., FISCHWASSER, K., 1995**

Entwicklung und Erprobung der Verfahrenskombination Adsorption und Photooxidation zur  
Behandlung von Abwasserteilströmen mit hohen Anteilen an chlororganischen Verbindungen  
BMFT-Abschlußbericht, Förderkennzeichen: 02-WA 9166/5

**TANAKA, K., ROBLEDO, S.M., HISANAGA, T., ALI, R.,****RAMLI, Z., BAKAR, W. A., 1999**

Photocatalytic degradation of 3,4-xylol N-methylcarbamate (MPMC) and other carbamate  
pesticides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions  
J. Molec. Cat. A: Chemical 144, 425-430

**TAUBE, H., 1957**

Photochemical reactions of ozone in aqueous solution  
Trans. Farad. Soc. 53, 656

**TERZIAN, R., SERPONE, N., 1995**

Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization  
of xylenols by illuminated TiO<sub>2</sub> in oxygenated aqueous media  
J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 89, 163-175

**THERMOQUEST , 1999**

Firmeninformationsschrift  
Thermoquest, Finnigan MAT, Bremen

**THIEMANN, W., BANDEMER, T., 1986**

Kombination von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid-Zusatz zur Beseitigung organischer  
Substanzen aus Rohwasser  
Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau 37, 413-417

**THIEMANN, W., HICKE, K., CHEN-HAMACHER, X.-L., GABRIEL, M., 1995**

Weitergehende Reinigung von Deponiesickerwässern durch photochemische Oxidation/UV-  
Bestrahlung mit biologischer Vor- und Nachbehandlung  
BMFT-Abschlußbericht, Förderkennzeichen: 02-WA 9369/0

**THIEMANN, W., BERNECKER, A., 1999**

Abwasserbehandlung in Ländern der „Dritten Welt“ – Preiswerte und angepasste Lösungen, Entsorgungspraxis 9, 44-48

**TRINKWV (TRINKWASSERVERORDNUNG) 1990**

Verordnung über Trinkwasser und Wasser für Lebensmittelbetriebe in der Fassung vom 5.12.1990  
Bundesgesetzblatt 2612 und BGBl. I,227

**TURCHI, C.S., LINK, H.F., 1990**

Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack  
J. Catal. 122, 178-192

**UBA – UMWELTBUNDESAMT, 1992**

Daten zur Umwelt 1992  
Erich Schmidt Verlag Berlin, 439-442

**UBA – UMWELTBUNDESAMT, 1993**

Daten zur Umwelt 1993  
Erich Schmidt Verlag Berlin, 439-442

**ULLMANN, 1976**

Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie  
Band 12, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim

**VIEHWEG, T., THIEMANN, W., 1992**

Die photochemische Elimination von Atrazin und seinen Metaboliten in Wasserproben  
Vom Wasser 79, 355-362

**VILCHEZ, J.L., EL-KHATTABI, R., FERNANDEZ, J., GONZALES-CASADO, A.,  
NAVALON, A., 1996**

Determination of imidacloprid in water and soil samples by  
gas chromatography-mass spectrometry  
J. of Chromatogr. A 746, 289-294

**VOLLHARDT, K.P.C., 1988**

Organische Chemie  
VCH-Verlag, Weinheim

**VON GUNTEN, U., HOIGNÉ, J., 1994**

Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters:  
Interaction of ozone and hydroxyl reactions  
Environ. Sci. Technol. 28, 1234-1242

**VON SONNTAG, C., MARK, G., MERTENS, R., SCHUCHMANN, M.,  
SCHUCHMANN, H.-P., 1993**

Chemical principles behind the UV-radiation and/or oxidants (ozone and hydrogen peroxide) in  
water pollution control

In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung  
Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –  
CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**WABNER, D., 1997**

Photochemische Methoden in der Umwelttechnik  
Informationsschrift der Fa. Merck Schuchardt

**WAGNER, R., RUCK, W., 1984**

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid und anderen Peroxidverbindungen  
Zeitung Wasser-Abwasser-Forschung 17, 262-267

**WEBER, W. H., 1996**

Probenvorbereitung für die Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln und  
ähnlichen Stoffen aus Grund- und Trinkwasser mittels Festphasenextraktion  
Firmenschrift Mallinckrodt Baker

**WEGLER, R., 1970**

Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel  
Band 1, Springer Verlag Berlin

**WEICHHREBE, D., VOGELPOHL, A., 1993a**

Vergleichende Untersuchungen zur naßoxidativen Abwasserreinigung  
In: Vogelpohl, A. (Hrsg.), Naßoxidative Abwasserbehandlung  
Forschung-Entwicklung – Stand der Technik –  
CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal-Zellerfeld

**WEICHHREBE, D., VOGELPOHL, A., BOCKELMANN, D.,  
BAHNEMANN, D., 1993b**

Treatment of landfill leachates by photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub>:  
A comparison with alternative photochemical technologies  
In: Ollis, D.; Al-Akabi, H. (Ed.), Photocatalytic Purification and Treatment  
of Water and Air, 301-319  
Elsevier Science Publishers, Amsterdam

**WEICHHREBE, D., 1994**

Beitrag zur chemisch-oxidativen Abwasserreinigung  
Dissertation, Universität Clausthal-Zellerfeld

**WEISS, J., 1935**

Investigations on the radical  $\cdot\text{HO}_2$  in solution  
Trans. Farad. Soc. 31, 668-681

**WENZEL, A., GAHR, A., NIESSNER, R., 1999**

TOC-Removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film reactor  
Wat. Res. 33, 937-946

**WÖHRLE, D., TAUSCH, M.W., STOHRER, W.-D., 1998**

Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim

**YAMAMOTO, S., KAKUNO, K., OKAHARA, S.,  
KATAOKA, H., MAKITA, M., 1980**

Gas chromatography of phenolic amines  
J. of Chromatogr. 194, 399-403

**YRIEIX, C., GONZALEZ, C., DEROUX, J.M., LACOSTE, C., LEYBROS, J., 1996**

Countercurrent liquid/liquid extraction for analysis of organic water pollutants by GC/MS  
Wat. Res. 30, 1791-1800

**ZENECA, 1996**

Z-Info: Pirimor-Granulat

Firmenschrift Fa. ZENECA Agro, Postfach 500728, 60395 Frankfurt/Main

**ZHONG, H., 1997**

Kinetic study on photochemical degradation of carbamate with ultraviolet/hydrogen peroxide  
Dissertation, Universität Bremen

**ZIESENISS, K., GRABERT, E., 1995**

Lumistox Leuchtbakterientest

Bioforum 11, 455-457



**13 Autorenindex**

ABBINK 1991 .....	35	BROOKS 1964 .....	40
ACED 1991 .....	38	CABRAS 1989 .....	37, 97, 98
ADAMS 1992 .....	59, 66	CABRAS 1990 .....	97
AGÜERA 1998 .....	104, 105	CAMEL 1998 .....	4, 18
AMALRIC 1995 .....	69, 113	CAREY 1976 .....	5, 24
AUGUSTYNSKI 1988 .....	28	CHEN-HAMACHER 1995 .....	46
AYLWARD 1981 .....	13	CLIMENT 1996 .....	40, 97, 99
BACHMANN 1996 .....	3, 91, 114	CRITTENDEN 1996 .....	5, 69
BACHMANN 1997 .....	55, 58, 96	CRITTENDEN 1999 .....	18
BACKHAUS 1998 .....	5	CURCÓ 1996 .....	69
BAHNEMANN 1992 .....	5, 11, 12, 113	DAVIS 1993 .....	31
BAHNEMANN 1993 .....	5, 69	DEGUSSA 1984 .....	25
BAHNEMANN 1994 .....	5, 13, 26, 32	DEGUSSA 1988 .....	25
BAHNEMANN 1994a .....	74	DEMUTH 1977 .....	10
BAHNEMANN 1999 .....	5, 29, 69, 78, 113	DILLERT 1996 .....	69
BAI 1991 .....	36	DILLERT 1998 .....	5, 69
BAKER 1997 .....	41	DIN 38408 1993 .....	42
BANDEMER 1987 .....	13, 46	DIN 38409 1980 .....	44
BARD 1990 .....	14, 15, 20	DIN 38409 1987 .....	44
BAYER 1997 .....	35	DIN 38412 1989 .....	43
BAYER 1998 .....	36	DIN 38412 1991 .....	43
BBA 1990 .....	6	DORFMANN 1973 .....	16
BBA 1999 .....	34	DREHER 1988 .....	59
BEARNS 1992 .....	31	DULLIN 1993 .....	46
BELTRÁN 1994 .....	59, 66	ELBERT 1991 .....	34
BELTRÁN 1997 .....	59	ENGELMOHR 1999 .....	46, 48, 55, 56, 94, 113
BENFENATI 1990 .....	40	ESSER 1994 .....	12, 13
BICKLEY 1991 .....	25	FABJAN 1976 .....	59
BISCHOF 1994 .....	13	FERNANDEZ-ALBA 1996 .....	38, 104
BLANCO 1991 .....	5, 71, 72	FINNIGAN 1989 .....	39
BLANKENFELDT 1993 .....	4, 18, 19	FLEMING 1990 .....	57
BOCKELMANN 1993 .....	26, 113	FUNK 1992 .....	38
BÖHNKE 1980 .....	92	GELZHÄUSER 1989 .....	12
BRAUN 1991 .....	4	GIBBS 1992 .....	44

---

GILBERT 1984 .....	4	KÜMMEL 1990 .....	31, 32, 74, 75
GLAZE 1987 .....	23	KUSAKABE 1991 .....	59, 66
GOETZBERGER 1989 .....	12	LAI 1995 .....	59
GOTTSCHALK 1997 .....	21, 59	LEDAKOWICZ 1999 .....	46, 59
GOTTWALD 1993 .....	38	LEE 1981 .....	24
GOTTWALD 1995 .....	40	LEE 1996 .....	69
GÖTZELMANN 1991 .....	46	LEGRINI 1993 .....	2, 4, 15, 29
GREENWOOD 1988 .....	15	LEICHT 1996 .....	35, 36
GUILLARD 1996 .....	69	LINDNER 1997 .....	27, 32, 51
GUROL 1987 .....	59, 66	LOGAN 1997 .....	18, 51
HACH 1990 .....	44	MALAIYANDI 1980 .....	46
HART 1983 .....	19	MALATO 1996 .....	71, 72, 78
HERAEUS 1995 .....	12, 47	MALATO 1997a .....	5, 32
HERMANN 1970 .....	75	MALATO 1997b .....	71, 73
HERRMANN 1992 .....	6	MALATO 1999 .....	69
HERRMANN 1998 .....	69, 71, 73	MARK 1990 .....	47
HESSE 1987 .....	9	MARQUES 1996 .....	69
HESSLER 1993 .....	46	MART´YANOV 1997 .....	79
HICKE 1987 .....	46	MARTIN 1995 .....	69
HIDAKA 1992 .....	69	MEESTERS 1995 .....	59
HILGENDORFF 1991 .....	69	MEMMING 1994 .....	26
HILGENDORFF 1996 .....	28, 31, 74, 75, 87	METHFESSEL 1992 .....	35
HOIGNÉ 1977 .....	17, 57	MFLFN 1998 .....	6, 34
HOIGNÉ 1978 .....	20	MINERO 1993 .....	5, 69
HOIGNÉ 1983 .....	4, 21	MINERO 1996a .....	69
HOLLEMANN 1985 .....	14, 19, 25, 31	MINERO 1996b .....	69, 78
HONING 1994 .....	37	MORGAN 1988 .....	14
HOOF 1995 .....	6	MOZA 1998 .....	104, 105
HÖVELMANN 1993 .....	46	MULL 1995 .....	1
INCE 1999 .....	55	MÜLLER 1998 .....	17, 18, 40, 46
JOHNSON 1991 .....	41	NEALSON 1987 .....	43
KAYSER 1993 .....	56	O´SHEA 1995 .....	79
KIEFER 1976 .....	9, 11	OKAMOTO 1985a .....	27
KÖPPKE 1991a .....	4, 55	OKAMOTO 1985b .....	30, 32
KÖPPKE 1991b .....	46	OLLIS 1987 .....	27
KOSANIC 1998 .....	30	OLLIS 1991 .....	31

---

OTT 1989 .....	46	THIEMANN 1986 .....	46
PACHERO 1993 .....	72	THIEMANN 1995 .....	46
PARENT 1996 .....	69	THIEMANN 1999 .....	114
PATZKE 1998 .....	41	TRINKWV 1990 .....	1, 6
PETTINGER 1992 .....	47	TURCHI 1990 .....	29
PEYTON 1988 .....	16	UBA 1992 .....	1, 6
PHILIPS 1997 .....	74	UBA 1993 .....	1, 6
PIRISI 1996 .....	40, 97, 99	ULLMANN 1976 .....	33
RAY 1998 .....	5	VIEHWEG 1992 .....	46
REHBERG 1994 .....	46	VILCHEZ 1996 .....	41
REIBIG 1991 .....	46, 59	VOLLHARDT 1988 .....	21
RÖMPP 1995 .....	4, 11, 13	VON GUNTEN 1994 .....	57
SAMKO 1998 .....	40	VON SONNTAG 1993 .....	16
SÁNCHEZ 1995 .....	78	WABNER 1997 .....	3
SANDER .....	42	WAGNER 1984 .....	44
SCHLICHTIG 1996 .....	6, 10, 15, 16, 55	WEBER 1996 .....	41
SCHNEIDER 1999 .....	57, 87	WEGLER 1970 .....	34
SCHULTE 1991 .....	46	WEICHGREBE 1993a .....	55, 56
SCHULZ 1993 .....	23, 47	WEICHGREBE 1993b .....	56
SCHWACK 1993 .....	97, 99	WEICHGREBE 1994 .....	2, 22, 23, 26, 30, .....31, 48, 59, 69, 94
SCHWARZER 1988 .....	4, 13	WEISS 1935 .....	21, 22
SCLAFANI 1990 .....	25	WENZEL 1999 .....	5
SKOOG 1996 .....	9, 11, 38	WÖHRLE 1998 .....	10, 51
STUMM 1981 .....	28	YAMAMOTO 1980 .....	40
SÜPITZ 1995 .....	46, 91	YRIEIX 1996 .....	40
TANAKA 1999 .....	69	ZENECA 1996 .....	33, 34
TAUBE 1957 .....	22	ZHONG 1997 .....	46
TERZIAN 1995 .....	52, 78	ZIESENISS 1995 .....	43
THERMOQUEST 1999 .....	101		

Aus der vorliegenden Dissertation sind folgende Auszüge vorab Publiziert worden:

a) Poster Präsentationen

- **A. Bernecker**, J. Wohlers, M. Engelmohr und W. Thiemann :  
Oxidativer Abbau von organischen Wasserinhaltsstoffen am Beispiel von zwei ausgewählten Pestiziden, GDCh Fachgruppe Wasserchemie Jahrestagung 1998 Lübeck, Deutschland, 18. -20. Mai 1998, Poster Nr. 58
- **A. Bernecker**, M. Baune, S. Malato und W. Thiemann :  
Photokatalytischer Abbau ausgewählter Pestizide aus wäßrigen Lösungen mittels Sonnenlicht und Titandioxid, GDCh Fachgruppe Wasserchemie Jahrestagung 1999 Regensburg, Deutschland 10. -12. Mai 1999, Poster Nr. 54

b) Vorträge

- Photooxidative Prozesse am Beispiel ausgewählter Pestizide, 3. Sommerschule der AG Solar NRW und der DLR Köln – Solare Chemie und solare Materialforschung -, Köln, Deutschland, 20. Und 21. Juli 1998
- TiO<sub>2</sub> - based solar photocatalytic degradation of selected pesticides in aqueous solutions, 2. Annual Workshop of the EU-Programm *Training & Mobility of Researchers*, Aguadulce/Almería, Spanien, 10. und 11. November 1998

c) Veröffentlichungen

- **A. Bernecker**, M. Baune, S. Malato und W. Thiemann : TiO<sub>2</sub> - based solar photocatalytic degradation of selected pesticides in aqueous solutions, Tagungsband des 2. Annual Workshop of the EU-Programm *Training & Mobility of Researchers*, Aguadulce/Almería, Spanien, 10. und 11. November 1998
- **A. Bernecker**, J. Wohlers, M. Engelmohr und W. Thiemann :  
Oxidativer Abbau von organischen Wasserinhaltsstoffen am Beispiel der Pestizide Pirimicarb und Imidacloprid, *Vom Wasser* 92, 307-319 (1999)
- **A. Bernecker**, M. Baune, und W. Thiemann :  
Photokatalytischer Abbau ausgewählter Pestizide aus wäßrigen Lösungen mittels Sonnenlicht und Titandioxid, *Vom Wasser*, *Angenommen am 11. August 1999*