

**Charakterisierung des biologischen  
Abbaus von Azofarbstoffen am Beispiel  
von DRIMARO sowie des  
sonochemischen Abbaus von  
ausgewählten perfluorierten Tensiden**

**Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln**

vorgelegt von

**Jochen Ohrem**

**aus Frechen**

Berichterstatter: Prof. Dr. Axel G. Griesbeck (Universität zu Köln)

Prof. Dr. Astrid Rehorek (Fachhochschule Köln)

**Tag der letzten mündlichen Prüfung: 16.01.2013**

## **Danksagung**

Mein besonderer herzlicher Dank gilt Prof. A. Rehorek für die Bereitstellung der interessanten Themen, die intensive Betreuung, die rege Diskussionsbereitschaft, die hilfreichen Ratschläge, die konstruktiven Korrekturen dieser Arbeit sowie für die Übernahme der Berichterstattung und den Beisitz. Insbesondere gilt mein Dank ihrer sehr engagierten Art, sowie dem mir entgegengebrachten Vertrauen.

Prof. A. Griesbeck danke ich ganz herzlich für die Betreuung, die Übernahme des kooperativen Promotionsverfahrens, die freundlichen Ratschläge, Korrekturen, Motivationen sowie die Übernahme der Berichterstattung und des Beisitzes.

Prof. Ruschewitz danke ich für die Übernahme der Berichterstattung.

Herrn Dr. von der Gönna danke ich für die Übernahme des Beisitzes.

Meiner Familie danke ich besonders herzlich für jedwede Unterstützung, mein Studium und für die vielen netten, unterstützenden Worte.

Maria danke ich besonders herzlich für famose Unterstützung, fortwährendes Verständnis, bewundernswerte Geduld, ausdauernde Kraft, liebevolle Zuwendung und Zuneigung und ganz besonders dafür, dass sie mir stets zur Seite steht.

Kai und Marc und vielen anderen Freunden danke ich für ihr aktives Zuhören, die vielen Tipps und für schöne Zeiten.

Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Rehorek bedanke ich mich für die Anregungen und kollegialen Unterstützungen, das angenehme Arbeitsklima und insbesondere für die schöne und kreative Zeit.

Allen Mitarbeitern möchte ich danken, insbesondere Herrn Müller und Herrn Gusakov für die schnelle und unkomplizierte Lösung vieler technischer Probleme.

Nestor danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Aufnahme an der Universität zu Köln sowie insbesondere für die Hilfe bei den NMR Messungen.

Bei Prof. Metwally bedanke ich mich für die Diskussionen der Struktur-Vorschläge und Abbaumechanismen.

Der AG Prof. Waldvogel, Universität Mainz, und insbesondere Robert Francke, danke ich für den Aufenthalt und die Einweisung in die Messung der Cyclovoltamogramme.

# GLIEDERUNG

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. ZIELSTELLUNG</b>	<b>4</b>
<b>2.1. ENTWICKLUNG EINES ABBAUVERFAHRENS FÜR PERFLUORIERTER TENSIDE</b>	<b>5</b>
2.1.1. ZIELSETZUNG FÜR DIESE UNTERSUCHUNGEN	5
<b>2.2. ENTWICKLUNG EINES ABBAUVERFAHRENS FÜR DEN AZOFARBSTOFF DRIMARO</b>	<b>6</b>
2.2.1. ZIELSETZUNG FÜR DIESE UNTERSUCHUNGEN	6
<b>3. THEORIE</b>	<b>8</b>
<b>3.1. PERSISTENTE, PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN</b>	<b>8</b>
3.1.1. ÜBERSICHT PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN	8
3.1.2. ANWENDUNGSGEBIETE	9
3.1.3. RICHTLINIEN FÜR PFOS [28, 29]	10
3.1.4. GESUNDHEITSGEFÄHRDUNG DURCH PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN	12
3.1.5. ANREICHERUNG IN DER UMWELT	13
3.1.6. HERSTELLUNGSVERFAHREN VON PFT	14
3.1.7. ÜBERSICHT DER ABBAUENDEN BEHANDLUNGSMETHODEN	16
<b>3.2. ULTRASCHALL</b>	<b>19</b>
3.2.1. ERZEUGUNG VON ULTRASCHALL	19
3.2.2. AKUSTISCHE KAVITATION	20
<b>3.3. CHARAKTERISIERUNG DER AQUASONOLYSE</b>	<b>23</b>
3.3.1. PHYSIKALISCHE EFFEKTE	23
3.3.2. CHEMISCHE EFFEKTE	26
<b>3.4. ANALYTIK PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN</b>	<b>27</b>
<b>3.5. FARBSTOFFE</b>	<b>29</b>
3.5.1. TEXTILIENFÄRBUNG	30
3.5.2. AUFZIEHGRADE VON FARBSTOFFEN	31
3.5.3. REAKTIV- UND AZOFARBSTOFFE	32
3.5.4. HERSTELLUNGSVERFAHREN	33
<b>3.6. DRIMARO</b>	<b>34</b>
<b>3.7. INDUSTRIELLE ABWÄSSER DER TEXTILINDUSTRIE</b>	<b>35</b>
3.7.1. GESETZLICHE GRUNDLAGEN	36
<b>3.8. REINIGUNGSVERFAHREN FÜR AZOFARBSTOFFE [153]</b>	<b>37</b>
3.8.1. STOFFTRENNENDE VERFAHREN	37
3.8.2. STOFFZERSTÖRENDE VERFAHREN	38
<b>3.9. BIOLOGISCHE BEHANDLUNG VON AZOFARBSTOFFEN</b>	<b>41</b>

3.9.1.	ANAEROBER ABBAU	41
3.9.2.	REDOXPOTENTIAL	41
3.9.3.	ANAEROBE REAKTOREN	43
3.9.4.	AEROBER ABBAU	46
3.9.5.	STAND DES WISSENS ZUM ABBAU VON REACTIVE RED 141 ALS DRIMARO-ANALOGON	49
<b>3.10.</b>	<b>ANALYSEVERFAHREN MIT LC-MS<sup>N</sup></b>	<b>50</b>
3.10.1.	ANALYTIK LÖSLICHER AZOFARBSTOFFE	50
3.10.2.	IONENPAARCHROMATOGRAPHIE (IPC)	50
3.10.3.	REVERSED-PHASE-CHROMATOGRAPHIE (RPC)	51
3.10.4.	MASSENSPEKTROMETRIE	51
<b>4.</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>55</b>
<b>4.1.</b>	<b>BESTIMMUNG DER RADIKALBILDUNGSRATE</b>	<b>55</b>
<b>4.2.</b>	<b>MESSUNG DES ENERGIEEINTRAGS</b>	<b>58</b>
<b>4.3.</b>	<b><sup>19</sup>F-NMR MESSUNGEN DER PERFLUORIERTEN SUBSTANZEN</b>	<b>59</b>
<b>4.4.</b>	<b>ONLINE-ANALYSENSYSTEM IPC-DAD-SUPRESSOR-ESI-MS<sup>N</sup> FÜR DEN BIOREAKTOR</b>	<b>60</b>
4.4.1.	CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG [154]	63
4.4.2.	MASSENSPEKTROMETRIE	64
<b>4.5.</b>	<b>ANAEROB-AEROB BIOREAKTOR [154]</b>	<b>67</b>
<b>5.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>72</b>
<b>5.1.</b>	<b>BESTIMMUNG DER RADIKALBILDUNGSRATE</b>	<b>72</b>
5.1.1.	HINTERGRUND	72
5.1.2.	SYNTHESE VON HYDROXYTEREPHTHALSÄURE UND REINHEITSBESTIMMUNG MIT HPLC	72
5.1.3.	BESTIMMUNG DER SÄTTIGUNGSKONZENTRATION	74
5.1.4.	BESTIMMUNG DER UMSETZUNG VON TEREPHTHALSÄURE ZU HYDROXYTEREPHTHALSÄURE	76
5.1.5.	BERECHNUNG DER RADIKALBILDUNGSRATE	78
<b>5.2.</b>	<b>MESSUNG DES ENERGIEEINTRAGS</b>	<b>80</b>
<b>5.3.</b>	<b><sup>19</sup>F-NMR MESSUNGEN DER SONOCHEMISCHEN BEHANDLUNG VON PFC</b>	<b>82</b>
5.3.1.	<sup>19</sup> F-NMR MESSUNGEN DER BEHANDLUNGEN BEI P <sub>ac</sub> =64W (MITTLERE INTENSITÄT)	84
5.3.2.	<sup>19</sup> F-NMR MESSUNGEN DER BEHANDLUNG BEI P <sub>ac</sub> =134W (MAX. INTENSITÄT)	86
5.3.3.	<sup>19</sup> F-NMR MESSUNGEN DER BEHANDLUNG VON PFOA BEI P <sub>ac</sub> =134W UND PH 9	88
5.3.4.	BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN K	90
5.3.5.	ABBAUMECHANISMUS DER PERFLUORIERTEN SULFONSÄUREN	94
5.3.6.	ABBAUMECHANISMUS DER PERFLUORIERTEN CARBONSÄUREN	95
<b>5.4.</b>	<b>BIOLOGISCHE BEHANDLUNG DES AZOFARBSTOFFS DRIMARO</b>	<b>97</b>
<b>5.5.</b>	<b>LC-MS<sup>N</sup> METHODENENTWICKLUNG</b>	<b>98</b>
<b>5.6.</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN DES DRIMARO „FINISH PRODUCT“</b>	<b>100</b>

<b>5.7. BATCH BEHANDLUNG DRIMARO</b>	<b>103</b>
<b>5.8. KONTINUIERLICHE DRIMARO BEHANDLUNG</b>	<b>109</b>
<b>5.9. IDENTIFIZIERTE INTERMEDIATE</b>	<b>115</b>
<b>5.10. VORGESCHLAGENE ABBAUMECHANISMEN</b>	<b>119</b>
5.10.1. ANAEROBER ABBAUMECHANISMUS	120
5.10.2. AEROBER ABBAUMECHANISMUS	125
<b>5.11. BEHANDLUNG EINES GEMISCHS AUS DRIMARO, NYROF, CABVBF</b>	<b>132</b>
<b>5.12. SONOCHEMISCHE BEHANDLUNG DES ULTRAFILTRATS</b>	<b>134</b>
<b>5.13. UNTERSUCHUNGEN MIT ZYKLISCHER VOLTAMMETRIE</b>	<b>136</b>
<b>5.14. ERMITTLUNG DES OPTIMALEN REDOXPOTENTIALS UND PH-WERTS DER ANAEROBEN BEHANDLUNGSSTUFE</b>	<b>139</b>
<b>6. AUSBLICK</b>	<b>141</b>
<b>7. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>142</b>
<b>8. ABSTRACT</b>	<b>144</b>
<b>9. MATERIALIEN UND METHODEN</b>	<b>146</b>
9.1. SUBSTANZEN UND LÖSUNGEN	146
9.2. LABORGERÄTE UND METHODEN	148
<b>10. QUELLEN</b>	<b>152</b>
<b>11. VERZEICHNISSE</b>	<b>167</b>
11.1. ABBILDUNGEN	167
11.2. TABELLENVERZEICHNIS	169
11.3. FORMELVERZEICHNIS	170
11.4. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	171

# 1. Einleitung

Wasser ist für alle Menschen lebenswichtig. Daher wird das Gesundheitsrisiko durch toxische Wasserinhaltsstoffe in der Bevölkerung mit Sorge wahrgenommen [1]. Angesichts der Bedeutung des wichtigsten Lebensmittels ist Trinkwasserhygiene besonders entscheidend [2]. Neue Messmethoden, Nachweisgrenzen und wissenschaftliche Erkenntnisse führen oft zu Anpassungen der Hygieneanforderungen an das Nutzwasser [3]. Neben seiner Rolle als Lebensmittel wird Wasser für die industrielle Nutzung als Energieträger, Reaktionspartner, Reinigungsmittel, Lösungsmittel, Prozessmedium, Absorbens und Adsorbens verwendet [4]. Diese Anwendungen gefährden Wasser als Bestandteil der natürlichen Umwelt. Wasser ist der einzige Rohstoff, der nicht nachgebildet, sondern im Kreislauf geführt wird.

Die Bestrebungen der EU zur Harmonisierung der gesetzlichen Anforderungen an das Trinkwasser und die Überführung der kommunalen Trinkwasserversorger in wettbewerbsorientierte Wirtschaftsunternehmen stellt die Wasserversorgungen vor neue Herausforderungen und Fragen zur hygienischen Sicherheit des Trinkwassers [1]. Die Trinkwasserverordnung von 1975, die auf dem alten nationalen Bundesseuchengesetz basierte, hat sich zu einer Verordnung entwickelt, die neben anderen Zielen den Anforderungen der EG genügt [5]. Aus der staatlichen Wasserversorgung als Einrichtung der kommunalen Selbstversorgung sind Dienstleistungsunternehmen geworden, die mit dem wirtschaftlichen Wettbewerb konfrontiert werden. Hygienische Anforderungen erscheinen unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Betrachtung in einem ganz neuen Licht.

Seit Ende der 60er Jahre sind Befürchtungen in der Bevölkerung eine Gesundheitsschädigung durch toxische Wasserinhaltsstoffe zu erleiden sehr hoch [27]. Akut toxische Stoffe im Trinkwasser spielen hierbei weniger eine Rolle als chronisch toxische Stoffe, bei denen die lebenslange Aufnahme die Gesundheit schädigen kann. Das Spektrum an Stoffen, die zu Gesundheitsgefährdungen führen können, hat kontinuierlich zugenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden für zwei bedeutende, als chronisch toxisch und persistent geltende Stoffgruppen, anhand von industrierelevanten Vertretern, Behandlungsverfahren in Abbauversuchen eingesetzt: Azofarbstoffe und perfluorierte Tenside.

Die Schlagwörter PFT (perfluorierte Tenside), PFC (perfluorinated compounds) und PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) sind 2006 spektakulär in den Medien aufgetaucht [6-9]. Eher zufällig stießen Forscher vom Hygiene-Institut der Uni Bonn im Juni 2006 auf einen der bislang größten NRW-Umweltskandale. Sie untersuchten die Konzentration von schwer abbaubaren Schadstoffen entlang des Rheins und stellten dabei auffällig erhöhte Werte von perfluorierten Tensiden an der Mündung der Ruhr fest. Das Team verfolgte die Spur flussaufwärts und fand mehrere Schadstoffquellen

am Oberlauf der Möhne (Scharfenberg). Auch das Trinkwasser und die Fische in Möhne, Ruhr und Rhein weisen gesundheitsschädlich hohe PFT-Konzentrationen auf. Mindestens 15.400 Tonnen des als „Bodenhilfsstoff“ deklarierten Sondermülls der Firma GW Umwelt gelangten auf Feld, Wald und Wiese [6-9]. Mehr als drei Jahre nach dem PFT-Skandal um giftigen Müll hat die Staatsanwaltschaft Anklage gegen sieben Personen erhoben. Durch die illegale Entsorgung belgischer Industrieabfälle waren die Flüsse Ruhr und Möhne verseucht worden [6]. Die Kontamination des Wassers ist auf die Abschwemmung der PFT von landwirtschaftlich genutzten Flächen zurückzuführen, die mit PFT-belastetem Dünger (Bioabfallstoffgemischen) behandelt wurden. Seit den Vorfällen ist die Aufmerksamkeit der Bevölkerung für perfluorierte Tenside als belastende Stoffe in Oberflächenwasser besonders gestiegen.

Perfluorierte Tenside sind eine Gruppe von anthropogen erzeugten Substanzen, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (zugleich fett- und wasserabweisend) in vielen Industriebereichen und Produkten eingesetzt werden, z.B. Feuerlöschschaum, Teflon®-Herstellung (PTFE), Galvanik, Halbleiterlithographie. Diese Verbindungen sind global verteilt, persistent und bioakkumulierbar. Toxizitätsuntersuchungen stufen diese Verbindungen im Tierversuch als lebertoxisch, tumorpromovierend, cancerogen und feminisierend ein [10, 11]. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen chemischen Stabilität sind diese Substanzen biologisch nicht abbaubar. Sie stellen kommunale Kläranlagen vor eine große Herausforderung. Durch den Einsatz von sonolytischen Verfahren, die aufgrund des hohen Energieeintrages zum Kettenabbau und zur Oxidation von PFT führen, ist der Abbau jedoch möglich [12-15].

1954 wurden von der englischen Firma ICI die Reaktivfarbstoffe eingeführt und seitdem in großen Mengen für die Textilienfärbung eingesetzt [16]. Reaktivfarbstoffe bilden eine feste kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Cellulose-Faser. Die Beobachtung, dass bestimmte Farbstoffe, die einen Dichlortriazin-Rest tragen, unter alkalischen Färbebedingungen überraschend waschechte Färbungen lieferten, wurde richtigerweise so gedeutet, dass über diesen Dichlortriazin-Rest eine kovalente Bindung zur Cellulose aufgebaut wird [17]. Die Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten der Cellulose verdrängen am Triazin einen der Chlorreste und bauen so eine stabile Bindung auf.

Als Chromophore (griech. „Farbträger“) für Reaktivfarbstoffe kommen prinzipiell alle bekannten Chromophore in Frage. 75% der bekannten Chromophore werden von der Gruppe der Azofarbstoffe gestellt, mit denen praktisch alle Nuancen von Gelb bis Schwarz abgedeckt werden können [17].

Die Hydrolyse des Reaktivfarbstoffs während der Textilienfärbung ist eine ernst zu nehmende Nebenreaktion. Da das Hydrolyseprodukt nur ungenügend auf die Faser aufzieht, muss es durch Seifungsschritte komplett abgewaschen werden und gelangt so letztlich ins Abwasser, aus dem es entfernt werden muss. Die Ökonomie und Ökologie der Reaktivfärbung hängt also stark von der sogenannten Fixierausbeute ab

[17]. Damit ist der prozentuale Anteil der im Färbebad angebotenen Farbstoffmenge gemeint, der kovalent an die Faser gebunden wird.

Reaktivfarbstoffe mit zwei Reaktivhaken (bifunktionelle Farbstoffe) sind in den letzten Jahren aus ökologischen und ökonomischen Gründen immer wichtiger geworden, da sie zu Fixierausbeuten von 90% und mehr führen [18, 19]. Einerseits sucht die Textil- und Farbstoffindustrie nach Möglichkeiten zur Verbesserung der Fixierausbeute, andererseits bedarf es innovativer, effizienter Verfahren zur Reinigung des farbigen und toxischen Abwassers [20, 21]. Hier sind spezielle Verfahren notwendig, da kommunale Kläranlagen nicht in der Lage sind, das farbige Abwasser ausreichend zu reinigen [3]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ein zweistufiges Verfahren zur Behandlung des roten Azofarbstoffs DRIMARO charakterisiert und weiterentwickelt.

Hinsichtlich dieser beiden Stoffgruppen stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten der Abwasserreinigung effektiv und sicher sind.

## 2. Zielstellung

Ziel dieser Arbeit sind Untersuchungen sowie Bewertungen zum Einsatz von Verfahren zur Behandlung von industrierelevanten, aktuell problematischen, höhermolekularen organischen, teils stark persistenten und bioakkumulierbaren Stoffen in Wasser. Im Fokus stehen organische Verbindungen, die mit etablierten Verfahren der kommunalen Abwasserreinigung nicht befriedigend zu beseitigen sind, sondern bei denen es besonderer Behandlungsverfahren bedarf.

Im Vordergrund stehen die Entwicklung von geeigneten Behandlungsverfahren und die Entwicklung von analytischen Methoden zur Beurteilung der chemischen Veränderungen während des Abbaus. Die folgenden Verfahren werden als spezielle Behandlungsmethoden getestet, die als Einzelmethode oder in Kombination mit etablierten Verfahren zum Einsatz kommen sollen:

- Biologischer Abbau (anaerob und aerob)
- Ultraschallbehandlung.

Alle Verfahren kommen ohne den Einsatz zusätzlicher, belastender Chemikalien aus. Gezeigt werden soll, dass sich diese Verfahren für die konkreten Stoffe zeichnen durch Umweltverträglichkeit, Effizienz sowie eine geeignete Raum/Zeit-Ausbeute auszeichnen. Wünschenswert ist die Mineralisierung der problematischen Chemikalien, zumindest aber eine molekulare Degradierung der Substanzen.

Bei der Verfahrensentwicklung wird sich auf zwei verschiedene Stoffgruppen konzentriert, die industrielle Relevanz haben. Zum einen werden perfluorierte Substanzen (Perfluorinated compounds = PFC), zum anderen wird ein industrierelevanter Azofarbstoff untersucht. Die Stoffe stellen beide Problemfälle in der industriellen sowie in der kommunalen Abwassertechnologie dar. Werden die Stoffe durch die Behandlung nicht mineralisiert, müssen die entstehenden Intermediate aufgeklärt und auf ihre Toxizität untersucht werden.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist die Aufklärung der Abbaumechanismen bzw. des Metabolismus durch quantitative Online-Analytik der entstehenden Produkte sowie die qualitative Strukturanalyse dieser Abbauprodukte. Zusammenfassend sind die wichtigsten Ziele die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die Optimierung der Prozessparameter sowie die Bewertung der jeweiligen Behandlungsverfahren.

Grundlage für diese Promotionsarbeit sind die seit 1998 zahlreichen Diplomarbeiten, Masterarbeiten und Dissertationen [21, 98, 292, 320, 323] in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. A. Rehorek sowie Erfahrungen der Arbeitsgruppe.

## **2.1. Entwicklung eines Abbauverfahrens für perfluorierte Tenside**

Untersucht werden soll das Abbauverhalten von aliphatischen perfluorierten Tensiden unterschiedlicher Kettenlänge und einer perfluorierten Sulfonsäure durch sonochemischen Energieeintrag.

Bei einem Reaktionsvolumen von 250mL sollen die sonochemischen Behandlungen erfolgen. Die Behandlungsart kann variiert werden, und zwar durch vier zur Verfügung stehende Frequenzen sowie durch unterschiedlichen Leistungseintrag durch die Veränderungen der Intensität der Amplitude.

Durch quantitative  $^{19}\text{F}$ -NMR Messungen sollen die Abbaukinetik der Edukte ermittelt und die Produkte identifiziert und quantifiziert werden. Zur Betrachtung der Wirtschaftlichkeit sollen Energieeintrag und Radikalausbeute bestimmt werden.

### **2.1.1. Zielsetzung für diese Untersuchungen**

1. Entwicklung eines geeigneten Monitoring-Verfahrens für die Bestimmung von perfluorierten Tensiden.
2. Entwicklung eines neuen sonochemischen Verfahrens zur Behandlung von verschiedenen perfluorierten Tensiden: Frequenz, Behandlungsdauer sowie Leistungseintrag sollen für verschiedene Substanzen optimiert werden.
3. Beurteilung der Ultraschallbehandlungen hinsichtlich einer Einschätzung des Reaktionsmechanismus als eher pyrolytischen oder überwiegend radikalischen Mechanismus.
4. Untersuchung des Einflusses des pH-Werts auf die Behandlung.
5. Ermittlung von Unterschieden des Abbaus von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren sowie der Kohlenstoffkettenlänge.

## **2.2. Entwicklung eines Abbauverfahrens für den Azofarbstoff DRIMARO**

Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung eines anaerob-aeroben Abbauverfahrens für den Azofarbstoff DRIMARO, wodurch der Eintrag farbiger und toxischer Stoffe in den Vorfluter erheblich vermindert werden soll.

Im Vordergrund für die Auslegung eines Abbauverfahrens soll die Aufklärung von Abbaumechanismen bzw. Metabolismen durch quantitative Online-Analytik der entstehenden Produkte sowie qualitativer Strukturanalyse mit Hilfe von LC-DAD-IC-ESI-MS<sup>n</sup> stehen. Durch quantitative Messungen kann die Kinetik ermittelt werden und durch qualitative Messungen können Metabolite identifiziert werden.

Die analytischen Bestimmungen sollen die Abbau-Kinetik zur Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten liefern. Ziel ist es die Prozessparameter zu optimieren. Mit Hilfe der bekannten Reaktorgeometrie können Reaktorverweilzeiten berechnet werden und zu einem Scale Up auf ähnliche Reaktortypen angewandt werden.

### **2.2.1. Zielsetzung für diese Untersuchungen**

1. Entwicklung eines geeigneten Online-Analytik-Monitoring Verfahrens: Eingesetzt werden eine getauchte Inline-Sonde, ein Pumpensystem, ein Bypass sowie die Kombination aus Ionenpaarchromatographie (HPLC), UV-Vis-Detektor, Supressor und ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektrosprayionisierung und Ionenfalle.
2. Charakterisierung des anaeroben bzw. anaeroben-aeroben Verfahrens zur Entfärbung anhand eines akut problematischen, industriellen Azofarbstoffes: Biologische Verfahren konkurrieren auf dem Gebiet der Entfärbung von Farbstoffen mit physikochemischen Verfahren. Biologische Verfahren verbrauchen weniger Energie; sie sind kostengünstiger und nachhaltiger.
3. Ermittlung der Abbau-Kinetik zur Bestimmung und Optimierung der Entfärbekapazität des Bioreaktors unter verschiedenen Betriebsbedingungen: Temperatur, pH-Wert, Redox-Potential, mechanische Belastung und Cosubstrate/Induktoren sind Parameter, die den Stoffwechsel von Biozönosen beeinflussen. Durch Variation dieser Betriebsparameter soll ein optimaler Reaktorbetrieb mit minimalen Verweilzeiten erzielt werden.
4. Spezielle, mechanistische Untersuchungen zur Öffnung der Azobindung in Abhängigkeit vom Redox-Potential: Die anaerobe Biozönose liefert Redox-Äquivalente für die reduktive Spaltung der Bindung. Untersucht wird die Öffnung der

Bindung in Abhängigkeit vom Redox-Wert sowie dem Zustand der eingesetzten Schlammart.

5. Testung einer sonochemischen Nachbehandlung der persistenten Metabolite: Die Azofarbstoffe können biologisch nicht vollständig metabolisiert und mineralisiert werden. Die Behandlung mit Ultraschall eignet sich hierfür. Frequenz, Behandlungsdauer und Leistungseintrag müssen optimiert werden.

## 3. Theorie

### 3.1. Persistente, perfluorierte Verbindungen

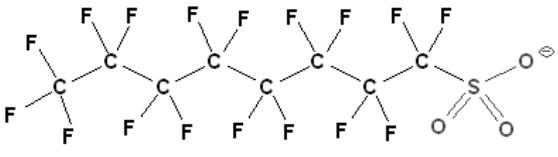
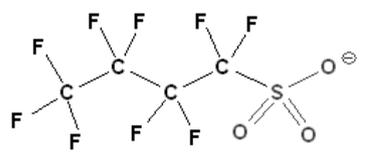
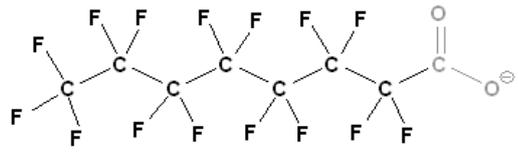
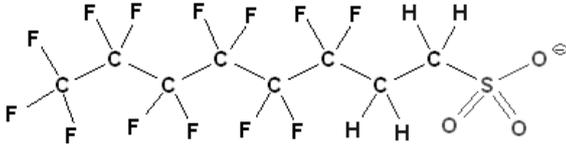
#### 3.1.1. Übersicht perfluorierter Verbindungen

Perfluorierte Verbindungen sind Substanzen mit der allgemeinen Formel  $F(CF_2)_n-R$ , bestehend aus einer hydrophoben Alkylkette unterschiedlicher Länge (typischerweise  $C_4$  bis  $C_{16}$ ) und einer hydrophilen Endgruppe. Die teilweise fluorierten Substanzen beinhalten  $-CH_2CH_2-$  zwischen dem hydrophilen Teil und der perfluorierten Kette mit der allgemeinen Formel  $(F(CF_2)_n-CH_2CH_2-X)$ . Diese Substanzen werden als Telomere bezeichnet. Telomere sind Precursor einiger in der Umwelt auffindbarer perfluorierter Verbindungen [22].

Name	Formel	Acronym	CAS Nr. <sup>a</sup>
<u>Sulfonsäuren</u>			
Perfluorbutansulfonsäure	$F(CF_2)_4SO_3^-$	PFBS	375-73-5
Perfluoroctansulfonsäure	$F(CF_2)_8SO_3^-$	PFOS	1763-23-1
<u>Carbonsäuren</u>			
Perfluorbutanat	$F(CF_2)_3CO_2^-$	PFB	375-22-4
Perfluoroctanat	$F(CF_2)_7CO_2^-$	PFOA	335-67-1
Perfluornonansäure	$F(CF_2)_8CO_2^-$	PFN	375-95-1
<u>Alkohole</u>			
Perfluorhexylethanol	$F(CF_2)_6CH_2CH_2OH$	8-2 FTOH	678-39-7
<u>Andere</u>			
1H,1H,2H,2H-Perfluor-	$F(CF_2)_6CH_2CH_2SO_3^-$	6-2 FTS	27619-97-2
Perfluorocetyl-sulfonamid	$F(CF_2)_8SO_3NH_2$	PFOSA	754-91-6

**Tab. 1: Beispiele für verschiedene perfluorierte Verbindungen [22]** <sup>a</sup>Für Säuren ist die CAS Nr. die protonierte Form

In Tab. 2 sind Strukturen von perfluorierten Verbindungen dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.

Substanz- klasse	Vertreter	Struktur
Perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS)	Perfluoroktan- sulfonsäure (PFOS)	
	Perfluorbutan- sulfonsäure (PFBS)	
Perfluorierte Carbonsäuren (PFCA)	Perfluoroktan- säure (PFOA)	
Fluortelomere	Telomersulfonat	

Tab. 2: Strukturen von speziellen perfluorierten Verbindungen

### 3.1.2. Anwendungsgebiete

Perfluorierte Verbindungen sind amphiphil und oberflächenaktiv, weshalb sie industriell breit genutzt werden. Das Spektrum verschiedener Industriebranchen spricht für sich: die Textilindustrie in Form von Scotchgard® und Goretex® als Imprägnierungsmittel für atmungsaktive Jacken [23], die Papierindustrie für schmutz-, fett- und wasserabweisende Papiere, die Haushaltsindustrie für Pfannen- und Topfbeschichtung (z.B. PTFE/ Teflon®, Reinigungsmittel, Kleber, Farben, Lacke, Polituren), für fett- und wasserabweisende Lebensmittelverpackungen (Pizza-kartons, Fastfoodverpackungen, Backpapier) [24, 25], die Feuerwehr für Feuerlösch-schäume, die Landwirtschaft zur Verbesserung der Sprüheigenschaften von Pestiziden, die Möbel-, Teppichindustrie, die Glas-, Chip-, Metallindustrie (Galvanik) sowie Luft- und Raumfahrt (vergleiche Tab. 3) [26, 27].

<b>Industriezweig</b>	<b>Verwendung</b>
Textilindustrie	Imprägnierungsmittel: atmungsaktive Jacken (z.B. Scotchgard, Goretex)
Papierindustrie	schmutz-, fett- und wasserabweisende Papiere
Möbel-, Teppichindustrie	Imprägnierung, Polituren, Reinigungsmittel
Glasindustrie	Antifoggingmittel
Chipindustrie	Antistatika
Haushaltsindustrie	Pfannen- und Topfbeschichtung (z.B. Teflon, Reinigungsmittel, Kleber, Farben, Lacke, Polituren)
Lebensmittel- Verpackungen	fett- und wasserabweisende Verpackungen, Pizzakarton, Fastfood- verpackungen
Feuerwehr	Feuerlöschschäume
Landwirtschaft	Pestizide (zur Verbesserung der Sprüheigenschaft)
Metallindustrie	Chrombäder (um Aerosolbildung im Sinne des Arbeitsschutzes zu verhindern)
Sport	Zusatz für Skiwachs, Outdoorbekleidung, Regenbekleidung
Luft- und Raumfahrt	Hydraulikflüssigkeiten

**Tab. 3: Verwendung von perfluorierten Verbindungen [27]**

### **3.1.3. Richtlinien für PFOS [28, 29]**

Mit der Richtlinie 2006/122/EG erfolgte eine Änderung der Richtlinie 76/769/EWG. Damit wird ab dem 27.06.2008 das Inverkehrbringen und Verwenden von PFOS und PFOS-haltigen Zubereitungen und Erzeugnissen weitestgehend verboten.

Folgende Regeln sind in Kraft getreten:

1. PFOS darf nicht als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen in einer Konzentration von 0,005 Massenprozent oder mehr in Verkehr gebracht oder verwendet werden.

2. PFOS darf nicht in Halbfertigerzeugnissen oder Erzeugnissen oder Bestandteilen davon in Verkehr gebracht werden, wenn die Massenkonzentration 0,1% oder mehr beträgt, berechnet im Verhältnis zur Masse der strukturell oder mikrostrukturell verschiedenartigen Bestandteile, die PFOS enthalten, oder bei Textilien oder anderen beschichteten Werkstoffen mit einem PFOS-Anteil von  $1\mu\text{g}/\text{m}^2$  oder mehr des beschichteten Materials.

3. Abweichend hiervon gelten die Nummern 1 und 2 nicht für folgende Produkte und die für deren Erzeugung erforderlichen Stoffe und Zubereitungen:

- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse,
- Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten,
- Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme, bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt durch vollständigen Einsatz der einschlägigen besten verfügbaren Technologien, die im Rahmen der Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung entwickelt worden sind, auf ein Mindestmaß reduziert wird,
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt.

Das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW schreibt, dass PFT „hauptsächlich durch gewerbliche Abwassereinleitungen in die Gewässer gelangen [30].“ Das hatte zur Folge, dass das Umweltministerium am 7. August 2007 mit den entsprechenden Industrieverbänden eine freiwillige Vereinbarung getroffen hat mit dem Ziel der Reduzierung des Eintrags von PFT ins Abwasser. Unterzeichnet wurde diese vom Zentralverband Oberflächen-technik e.V., vom Verband Deutscher Papierfabriken, vom Verband der Chemischen Industrie – VCI (Landesverband Nordrhein-Westfalen), vom Verband der Norddeutschen Textil- und Bekleidungsindustrie, vom Verband TEGEWA e.V., vom Chemieverband Imaging und Photo e.V., vom Gesamtverband Textil und Mode sowie vom Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau. Man einigte sich über folgende Agenda [30]:

- Verwendung anderer PFT-freier Einsatzstoffe,
- Umstellung auf digitale Medien im Bereich des Einsatzes von Röntgenfilmen,
- Schließung von Wasserkreisläufen in der Produktion,
- Abtrennung und getrennte Entsorgung der mit PFT belasteten Abwasserteilströme,
- Behandlung des Abwassers mit Aktivkohle.

In der Galvanikindustrie, die ca. 80 Prozent der PFOS-haltigen Abwassereinleitungen verursacht, sind die Umstellungsprozesse sehr viel aufwändiger [30]. Die Veredler von Oberflächen schreiben, sie „sind sich ihrer Verantwortung bewusst und haben Antworten zur Minimierung des Eintrags in die Umwelt gefunden.“ Als Ersatzstoff

wird das sogenannte H<sub>4</sub>PFOS (C<sub>8</sub>F<sub>13</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) vorgeschlagen [31]. H<sub>4</sub>PFOS ist polyfluoriert und nicht perfluoriert, ebenfalls schwer abbaubar, mobil im Grundwasser und es ist im Vergleich zu PFOS eine höhere Einsatzmenge erforderlich. Über die toxischen bzw. ökotoxischen Eigenschaften und das sonstige Umweltverhalten dieser Produkte ist bisher wenig bekannt [29]. Ob es sich um einen echten Ersatz mit weniger toxischen Wirkungen handelt oder ob es nur eine vom Gesetz nicht abgedeckte Nische ist, ist fraglich. Die Suche nach geeigneten Alternativen ist somit noch nicht abgeschlossen.

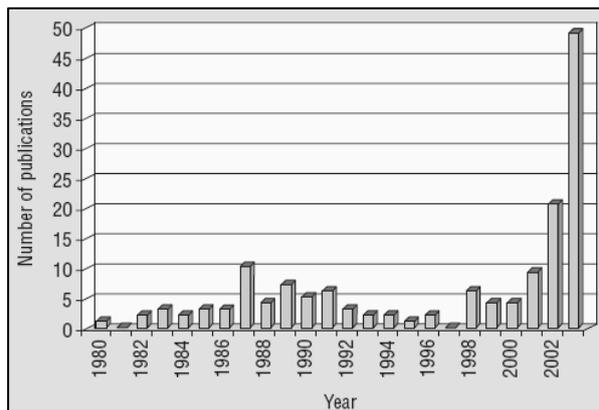
### **3.1.4. Gesundheitsgefährdung durch perfluorierte Verbindungen**

Perfluorierte Verbindungen haben eine Gemeinsamkeit: Einen anthropogenen Ursprung. Dennoch kommen sie mittlerweile ubiquitär vor. Aufgrund ihrer Bioakkumulierbarkeit wurden sie in Polarbären, Robben sowie in vielen Nahrungsmitteln nachgewiesen [14, 32, 33].

Perfluorierte Verbindungen sind im Tierversuch als lebertoxisch und tumorpromovierend eingestuft. Sie sind cancerogen, im Fischversuch feminisierend, Fertilitäts- und Reproduktionstoxisch. Viele Vertreter dieser Substanzgruppe (z.B. PFOS, PFOA) weisen eine sehr hohe Verweilzeit (Halbwertszeit 8-9 Jahre) im menschlichen Körper auf. Ein Zusammenhang zwischen der Exposition von PFOS und Blasenkrebs sowie zwischen der Exposition von PFOA und Prostatakrebs konnte bei Arbeitern nachgewiesen werden [10].

PFOS und PFOA zirkulieren im Körper, indem sie an Serumproteine binden und in der Leber akkumulieren [34]. Es wird vermutet, dass diese Verbindungen vom Körper als Gallensäuren erkannt und über den enterohepatischen Kreislauf recycelt werden [35]. Ein möglicher Mechanismus, welcher mit der Karzinogenese in Verbindung gebracht wird [11], ist die Inhibierung der interzellulären Kommunikation über sogenannte gap junctions, die durch verschiedene perfluorierte Verbindungen erfolgt [35-37].

Perfluorierte Verbindungen haben in den letzten Jahren eine große Bedeutung bekommen, was sich auch an der Anzahl der Publikationen in der wissenschaftlichen Literatur widerspiegelt:



**Abb. 1:** Anzahl der „peer-reviewed“ Literatur über toxikologische Effekte und Konzentrationen in der Umwelt von poly- und perfluorierten Substanzen, basierend auf die „keywords“ in C+plus und MEDLINE für „C8, C10, PFOS, PFOA, perfluorinated, and perfluoroalkyl“ [39]

### 3.1.5. Anreicherung in der Umwelt

Perfluorierte Verbindungen sind besonders persistent und chemisch sehr stabil. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors handelt es sich bei der C-F-Bindung um eine der stärksten in der organischen Chemie (>450 kJ/mol, Reduktionspotential: -3,6V [40]). Des Weiteren schützen drei Paar ungebundene Elektronen an jedem Fluor-Atom die Molekülstruktur vor Reaktionen. Das zusammen bedeutet, dass ein enorm hoher Energieeintrag notwendig ist, um perfluorierte Verbindungen abzubauen. Momentan gelten PFOA und PFOS nach dem Stand der Literatur als biologisch nicht abbaubar [21, 41].

Die kritischsten Stoffeigenschaften industrieller perfluorierte Verbindungen sind: Sie haben eine sehr starke Säurefunktion, sie sind starke Tenside, haben eine unpolare perfluorierte Gruppe und eine polare Sulphonsäuregruppe. Ihre Aufnahme über die Nahrung und das Trinkwasser ist nachgewiesen [42, 43].

Der Nachweis ist in vielen Gewässern erfolgt [9, 44-46], seit 2002 wurde ein Produktionsstop einiger PFC-Vertreter (PFOS, PFOA) aller Chemieunternehmen in Deutschland durchgesetzt. 2009 wurde PFOS in den Anhang B der Stockholmer Konvention aufgenommen und zählt somit zum „Dirty Dozen“. Deutschland setzt sich dafür ein, dass PFOS in das POPs-Übereinkommen (POP = persistent organic pollutants) aufgenommen wird.

Das mengenmäßig stärkste Haupteinsatzgebiet von perfluorierten Verbindungen ist Feuerlöschmittel. 2005 wurden laut einer OECD-Schätzung 122t/a PFOS verbraucht (vergleiche Tab. 4).

Einsatzgebiet	Verbrauch (t/a)
Feuerlöschmittel	122
Verchromung	10
Photographie	1
Luftfahrt	0,73
Halbleiterindustrie	0,5

**Tab. 4: Geschätzter PFOS-Verbrauch in der EU pro Jahr (OECD 2005)**

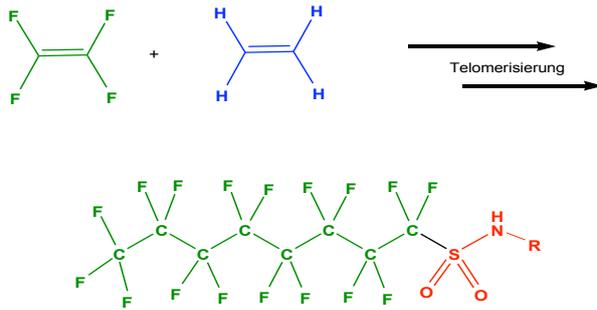
Aufgrund des Produktionsstops und der eingeschränkten Einsetzbarkeit wurden Stoffe zum Substituieren von PFOS entwickelt [29, 31]. Diese besitzen entweder eine kürzere C-Kette als Grundgerüst, oder aber weniger Fluor (z.B. Fluortelomeralkohole, H<sub>4</sub>PFOS). Perfluorierte Telomeralkohole (FTOH) werden als Precursoren bei der Herstellung fluorierte Polymere für ähnliche Anwendungen wie auf PFOS-basierende Sulfonamidoethanole (FOSE) eingesetzt, indem der perfluorierte Alkylrest über die Ethanolfunktion mit einem Polymerrückgrat verknüpft wird. Die weltweite Produktion von FTOH wird für die Jahre 2000–2002 auf 5000 Tonnen geschätzt [47]. Perfluortenside werden in Deutschland u.a. von der Firmen Clariant, Dyneon und ABCR verwendet bzw. vertrieben [38].

### 3.1.6. Herstellungsverfahren von PFT

Zur Herstellung perfluorierter Tenside werden in der industriellen Synthetisierung meist die Verfahren der elektrochemischen Fluorierung nach Simons oder der Fluortelomerisierung angewandt [48]. Jährlich werden mehrere tausend Tonnen PFT hergestellt, das Land mit der größten Produktionsmenge sind die USA.

#### **Fluortelomerisierung** [48]

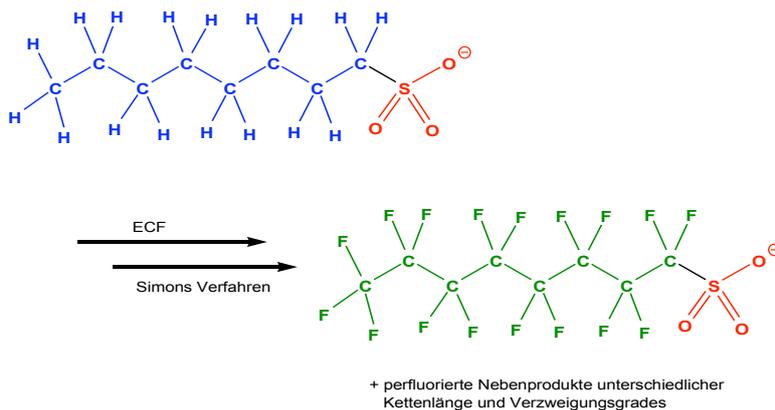
Im Herstellungsprozess von perfluorierten Tensiden wie Fluortelomeralkoholen, der Fluortelomerisierung, besteht ein Prozessschritt aus einer Telomerisation. Dabei werden n Moleküle Tetrafluorethylen mit Pentafluorethyliodid umgesetzt. Weitere Derivatisierung sind aber auch möglich, wie z.B. Fluortelomeralkohole, -sulfonate und -carboxylate.



**Abb. 2: Fluortelomerisierung**

### Elektrochemische Fluorierung [38, 48]

Die elektrochemische Fluorierung nach Simons ist neben der Fluortelomerisierung das zweite Verfahren zur Herstellung perfluorierter Tenside. Durch eine angelegte Spannung (4,5-7,0V) wird erreicht, dass alle Wasserstoffatome der n-Octansäure bzw. des Octansulphonylfluorids mit wasserfreier Flusssäure im Überschuss, durch Fluoratome ersetzt werden. Die Reaktion läuft auf folgende Weise ab:



**Abb. 3: Elektrochemische Fluorierung**

Die entstandenen Verbindungen Perfluorooctylcarbonylfluorid und Perfluorooctylsulfonylfluorid sind wichtige Synthesebausteine, die nach Standardverfahren zu perfluorierten Tensiden derivatisiert werden. Die jeweilige Hydrolyse führt zur Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure. Trotz geringer Ausbeuten (30-45%) und eines großen Anteils an verzweigten Nebenprodukten ist die elektrochemische Fluorierung die am meisten genutzte Variante, da sie sehr kostengünstig ist [38].

### 3.1.7. Übersicht der abbauenden Behandlungsmethoden

Die Stoffgruppe der perfluorierten Tenside ist aufgrund ihrer außergewöhnlichen chemischen Stabilität nur sehr schwer chemisch abbaubar. Versuche zum mikrobiellen Abbau zeigten keine Reduktion der PFOS Konzentration [48]. Der Einsatz von Fenton Reagenzien erzielte keinen Abbau [33]. Durch den Einsatz sono- und photolytischer Verfahren ist ein Abbau möglich (siehe Tab. 5). Der hohe Energieeintrag dieser Verfahren soll zum Kettenabbau und zur Oxidation von PFT führen. Tab. 5 gibt eine Übersicht über durchgeführte Versuche zum Abbau von PFT [48, 50].

Methoden, Bedingungen	Stoff	Konzentration	Abbau [%]	Autor
Sonochemisch 354 kHz, 250 W/L 500 kHz, 188 W/L	PFOS/ PFOA	0,1 mM	85/95 [120 min]	[12]
Sonochemisch 200 kHz, 3 kW/L	PFOS/ PFOA	10- 100 5-50µM	60/85 [60 min]	[14]
Fenton-Reaktion	PFOS/ PFOA	0,02 mM	0	[14]
Sonochemisch	PFOS/ PFOA		100% Mineralisierung	[12, 13, 15]
Reduktive Defluorierung	PFOS	0,3 mM	80 [7 d]	[51]
Photolyse	PFOS	27 µM	88 [10 d]	[52]
Photolyse	PFOS	1,35mM, 50mM		[53-58]
Photolyse alkalisches Isopropanol	PFOS		Teilweise	[56]
Photolyse, aktiviertes Peroxdisulfat	PFOA	1,35mM, 2,5mM	100	[59-61]
Photolyse 254nm, mit Kat. TiO <sub>2</sub>			64-99, 5-38% Mineralisierung	[62, 63]
UV-Photolyse Iod	PFOS, PFOA	20µM, 200nM	Teilweise, 70	[64, 65]

Photokatalyse	PFOA	50µM, 1mM		[66-70]
Mikrobieller Abbau in einer Aerob Stufe	PFOS/ PFOA	n.v.	0	[71]
AOP (Ozon + UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	PFOS	-	0	[72]
Elektrochemisch (Bor/ Diamantelektrode) 20mA/cm <sup>2</sup>	PFOS	-	Teilweise	[73, 74]
Reduktion mit B12, Ti(III)-citrat	PFOS	-	Teilweise	[51]
Oxidation Peroxydisulfat	PFOA	-	ja	[75, 76]
Thermisch/ Eisen Kat.	PFOA	-	70-80	[75, 76]
Elementares Eisen, superkritische Bedingungen	PFOS	-	teilweise	[77]
Mikrowelle, aktiviertes Peroxydisulfat	PFOA	-	100, Mineralisierung > 90%	[78]
Meerrettich-Peroxidase		-	ja	[79]
Iodit, Huminsäure, EDTA, Photolyse (λ = 254, 302, 365nm)	PFOA, PFOS	2µM	10/ 50	[80]
Photokatalytisch, Indium Oxide	PFOA	100µM	90	[81]

**Tab. 5: Übersicht über den Abbau von PFOS [48, 50]**

Das Ziel der Entsorgung von perfluorierten Verbindungen kann nur ein Abbau mit vollständiger Mineralisierung sein. Eine Möglichkeit zum Abbau fluorierter organischer Verbindungen ist die Hochtemperaturverbrennung [82, 83]. Zur Verbrennung perfluorierter Verbindungen werden Temperaturen von mehr als 1000K benötigt [84]. Verbrennung ist damit nicht zur Behandlung von verdünnten wässrigen Lösungen geeignet.

Durch oxidative Behandlung wässriger Proben mit AOP-Methoden (Advanced Oxidation Processes) wie Ozon, Ozon/UV, Ozon/Wasserstoffperoxid oder

Wasserstoffperoxid/Eisen(II) (Fenton's Reagenz) konnte kein Abbau von PFOS beobachtet werden [85].

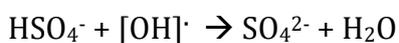
Die vielversprechendsten Methoden werden mit Energieeintrag durch Ultraschall oder Licht, teils unter Zusatz von Chemikalien, erreicht. Mit der Aquasonolyse gelingt eine vollständige Mineralisierung von PFOS [15], bei der Photolyse konnten PFC-Abnahmen gemessen werden, jedoch fand keine vollständige Mineralisierung statt [51, 56, 64, 87].

Des Weiteren ist der Abbau von Perfluoralkylcarbonsäuren mit hohen Effizienzen durch Oxidation mit Peroxodisulfat möglich, bei dem sich Sulfatradikalanionen bilden. Die Zersetzung des Peroxodisulfats zur Bildung von Sulfatradikalen, der reaktiven Spezies in dieser Reaktion, kann auf mehreren Wegen erfolgen [48]. So konnte durch thermische Zersetzung bzw. durch elementares Eisen als Katalysator Abbauraten von 70-80% PFOA erzielt werden [59, 76, 78]. Die photochemische [59] oder mikrowelleninduzierte [78] Aktivierung von Peroxodisulfat kann hingegen zu einem vollständigen Abbau von PFOA führen [48]. In allen Abbauversuchen mit Peroxodisulfat konnten kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren bzw. Hinweise auf deren Entstehung gefunden werden. Eine Mineralisierung von > 90% ist jedoch möglich [78]. Die Photolyse von PFOA mit TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator bei 254nm erreicht einen Abbau von 64-99%, wobei nur 5-38% mineralisiert werden [86, 87]. Der enzymatische Abbau von PFOA mit Meerrettich-Peroxidase ist möglich, führt aber ebenfalls zur Bildung weiterer fluorierte organischer Verbindungen [79, 48].

Die Reaktion bis zur Mineralisierung von perfluorierten Verbindungen könnte mit Hydroxylradikalen ablaufen, die z.B. durch anodische Oxidation von Wasser gebildet werden können [88, 89].



Das Reduktionspotential des Hydroxylradikals ist mit ca. 2,8 Volt [88, 90] höher als das des Sulfatradikals. Somit können die meisten organischen Verbindungen durch Hydroxylradikale oxidiert werden [90, 91]. Zudem können zugegebene Hydrogensulfate der Schwefelsäure von Hydroxylradikalen durch Elektronenübertrag zu Sulfatradikalen umgesetzt werden [92].



Eine Anwendung der Elektrolyse zur Mineralisierung der perfluorierten Verbindungen erscheint unter den beschriebenen Bedingungen durch die langsame Reaktion und den hohen Energiebedarf als nicht praktikabel. Hydroxylradikale lassen sich bei Abwesenheit von Sauerstoff durch sonochemische Einwirkung mit relativ geringem Energieaufwand erzeugen [93-95] und können für die PFC-Behandlung genutzt werden.

## 3.2. Ultraschall

Der Frequenzbereich des Ultraschalls schließt oberhalb des Hörbereichs des Menschen an. Er beginnt bei 20kHz und geht bei etwa 10MHz in den Frequenzbereich des Hyperschalls über [96]. Das Ultraschallspektrum wird, den Eigenschaften und Anwendungen entsprechend, noch einmal unterteilt. Ultraschall im Frequenzbereich von 20kHz bis 100kHz heißt Leistungsschall (power ultrasound) und findet meist physikalisch-technische Anwendung. Im Frequenzbereich 100kHz bis 1MHz spricht man von Hochfrequenzschall (high frequency sound). Dieser wird bevorzugt in der Sonochemie eingesetzt. Diagnostischer Ultraschall (diagnostic ultrasound) ist Schall im Frequenzbereich von 1MHz bis 10MHz. Wichtige Anwendungen findet dieser seit vielen Jahren in der medizinischen Diagnostik, aber auch allgemein in analytischen Verfahren [97, 98].

### 3.2.1. Erzeugung von Ultraschall

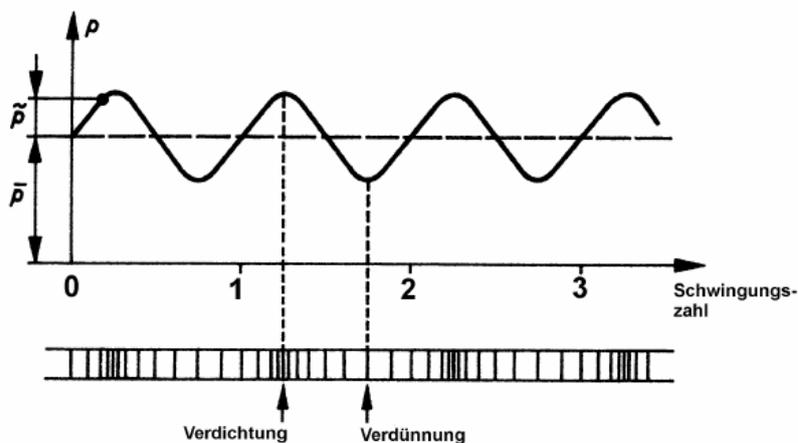
Der Frequenzbereich des Ultraschalls wurde erst vor etwa 100 Jahren entdeckt [97]. Francis Galton entwickelte 1883 eine kurze Lippenpfeife als erstes Gerät zur technischen Ultraschallerzeugung. Vom Jahre 1888 an, nach der Entdeckung des piezoelektrischen Effekts durch Pierre Curie, wurde der Ultraschall weiter wissenschaftlich untersucht und leistungsfähige Ultraschallgeneratoren wurden entwickelt. Elektrizität ist die Energiequelle bei allen modernen Verfahren zur Erzeugung von Ultraschall [97].

Dabei wird prinzipiell ein Wandler - Transducer genannt - durch elektrischen Wechselstrom oder ein elektromagnetisches Wechselfeld zu hochfrequenten Schwingungen angeregt. Diese Schwingungen werden entweder direkt oder über einen angekoppelten Massekörper an ein meist flüssiges Medium abgestrahlt und in diesem als Ultraschall weitergeleitet [99]. Piezoelektrische Wandler Systeme finden am häufigsten Anwendung in der Ultraschalltechnik. Zwar sind diese mechanisch relativ instabil, haben aber einen guten Wirkungsgrad. Bei bestimmten kristallinen Stoffen, wie zum Beispiel Quarz und Bariumtitanat, treten bei Verformung durch Druck, Zug oder Torsion elektrische Ladungen an deren Oberfläche auf. Dieses Phänomen wird als piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Dieser Effekt ist reziprok. Legt man an einen piezoelektrischen Festkörper eine Spannung an, so kann es zu einer Dimensionsveränderung dieses Körpers kommen. Man spricht hier vom inversen piezoelektrischen Effekt oder von Elektrostriktion. Wird eine Wechselspannung angelegt, so kann man einen invers piezoelektrischen Festkörper zu einer elektrostriktiven Schwingung anregen [100]. Es wurden spezielle Piezokeramiken entwickelt, die definierte elektrostriktive Dickenänderungen aufweisen und bei Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Wechselstroms zur Ultraschallgeneration geeignet sind.

Ganz ähnlich arbeiten magnetostruktive Wandler. Diesen liegen Stoffe zugrunde, die ihre magnetischen Eigenschaften bei Längenänderung wandeln. Magnetostruktive Wandler haben gegenüber den piezoelektrischen Wandlern den Vorteil, dass sie mechanisch stabiler sind. Nachteilig ist der relativ schlechte Wirkungsgrad [97, 98, 101].

### 3.2.2. Akustische Kavitation

Ultraschall breitet sich in flüssigen Medien als longitudinale Kompressionswelle aus [97]. Kompressions- und Expansionsphase wechseln in jedem Volumenelement der Flüssigkeit im Takt der Frequenz einander ab (vergleiche Abb. 4).



**Abb. 4: Druck- und Dichteverlauf bei einer Schallwelle [97]**

In der Expansionsphase bildet sich ein relativer Unterdruck. Wenn dabei der Druck in einem Volumenelement unter die Oberflächenspannung der beschallten Flüssigkeit fällt, reißt diese unter Bildung einer Kavitationsblase auf. Dieser Vorgang wird als Nukleation bezeichnet [102]. Das Aufreißen geschieht dabei bevorzugt an mechanisch schwachen Stellen, so an Phasengrenzen (z. B. Flüssigkeit - Gefäßwand) oder an festen Verunreinigungen (z. B. Staubkörnern).

Die Kavitationsblase ist im Idealfall ein evakuierter Hohlraum, der mit Gas oder Dampf gefüllt ist. Man spricht von Gasblasen- bzw. Dampfblasenkavitation. Zunächst wächst die Kavitationsblase im Laufe einiger Schwingungszyklen. Das Blasenwachstum findet dabei in den Unterdruckphasen des Schallfeldes statt. Das weitere Schicksal der Blase ist different. Es ist in der Folge möglich, dass die Blase über viele Schwingungszyklen stabil um einen resonanten Volumenradius schwingt und durch gerichtete Diffusion nur gering weiter wächst. Dieses Phänomen wird als stabile Kavitation bezeichnet. Bei einer Ultraschallfrequenz von 20kHz liegt der Resonanzradius einer Kavitationsblase bei  $300\mu\text{m}$  [102]. Die Mehrzahl der Kavitationsblasen wachsen, nachdem sie die Resonanzgröße erreicht haben, also in Resonanz mit der Schallwelle geraten, in der Unterdruckphase rapide an. Dabei

nimmt jede Blase viel Energie aus dem Schallfeld auf. Bei der nächsten Kompressionswelle kommt es zu einem plötzlichen Kollaps der Blase. Die Kavitationsblase implodiert im Nanosekundenbereich und gibt dabei die gesamte beim Wachstum aufgenommene Energie wieder ab (vergleiche Abb. 5). Die während des Kollapses einer Kavitationsblase entstehenden Reaktionszonen werden für den Abbau persistenter Stoffe genutzt [98].

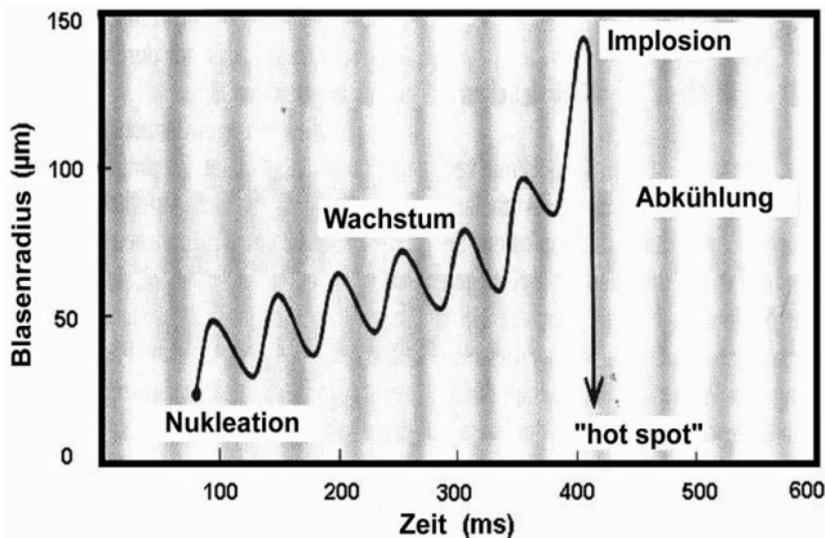
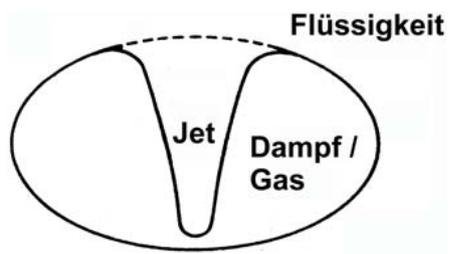


Abb. 5: Blasenwachstum und -implosion nach der Hot-Spot Theorie [98]

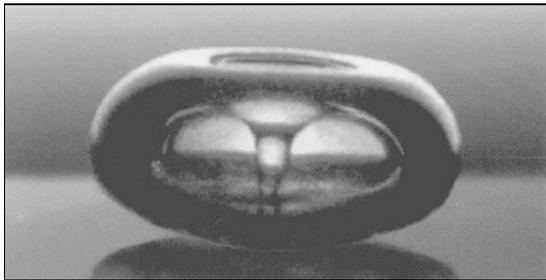
Der gesamte Kavitationsvorgang ist energetisch betrachtet eine Transformation. Die transiente Kavitationsblase wirkt quasi als Energietrafo. Die Energieabgabe geschieht in Form von enormer adiabatischer Erwärmung durch die sehr schnelle Kompression des Gases oder Dampfes in der Blase. Die erste mathematische Beschreibung des Phänomens der Kavitation gelang im Jahre 1917 Lord Rayleigh. Er postulierte schon vor dem experimentellen Nachweis Temperaturen von 1000 Kelvin und Drücke von 500 bar [103]. Im Mikroareal um den Ort der Implosion wurden Temperaturen bis 5000°C nachgewiesen [104-111].

Außerdem beobachtet man bei der Gasblasenkavitation Rückstoßphänomene. Dabei hält das Gas in der Blase den absoluten Kollaps bis zum Radius null auf, und es kommt zum Rückstoß der Blasenfront nach außen. Diese erzeugt Schockwellen mit Drücken bis zu 500 bar [104-111].

Die Geometrie des Kollapses hängt von der Blasenumgebung ab. Blasen in sauberen, homogenen Medien bewegen sich punktsymmetrisch und implodieren kugelsymmetrisch. Kollabiert eine Kavitationsblase jedoch an einer Phasengrenze, so kommt es zu einer Deformation der Blase und dem Phänomen des Microjet (vergleiche Abb. 6, Abb. 7). Dabei deformiert die umgebende Flüssigkeit die Blase zunächst linsenförmig und deltet sie an einer Seite weiter ein. Es kommt zum Microjet, d.h. ein Flüssigkeitsstrahl schießt mit einer Geschwindigkeit von etwa 400km/h in das Lumen der Blase und trifft auf die gegenüberliegende Blaseninnenwand [104-106, 108-113].



**Abb. 6: Unsymmetrisch kollabierende Kavitationsblase mit Ausbildung eines Microjet) [97]**



**Abb. 7: Hochgeschwindigkeits-Blitzlicht-Mikroaufnahme der Implosion einer Kavitationsblase [114]**

### 3.3. Charakterisierung der Aquasonolyse

#### 3.3.1. Physikalische Effekte

Die Aquasonolyse als ultraschallinduzierte chemische Reaktion von Wasser beruht auf dem physikalischen Prinzip der Kavitation und beruht auf der Entstehung von Kavitationsblasen als Modelvorstellung.

Bei der Aquasonolyse werden durch hochfrequente Ultraschallbehandlung mikroskopische Gasblasen erzeugt, die beim Kollabieren kinetische Schockwellen und hohe Temperaturen von mehreren tausend Kelvin erzeugen [115, 116]. An der Grenzfläche zwischen Gasblase und umgebender Lösung sind die Temperaturen hoch genug, um Radikale zu erzeugen. Tenside reichern sich an dieser Grenzfläche an und können durch Radikale oder direkte Pyrolyse zersetzt werden [15, 77, 117]. Die Zusammensetzung der behandelten Lösung hat einen starken Einfluss auf die Effizienz des Abbaus [118].

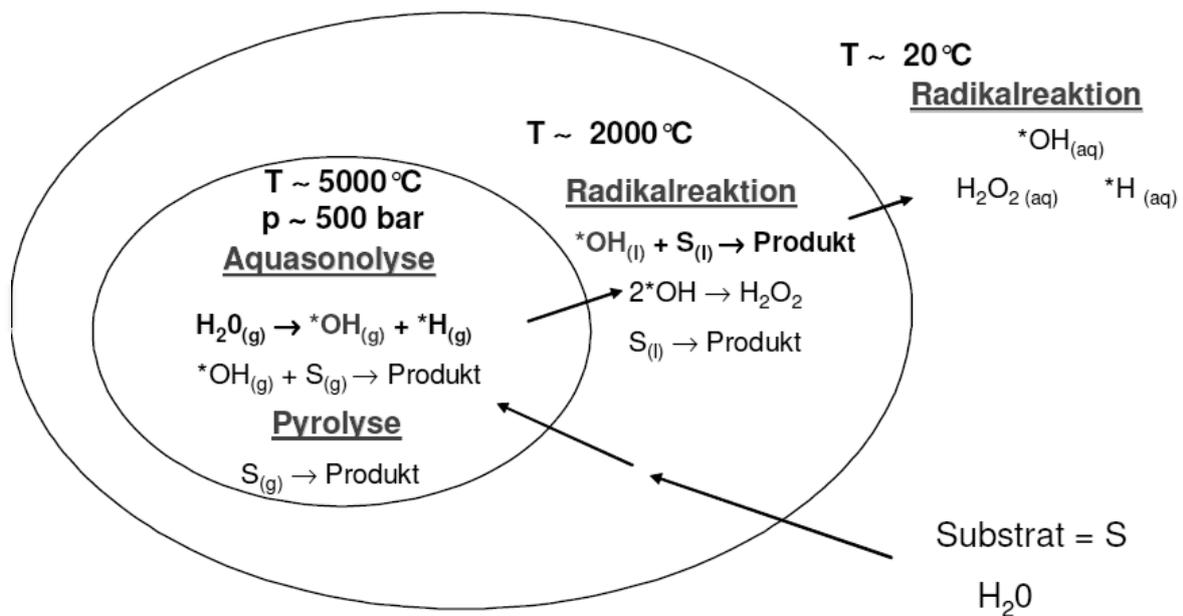


Abb. 8: Sonochemische Effekte der Kavitation [98]

Reaktionszentrum	Chemische Effekte
sehr heiße Gasphase im Blaseninneren	<u>Radikaleffekte</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hochtemperaturpyrolyse leichtflüchtiger Substanzen oder des Flüssigkeitsdampfes</li> <li>• Sonolyse von Molekülen unter Radikalbildung</li> <li>• Radikalreaktionen</li> </ul>
Flüssigkeitsschale um die Blase	<u>Radikaleffekte</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Druck- und Temperaturgradient, Diffusion von Radikalen in die Flüssigkeitsschale</li> <li>• Radikalreaktionen mit wenig flüchtigen Substanzen</li> <li>• radikalischer Abbau von Makromolekülen</li> </ul>
Umgebende Flüssigkeit	<u>Radikalreaktionen</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Auslösen von Radikalketten</li> <li>• Reaktion von gelösten Reaktanten mit im Blaseninneren gebildeten Molekülen</li> </ul> <u>Mechanische Effekte</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Intensive Vermischung von Reaktanten (micromixing)</li> <li>• Bildung von Emulsionen nicht mischbarer Flüssigkeiten</li> <li>• Erosion und Reinigung von Feststoffoberflächen</li> <li>• Entfernen von abgelagerten Produktschichten</li> <li>• Oberflächenvergrößerung, Verringerung der Partikelgröße</li> <li>• mechanischer Abbau von Makromolekülen</li> <li>• Verringerung von Diffusionsschichten</li> <li>• beschleunigter Wärme- und Partikeltransport</li> <li>• Störung der Solvatationsschicht von gelösten Molekülen</li> </ul>

**Tab. 6: Chemische Reaktionszentren einer kollabierenden Kavitationsblase [119]**

Nach Abb. 8 und Tab. 6 können drei Reaktionszonen definiert werden. Das Innere der Kavitationsblase wird als Hochtemperaturmikroreaktor mit enormer Energiefreisetzung und der damit verbundenen Initiierung von Pyrolysereaktion interpretiert. Leichtflüchtige Verbindungen, die auf Grund ihres hohen Dampfdruckes während der Oszillation über Diffusion in die Kavitationsblase gelangt sind, werden hier thermisch zersetzt oder bei Anwesenheit von Sauerstoff durch Oxidationsreaktionen umgesetzt.

Hier findet die homolytische Spaltung von Wasser mit der Bildung von Hydroxylradikalen statt, die in die Flüssigkeitsgrenzschicht um die Kavitationsblase gelangen können. Hydrophile und schwerflüchtige Verbindungen, die nicht in die Kavitationsblase diffundieren, werden oxidativ abgebaut. Die in der zweiten Reaktionszone vorherrschenden überkritischen Reaktionsbedingungen tragen außerdem zum Abbau gelöster Substanzen bei. Die dritte Reaktionszone, die

Umgebungsphase der Kavitationsblase, ist durch die Ausbildung hydrodynamischer Scherkräfte zum Abbau höhermolekularer Stoffe charakterisiert. Oxidative Prozesse können auch hier stattfinden, sind aber hauptsächlich in der Flüssigkeitsgrenzschicht lokalisiert. Neben der Pyrolyse und der Bildung von Hydroxylradikalen zeichnet sich die Aquasonolyse zusätzlich durch Reduzierung von Filmdicken an Phasengrenzen und damit der Förderung des Stofftransportes aus. Als Einflussparameter der Sonolyse werden gerätespezifische und stoffspezifische Prozessparameter unterschieden. Eine Übersicht gibt Tab. 7 [120].

<b>Parameter</b>	<b>Beeinflusste physikalische Größe</b>	<b>Auswirkung</b>
Frequenz	Kollapsperiode	Resonanzblasengröße
Intensität	Größe der Reaktionszone	Kavitation pro Volumen
Dauer-, Impulsschall	Ausnutzung von Nachreaktionszeiten	Primäre und sekundäre Sonochemie, Energiebedarf
Temperatur	Dampfdruck des Wassers, thermische Aktivierung	Kollapsintensität, erhöhte sekundäre Reaktionsgeschwindigkeit
Statischer Druck	Totaler Gesamtdruck, Gaslöslichkeit	Kollapsintensität, Blasenanzahl
Gelöstes Gas	Polytropes Verhältnis, Thermische Leitfähigkeit, Chemische Reaktivität, Gaslöslichkeit	Kollapsintensität, primäre und sekundäre Sonochemie, Blasenanzahl
Gelöste Stoffe	Dampfdruck, Oberflächenspannung, chemische Reaktivität	Kollapsintensität, transiente Kavitationsbarriere, primäre und sekundäre Sonochemie,
suspendierte Feststoffe	Kavitation, Ultraschallfeld	Kavitation pro Volumen, Geometrie des Ultraschallfeldes
Reaktorgeometrie, Diffusor, Reflektor	Ultraschallfeld	Verteilung der Kollapsintensität im Reaktor

**Tab. 7: Einflussparameter der Kavitation und Aquasonolyse [120]**

### 3.3.2. Chemische Effekte

Bei der durch Ultraschall induzierten Kavitation in Wasser können freie Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikale nachgewiesen werden, die aus der Homolyse des Wassers stammen [121]:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$

Diese Radikale werden als Primärspezies bei den hohen Temperaturen im Lumen der kollabierenden Kavitationsblase homolytisch aus Wasserdampf erzeugt. An der Phasengrenzfläche der kollabierenden Blase wurde eine sehr hohe Konzentration an OH-Radikalen ( $10^{-3}\text{M}$ ) nachgewiesen. OH-Radikale und auch H-Radikale diffundieren in eine mehrere hundert Molekülschichten dicke Interphase und akkumulieren dort. Die Interphase ist durch steile lokale Temperatur- und Druckgradienten charakterisiert. Vor allem ist aber der extreme Polaritätsunterschied innerhalb der Interphase von Bedeutung. Dieser kommt dadurch zustande, dass durch den hohen Druck und die hohe Temperatur der kollabierenden Blase das Wasser an der Phasengrenzfläche, das ist die Interphase, für einige Mikrosekunden in den überkritischen Zustand übergeht. In diesem Zustand ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers vermindert. Allgemein diffundieren gelöste Moleküle leicht durch überkritisches Wasser, besonders aber lösen sich hydrophobe Moleküle.

Insgesamt existiert ein Polaritätsgradient zwischen dem polaren Außenmedium Wasser und dem unpolaren Gaslumen der Blase. Für Reaktionen mit den sonolytisch erzeugten OH- und H-Radikalen sind demnach unpolare, das heißt hydrophobe Moleküle prädestiniert. Diese wandern aus dem wässrigen Medium in die Interphase der kollabierenden Kavitationsblase ein und reagieren dort entweder mit den Primärradikalen oder mit deren Rekombinationsprodukten. Die wichtigsten Aquasonolysereaktionen im Innern einer Kavitationsblase sind [121]:



Aktivierung durch Ultraschall ist dann synthetisch interessant, wenn eine Startreaktion für eine Radikalkette ausgelöst wird bzw. nur eine geringe Radikalzahl im Verhältnis zum Molekül nötig ist (z.B. radikalischer Kettenbruch bei Makromolekülen). Sekundäre Radikalreaktionen sind nicht oder nur wenig beeinflusst [119].

### 3.4. Analytik perfluorierter Verbindungen

Im Auftrag des DIN beschäftigt sich in Deutschland der Arbeitskreis NA 119-01-03-02-19 AK „PFC in Wasser“ mit der Erarbeitung einer Norm für die Analytik der PFT. Nachfolgend wird exemplarisch die vom Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit, Uniklinikum Bonn, entwickelte Methode näher beschrieben.

Zur Aufkonzentration wird eine Festphasenextraktion von 100ml Wasserprobe bei einem pH-Wert von 7-8 durchgeführt. Nach Trocknung werden die Analyten mit einem Aceton/Acetonitril-Gemisch eluiert und bis zur Trockne eingengt. Nach Wiederaufnahme im Eluenten A (Methanol/Wasser, 25/75, Ammoniumacetat) und chromatografischer Trennung (HPLC: Agilent 1100, Eluent B: Methanol/Acetonitril: 25/75, Ammoniumacetat, Gradient) erfolgt die massenspektrometrische Detektion (API 2000, ESI-MRM). Die durch die Analytik erfassten PFT-Einzelstoffe sind folgende (Stand Oktober 2009): Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Perfluorpentansäure (PFPA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFDoDA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluorhexansulfonat (PFHxS), Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorbutansulfonat (PFBS). Die Bestimmungsgrenzen betragen für jeden Einzelstoff 2ng/L und für die Summe der PFT 5ng/L. Als Leitsubstanzen der PFT fand bisher eine Fokussierung auf die Stoffe PFOA und PFOS statt [122, 123].

Mithilfe von UPLC-MS/MS ist es möglich 14 Substanzen in fünf Minuten mit sechs internen <sup>13</sup>C-markierten Standards zu messen [124]. Die Entwicklung der DIN 38407-42 [125] ergab eine bestmögliche Trennung auf einer Zorbax Eclipse (Agilent) XDB-C18 3,5µm Säule mit Elution durch 5mM NH<sub>4</sub>Ac und einem Essigsäure-Methanol Gemisch mit einem 20-minütigen Gradienten. Prinzipiell ist bei der chromatographischen Trennung einerseits die Anreicherung der fluorierten Analyten im System und andererseits die Fehlbefunde bei Blindwerten durch teflonhaltige Bauteile problematisch.

Neben der üblichen Analytik mit LC-MS (ESI-MRM) gibt es auch zahlreiche Methoden, um die perfluorierten Verbindungen mit GC-MS, meist mit Derivatisierung, zu detektieren [23, 126-131]. Zum Beispiel wird vorgeschlagen, die Trennung auf einer polaren Säule (HP-INNOWAX Länge ca. 6-10m, ID 0,25mm, Filmdicke 0,25µm) bei T=225°C durchzuführen und die Ionisierung chemisch mit Methan besonders schonend zu machen [126]. Möglich ist auch die Derivatisierung mit Tetrabutylammoniumhydroxid in Diethylether [128]. Prinzipiell eignen sich die Lösungsmittel Ethylacetat, Aceton, Toluol, Methyltertbutylether (MTBE), Dichlormethan (DCM), Tetrahydrofuran (THF) und Petrolether [131]. Die Analyse mit GC-MS ist besonders geeignet für fluorierte Telomeralkohole.

Außerdem gibt es die Möglichkeit, perfluorierte Verbindungen über suppressierte Ionenchromatographie zu detektieren. Von dem IC-Hersteller Metrohm wird eine

Methode mit isokratischer Elution auf einer RP-Säule bei  $T = 35^\circ\text{C}$  vorgeschlagen. Als Eluenten werden Borsäure und Acetonitril eingesetzt und die Leitfähigkeit wird detektiert. Kationenaustauschtechnik wird als Probenvorbereitung vorgeschlagen, um störende Ionen (z.B. Erdalkalimetalle) zu entfernen [132].

Unüblich ist eher die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Technik zur  $^{19}\text{F}$ -NMR Analyse [133-136], beschrieben im Kapitel 4.3 und 9.2.

### 3.5. Farbstoffe

Unter dem Begriff „Farbmittel“ werden alle Verbindungen zusammengefasst, die zum Färben von Textilien eingesetzt werden [137]. Alle löslichen Farbmittel werden unter dem Begriff „Farbstoffe“ zusammengefasst. Dem gegenüber stehen die unlöslichen „Pigmente“, die den Farbstoffen an Zahl, struktureller Vielfalt und meistens auch in der Leuchtkraft unterlegen sind. Bekannt sind nur etwa 100 Pigmente, aber viele zehntausende Farbstoffe, von denen 6000 bis 7000, in größeren Mengen etwa 500, technisch genutzt werden [138]. Es wird zwischen natürlich vorkommenden und synthetischen Farbstoffen unterschieden. Von den natürlich vorkommenden werden Alizarin und Indigo heute synthetisch hergestellt, alle übrigen synthetischen Farbstoffe sind Erfindungen der Industrie.

Die Einteilung der Farbstoffe kann nach rein chemischen Eigenschaften aufgrund der Konfiguration des Chromophors ohne Rücksicht auf ihren Verwendungszweck oder aber nach der Reaktion mit der Faser und der anzuwendenden Färbetechnik ohne Rücksicht auf die Struktur erfolgen. Eine weitere Möglichkeit der Klassifizierung besteht in der Einordnung nach dem Color Index (C.I.). Hierdurch werden über eine fünfstellige Ziffernfolge zusätzlich zum systematischen und Trivialnamen die Konstitution, textile Hilfsmittel, usw. angegeben.

Für die Farbigkeit einer Verbindung sind Strukturelemente oder funktionelle Gruppen verantwortlich, die im nahen UV oder im sichtbaren Bereich Licht absorbieren. Elektronen müssen von einem bindenden Grundzustand in einen angeregten antibindenden Zustand überführt werden. Strukturelemente mit diesen Eigenschaften werden als Chromophore bezeichnet [137]. Die Übergänge der Elektronen können aus besetzten bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder aus nichtbindenden n-Orbitalen (freie Elektronenpaare) in leere, antibindende  $\sigma^*$ - oder  $\pi^*$ -Orbitalen erfolgen. Es werden vier Grundtypen der Übergänge unterschieden:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  [139].

Die Verschiebung zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung) eines Übergangs wird bathochromer Effekt genannt, eine kurzwellige Verschiebung (Blauverschiebung) ist ein hypsochromer Effekt. Die Intensitätserhöhung des Extinktionskoeffizienten wird hyperchromer Effekt genannt, während unter einem hypochromen Effekt die Erniedrigung des Koeffizienten verstanden wird (Tab. 8).

Effekt	Veränderung
bathochrom	Verschiebung zu größerem $\lambda$
hypsochrom	Verschiebung zu kleinerem $\lambda$
hyperchrom	Intensitätserhöhung
hypochrom	Intensitätserniedrigung

**Tab. 8: Änderung der Absorption [137]**

### 3.5.1. Textilienfärbung

Im Folgenden werden die verfahrenstechnischen Teilschritte der Baumwollfärbung beschrieben [140, 141].

- Sengen: Um eine glatte Oberfläche zu erhalten, werden abstehende Faserflusen und -enden mit Gasbrennern abgesengt.
- Entschlichten: Die Schlichte, die in der Webereivorbereitung auf die Kettfäden aufgebracht wurde, dient zum Glätten der Garne und erhöht ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber den mechanischen Belastungen beim Weben. Im Entschlichtungsbad wird die Schlichte entfernt, um eine gleichmäßige Farbstoffaufnahme in den nachfolgenden Veredlungsschritten zu ermöglichen.
- Beuchen: Das Gewebe wird mit Soda oder Natronlauge gekocht, um die natürliche Färbung der Baumwolle zu erzielen und um Fette zu entfernen.
- Bleichen: Die Cellulose wird oxidativ mit Peroxid behandelt, anschließend folgt ein Spülprozess.
- Waschen, Trocknen: Rückstände von Chemikalien werden neutralisiert und ausgewaschen. Anschließend wird das Spülwasser entfernt. Im ersten Schritt durch Pressen, anschließend in einer beheizten Trockenanlage.
- Mercerisieren: Das Gewebe gelangt in ein Natronlauge-Bad. Dadurch wird es dichter, fester, glänzender und aufnahmefähiger für Farbstoffe.
- Färben: Die Färbung und der Prozess sind abhängig vom gewählten Farbstoff. Nach dem Färben wird das Gewebe gewaschen und getrocknet.
- Drucken: Beim optionalen Stoffdruck werden die gleichen Farbstoffklassen wie beim Färben benutzt.
- Appretieren: Dieser letzte Arbeitsgang gibt dem Gewebe das gewünschte Aussehen durch Oberflächeneffekte, die meist auf trockenem, mechanischem Wege erzeugt werden. Durch eine chemische Behandlung wird der Griff verbessert und Pflegeleichtigkeit erzielt.

Bei den Prozessschritten (insbesondere Entschlichten, Waschen, Mercerisieren, Färben, Appretieren) entstehen große Mengen an Abwasser, das je nach Prozessschritt in seiner Zusammensetzung sehr unterschiedlich ist. Beispielsweise ist das Abwasser aus der Entschlichtung, abhängig vom verwendeten Schlichtemittel (z.B. Stärkederivate, Stärkeabbauprodukte, Polyvinylalkohole, Polyacrylate, Carboxymethylcellulose) sowie von den zum Entschlichten eingesetzten Enzyme und Tensiden, organisch hoch belastet. Das anfallende Abwasser aus der Färbung hingegen ist hoch belastet mit Farbstoffen und Salzen [142].

### 3.5.2. Aufziehgrade von Farbstoffen

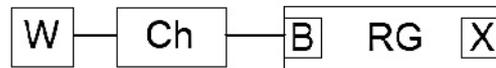
Für die Farbigekeit des Abwassers aus der Färbung ist der nicht fixierte Anteil der Farbstoffe verantwortlich, der im Färbebad und in den Spülwässern verbleibt und farbige Stoffe aus Nebenreaktionen der Färbung wie zum Beispiel die Hydrolyse der Farbstoffe. Das Maß dafür ist der sogenannte Aufzieh- oder Fixiergrad, der angibt, in welchem Umfang ein Farbstoff an die Faser gebunden werden kann (Tab. 9). Die niedrigen Aufziehgrade und der hohe Jahresverbrauch an Reaktivfarbstoffen sind für die beträchtlichen Farbstofffrachten im Abwasser ganz wesentlich verantwortlich. Die übrigen Farbstoffgruppen verursachen dagegen deutlich geringere Verunreinigungen. Nicht nur der Färbevorgang, sondern auch das Verhalten der Farbstoffe im Abwasser wird entscheidend durch ihre chemischen Eigenschaften beeinflusst, wie z.B. Löslichkeit, Reaktivität, Polarität, Hydrophilie und pH-Wert.

Farbstoffklasse	Jahresverbrauch (t/a)	Aufziehgrad (%)	Wasserlöslichkeit
Reaktivfarbstoffe	4860	55-95	Löslich
Substantivfarbstoffe	1200	64-96	Löslich
Dispersionsfarbstoffe	1070	88-99	Dispers löslich
Küpenfarbstoffe	770	75-95	Unlöslich
Pigmentfarbstoffe	510	100	Unlöslich
Säurefarbstoffe	370	85-98	Löslich
Metallkomplexfarbstoffe	320	82-98	Löslich
Kationische Farbstoffe	240	96-100	Löslich
Übrige	750	-	-

**Tab. 9: Farbstoffklassen und ihr Verbrauch in der BRD, 1999 [143]**

### 3.5.3. Reaktiv- und Azofarbstoffe

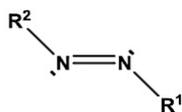
Der in dieser Arbeit untersuchte Farbstoff DRIMARO gehört zur Klasse der Reaktivfarbstoffe, die wie in Abb. 9 schematisch dargestellt, aufgebaut sind.



RG	Reaktivankergruppe (auch mehrere in einem Molekül)
X	Nukleophile Abgangsgruppe (F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
B	Brückengruppe / Spacer
W	Gruppen, die die Wasserlöslichkeit erhöhen (meist SO <sup>3-</sup> )
Ch	Chromophor

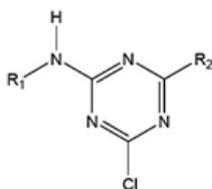
**Abb. 9: Allgemeiner Aufbau von Reaktivfarbstoffen [137]**

Bei Azofarbstoffen ist das Chromophor die Azobindung (Abb. 10). In einem Molekül können ein oder mehrere Chromophore enthalten sein.



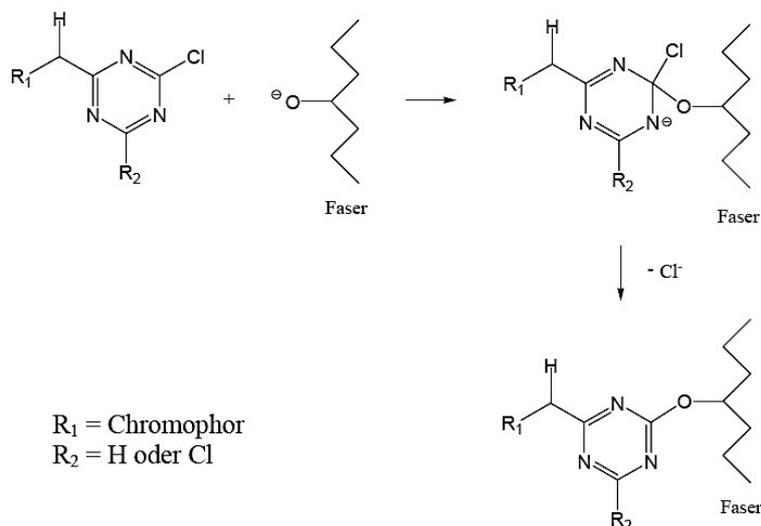
**Abb. 10: Azobindung**

Die heutzutage für die Färbung von Cellulose eingesetzten Reaktivanker sind Monochlortriazin, Dichlortriazin, Vinylamid, Vinylsulfon, Dichlorchinoxalin, Trifluortriazin, Trifluorpyrimidin und Trifluorchlorpyrimidin (Abb. 11) [144].



**Abb. 11: Monochlortriazin Reaktivanker [144]**

Da es sich bei DRIMARO um einen Reaktivfarbstoff mit zwei Monochlortriazinankern handelt, wird im Folgenden die Reaktion von Monochlortriazin mit Cellulosefasern beschrieben. Die Monochlortriazinanker werden bei pH 11-12 und hohen Temperaturen von 70-90°C umgesetzt. Es handelt sich hier um „Heißfärber“, die fast ausschließlich zur Färbung von Cellulose eingesetzt werden.

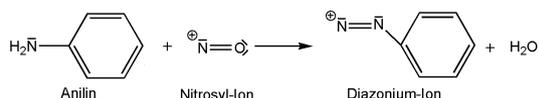


**Abb. 12: Nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern [144]**

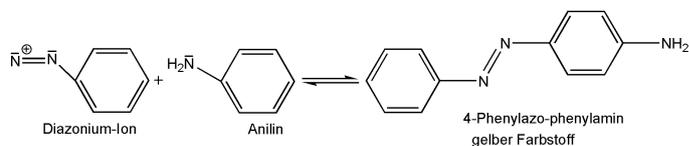
### 3.5.4. Herstellungsverfahren

Das vereinfachte Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen in zwei Schritten ist in Abb. 13 abgebildet. Ausgangsstoff ist hierfür Anilin, das bei der Diazotierung mit Nitrosylionen zu Diazonium-Ionen unter Freisetzung von Wasser reagiert. Bei dem Schritt der Azokupplung reagieren Diazonium-Ionen mit Anilin zu einem Azofarbstoff.

#### Diazotierung:



#### Azokupplung:

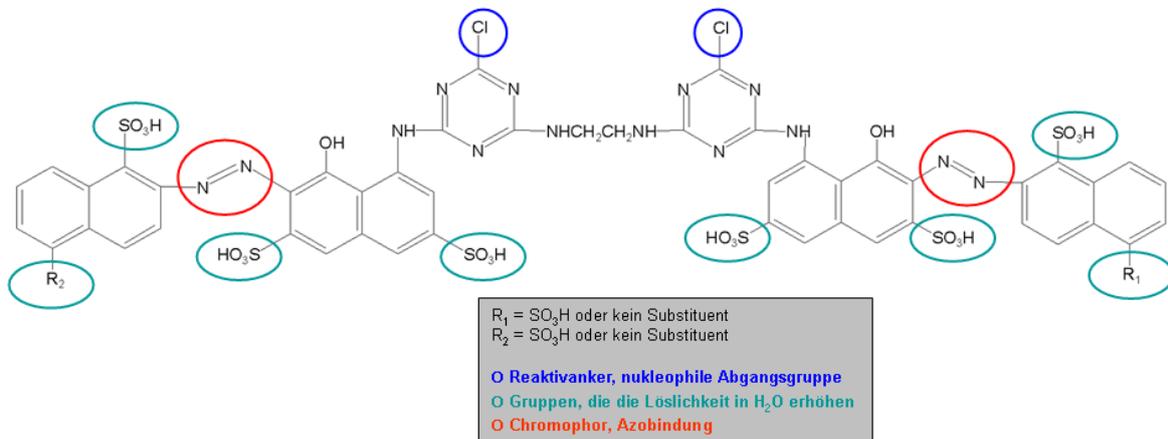


**Abb. 13: Herstellung von Azofarbstoffen**

### 3.6. DRIMARO

Bei dem Reaktivfarbstoff DRIMARO handelt es sich um einen Disazofarbstoff, das heißt zwei Azobindungen stellen die Chromophore dar. Es ist ein Gemisch aus drei verschiedenen Molekülen mit einem identischen Grundgerüst. Die Moleküle unterscheiden sich durch die Anzahl an Sulfonsäuregruppen, ersichtlich aus Abb. 14. Die Molmassen sind 1390, 1470 und 1550.

Abb. 14 verdeutlicht die drei verschiedenen funktionellen Gruppen des Stoffes DRIMARO: zwei Chlortriazin-Reste als reaktive Ankergruppen (= bifunktionaler Farbstoff), sechs bis acht Sulphonsäuregruppen zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit sowie zwei Azobindungen als Chromophore. DRIMARO ist spiegelsymmetrisch und die Struktur ist dem Azofarbstoff „Reactive Red 141“ sehr ähnlich (siehe 3.9.5).



**Abb. 14:** Schematische Einordnung der Gruppen des Moleküls DRIMARO (nach [137, 146])

Die industrielle Synthese von DRIMARO führt zu zahlreichen Nebenprodukten im „Finish Product“.

### 3.7. Industrielle Abwässer der Textilindustrie

Die Reinigung bzw. Aufbereitung von Abwasser aus der Textilfärberei ist problematisch, da die Zusammensetzung dieser Abwässer komplex ist und starken Schwankungen hinsichtlich der Inhaltsstoffe und Konzentrationen unterliegt. Einer Wiederverwertung des Abwassers als Prozesswasser (z.B. Waschwasser) steht in erster Linie die Farbigkeit im Wege.

Die Beschaffenheit der Textilabwässer hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. von der Art der Produktion und von dem zu veredelnden Substrat, von der Art der eingesetzten Textilhilfsmittel und Farbmittel, dem Aufziehgrad, sowie von dem Grad der Wiederverwendung des Wassers. Das vermischte Abwasser aus Färbereien enthält neben den Farbstoffresten und Hydrolysaten Farbstoffstellmittel, Textilhilfsmittel, anorganische Salze und entweder einen Lauge- oder Säureüberschuss. Es hat in der Regel eine gegenüber häuslichem Abwasser erhöhte Temperatur, geringere biologische Abbaubarkeit und hohe Farbigkeit. In Teilströmen können Farbstoffkonzentrationen von bis zu 10g/L (0,6 - 50mMol/L) auftreten. Im Färbereiabwasser liegen die Konzentrationen im Bereich von 30 bis 1000mg/L (0,002 - 5mMol/L), im vermischten Abwasser von Textilveredlungsbetrieben meist im Bereich von 10 - 100mg/L (0,0006 - 0,5mMol/L) [147].

Generell wird unterschieden zwischen sehr stark gefärbten Farbstoffkonzentraten und „normal gefärbtem“ Abwasser [148]. Normal gefärbtes Waschwasser entsteht in weitaus größeren Mengen als die Konzentrate, z.B. bei Waschprozessen. Die Farbigkeit des gefärbten Abwassers ist immer noch sehr hoch (0,1 bis 1g/L Farbstoffhydrolysat).

Bei der Farbigkeit handelt es sich nicht ausschließlich um ein ästhetisches Problem, sondern in die aquatische Umwelt eingebrachte Farbstoffhydrolysate können einerseits toxisch wirken und andererseits Sonnenlicht absorbieren. Die Folge ist eine Erwärmung des Gewässers, die zu Sauerstoffmangel und letztendlich zu nachhaltiger Schädigung führen kann [149].

Der Metabolismus von Reaktivfarbstoffhydrolysaten in der aquatischen Umwelt ist bislang weitgehend unbekannt. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffe bzw. deren Metabolite über Kleinstlebewesen in die Nahrungskette gelangen und dort entsprechenden Stoffwechselfvorgängen unterliegen. Daten bezüglich der Persistenz bzw. der Toxizität von Metaboliten stehen kaum zur Verfügung.

In Deutschland werden Abwässer, die Reaktivfarbstoffhydrolysate enthalten, überwiegend mittels Fällung und Flockung (vergleiche 3.8.1) behandelt. Dieses Verfahren ist zwar geeignet, die Farbigkeit des Abwassers zu reduzieren, stellt aber keinen echten Abbau der Farbstoffe dar. Es fallen Schlämme an, die entweder als

überwachungspflichtiger Sondermüll entsorgt werden müssen oder in kommunalen Kläranlagen mit dem Belebtschlamm in den Faulturn gelangen.

### 3.7.1. Gesetzliche Grundlagen

Alle Mitgliedsstaaten der Europäischen Union unterliegen gemeinsamen EU-Verordnungen und -Richtlinien, die von den zuständigen Ländern in nationales Recht umzusetzen sind. In der Bundesrepublik Deutschland werden sie für die Abwasserbehandlung zurzeit als Bundesrahmengesetz festgeschrieben, da der Wasserhaushalt Ländersache ist [148]. Zur Abwasserbehandlung ist das Wasserhaushaltsgesetz der BRD durch die Rahmenabwasserverordnung konkretisiert. Diese Abwasserverordnung (AbwV) besteht aus 57 branchenspezifischen Anhängen, die für verschiedene Industriezweige ausgelegt sind. Für die Textil- und Veredelungsindustrie ist dies der Anhang 38.

Der Anhang 38 der Abwasserverordnung wurde zum ersten Mal am 5. September 1984 erlassen. Das Einleiten von Abwässern in den Vorfluter oder die Kanalisation erfordert die Einhaltung von Grenzwerten. Darüber hinaus soll durch produktions- bzw. prozessintegrierte Maßnahmen die Schadstofffracht so gering wie möglich gehalten werden. Zu diesen Maßnahmen gehören z.B. die Aufbereitung und Wiederverwendung des Waschwassers aus der Druckerei sowie die Wiederverwendung von Rest-Farbklotzflotten oder Rest-Druckpasten. Wenn die Wiederverwendung nicht möglich ist, wird eine Behandlung erforderlich, bei der eine Entfärbung von mindestens 95% erreicht werden muss, wenn das Abwasser in die Kanalisation geleitet wird [148].

Bei der Einleitung von Textilabwasser aus der Textilfärberei in Vorfluter stellt die „Farbigkeit“ des Abwassers das größte Problem dar. Die Färbung wird als Durchsichtigkeitsfarbzahl (spektraler Absorptionskoeffizient, SAK [ $\text{m}^{-1}$ ]) bei den Wellenlängen 436, 525 und 620nm mit 7, 5 und  $3\text{m}^{-1}$  als Grenzwerte für die Restfarbigkeit in einer qualifizierten Stichprobe oder in einer 2-Stunden-Mischprobe gemessen [150, 151].

Nach einem Vorschlag des Institutes für Bioverfahrenstechnik der TU Braunschweig wird die gewichtete Farbzahl verwendet, um die Ergebnisse der unterschiedlichen Entfärbungsverfahren besser zu vergleichen:

$$\text{gew. Farbzahl} = \frac{\text{SAK}_{436\text{nm}}^2 + \text{SAK}_{525\text{nm}}^2 + \text{SAK}_{620\text{nm}}^2}{\text{SAK}_{436\text{nm}} + \text{SAK}_{525\text{nm}} + \text{SAK}_{620\text{nm}}}$$

**Formel 1: Gewichtete Farbzahl [152]**

Die gewichtete Farbzahl beträgt  $5,5\text{m}^{-1}$ , wenn die Grenzwerte für die spektralen Absorptionskoeffizienten bei den entsprechenden Wellenlängen in der obigen Gleichung ersetzt werden [152].

## 3.8. Reinigungsverfahren für Azofarbstoffe [153]

Die Textilveredlungsindustrie gehört zu den wasser- und abwasserintensivsten Branchen [154]. Pro Tonne veredelten Textils werden 30 bis 350 Tonnen Wasser benötigt. Schätzungsweise 90% des eingesetzten Wassers fallen dabei als Abwasser an [155]. Allein in Deutschland liegt die jährliche Gesamtabwasserbelastung der Textilfärbereien bei etwa 80 Millionen Kubikmetern [156].

Um die Anforderungen des Anhangs 38 der AbwV zu erfüllen und um wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu genügen, haben innerbetriebliche Maßnahmen, wie die Reduzierung der Abwasserfracht und des Volumenstroms sowie die Rückgewinnung von Stoffen bzw. von Prozesswasser, eine große Bedeutung [157-160]. Die Abbauprodukte der synthetischen Farbstoffe können z.T. gesundheitsschädlich sein und die Umwelt belasten [161-163]. Umweltschonende Methoden in der Produktion bzw. dem Färbeprozess werden deshalb bevorzugt [164-166].

Zur Verminderung und Vermeidung der Abwasserfrachten sind z.B. die Wiederverwendung von Färbe- und Appreturflotten oder Kreislauf- bzw. Teilkreislaufführung möglich [167]. Diese Maßnahmen sind jedoch nicht in jedem Betrieb durchführbar. Es gibt verschiedene Methoden, mit denen die Farbigkeit von Abwasser reduziert werden kann. Das sind stofftrennende oder stoffzerstörende Verfahren sowie kombinierte Abwasserbehandlungsverfahren [153, 168].

### 3.8.1. Stofftrennende Verfahren

Die Anwendung der stofftrennenden Verfahren beinhaltet keinen echten Abbau der Schadstoffe, sodass das Problem in andere Bereiche verlagert wird. Beispielsweise müssen Schlämme, die in stofftrennenden Verfahren anfallen, anderweitig entsorgt werden.

#### **Fällung und Flockung**

Die Behandlung von Textilabwasser mittels Fällung und Flockung wird seit mehr als 100 Jahren praktiziert [169]. Es ist die am weitesten verbreitete Methode zur Abwasserbehandlung in den Textilbetrieben.

Die Farbstoffe bzw. ihre farbigen Hydrolysate und andere Nebenprodukte werden in einen mechanisch abtrennbaren Zustand überführt, indem Fällungs- bzw. Flockungsmittel (Eisen- und Aluminiumsalze) und Kalkmilch oder Natronlauge zur pH-Stabilisierung zugegeben werden [174, 175]. Die Fällungs- und Flockungsvorgänge finden meistens gleichzeitig statt. Zusätzlich können hochmolekulare Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel dienen. Um den Schlammanfall einzuschränken, müssen die Prozessparameter der Fällung und Flockung optimiert werden (pH-Wert, Chemikalieneinsatz, Reaktorgeometrie, Turbulenzverhältnisse).

Ein spezielles Flockungsverfahren stellt die Elektroflotation dar, bei der Opferanoden aus Eisen oder Aluminium eingesetzt werden [170]. Durch elektrochemisches Auflösen dieser Metalle werden Kationen in die Lösung gebracht und der pH-Wert der Lösung erhöht sich, sodass Metallhydroxide gebildet werden. Die Wasserinhaltsstoffe können sich dann langsam an die gebildeten Hydroxidflocken anlagern.

### **Adsorptionsverfahren**

Die Adsorption ist eine alt bewährte Methode zur Behandlung von Textilabwasser. Die im Abwasser gelösten Inhaltsstoffe werden an die Oberfläche eines Adsorbens angelagert und physikalisch oder chemisch gebunden.

Aktivkohle hat sich für unterschiedliche Farbstoffklassen als Adsorptionsmittel mit guten Eigenschaften erwiesen [171-173, 176]. Die adsorbierten Substanzen müssen anschließend behandelt werden. Da die Aktivkohle kostenintensiv ist, wird sie nach der Anwendung üblicherweise regeneriert, was energieintensiv und nicht einfach ist.

### **Membranverfahren**

Membranverfahren sind eine verhältnismäßig neue Technologie, die inzwischen in der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung zum Einsatz kommt. Zu diesen Verfahren zählen die Ultrafiltration, die Nanofiltration und die Umkehrosmose. Sie unterscheiden sich durch die Trenngröße und durch den Betriebsdruck [177].

Die Nanofiltration hat sich als die geeignetste Methode erwiesen (Entfärbung von 85 - 100%) [178-184]. Das Verfahren führt zu einer Aufkonzentrierung der organischen Stoffe im Retentat. Die Nachteile der Membranverfahren sind das Membranfouling und -scaling, da sie zu einem Rückgang der Permeabilität der Membran führen.

## **3.8.2. Stoffzerstörende Verfahren**

Die Anwendung der stoffzerstörenden Verfahren führt zu einem Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe, wobei der Abbaugrad verfahrensabhängig ist und bis zur vollständigen Mineralisierung reichen kann. Die Schlammengen sind wesentlich geringer als bei den stofftrennenden Verfahren.

Am bedeutsamsten für die Behandlung von Azofarbstoff belasteten Abwässern sind derzeit die biologischen, chemischen und elektrochemischen Behandlungsverfahren, die im Folgenden näher beschrieben werden.

### **Biologische Verfahren**

Die biologische Behandlung ist in einem separaten Kapitel (siehe 3.9.) beschrieben, da sie für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist.

### **Chemische Oxidation [72-75]**

Die am häufigsten eingesetzten Verfahren zur oxidativen Behandlung (AOX) von Abwasser sind: Ozonung, Umsetzung mit Peroxiden oder Fenton's Reagenz sowie Photooxidation. Ein Vergleich verschiedener Oxidationsverfahren findet sich in der Literatur [185-189].

Ozon zählt mit einem Redoxpotential von +2,07V (25°C und pH 0) bzw. +1,24V (25°C und pH 14) zu den stärksten Oxidationsmitteln [190]. In Deutschland wird Ozon sehr häufig zur Trinkwasseraufbereitung und in einigen Fällen zur Abwasserbehandlung eingesetzt. Die Methode findet bereits Anwendung in einigen Textilbetrieben. Die während der Oxidation ablaufenden Prozesse lassen sich durch zwei wesentlich unterschiedliche Reaktionswege beschreiben [191, 192].

Bei niedrigen pH-Werten reagiert Ozon direkt mit dem Substrat. Primärer Schritt bei ungesättigten Verbindungen ist die elektrophile 1,3-dipolare Cycloaddition (*Criegee-Mechanismus*) [193]. Im alkalischen Medium wird die Bildung von Hydroxylradikalen gefördert, die ein noch stärkeres Redoxpotential als Ozon besitzen (+2,8V) [194-197]. Bei der Ozonung bleibt die CSB-Reduzierung hinter der Entfärbung zurück. Als Endprodukte einer Totaloxidation bzw. vollständigen Mineralisierung entstehen neben CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O organische Säuren und anorganische Anionen wie NO<sup>3-</sup>, NO<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [198].

Bei dem Verfahren ist die Wirkung auf Cl<sup>-</sup>-Ionen kritisch zu betrachten, denn durch die Oxidation der Cl<sup>-</sup>-Ionen zu Cl<sup>•</sup> oder ClO<sup>•</sup> können schwer abbaubare, chlorierte aromatischer Verbindungen mit einem hohen toxischen Potential entstehen.

Peroxodisulfat ist mit einem Redoxpotential von +2,18 V eines der stärksten Oxidationsmittel [199-204]. Das thermisch labile Peroxodisulfat zerfällt beim Erhitzen in Sulfat-Anion-Radikale. Im neutralen Milieu ist von einer direkten Reaktion des Farbstoffs mit den Sulfat-Radikal-Anionen auszugehen. Im alkalischen Milieu läuft die Oxidation über Hydroxylradikale, die durch die Reaktion der Sulfat-Radikal-Anionen mit Wasser entstehen.

Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Entfärbung von farbigen Abwässern erfolgt in der Regel in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallsalzen (Fe<sup>2+</sup>, Fenton's Reagenz) [205-208] oder UV-Strahlung [209-212].

Betrachtet man die Photooxidation näher, so wird ihr ein radikalischer Mechanismus zugrunde gelegt. Die in den Halbleitern durch die Belichtung gebildeten Elektronen-Löcher können an chemischen Reaktionen teilnehmen, denn sie weisen ein hohes Oxidationspotential auf und ermöglichen einen oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen, während die Leitungsbandelektronen reduzierende Wirkung haben. Die Entfärbung tritt im Falle von Azofarbstoffen sehr schnell ein, aber der Abbau der Zwischenprodukte dauert wesentlich länger. Die Toxizität der Proben nimmt nach der Behandlung ab.

Mit dem System  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV können alle Farbstoffe entfärbt werden, jedoch wird der CSB nur geringfügig reduziert. Die Effizienz der Entfärbung ist stark vom pH-Wert, der Temperatur sowie der Konzentration und Art gelöster anorganischer Salze bzw. der Konzentration der Schwermetalloxide abhängig [213, 214].

### **Elektrochemische Verfahren**

Elektrochemische Verfahren sind von besonderem Interesse, weil die Bildung unlöslicher Sedimente und Schlämme vermieden wird [153].

Die reduktive Entfärbung erfolgt mit einer Mehrkathodenzelle [215]. Das Kathodenmaterial kann beispielsweise aus einem Siebgewebe aus Edelstahl bestehen und das der Anode aus einer Pt/Mischoxid beschichteten Titanelektrode. Der Reaktionsverlauf an der Kathode ist sehr komplex. Zunächst werden Hydrazonverbindungen gebildet, dann kommt es zu deren Reduktion oder Umlagerung und schließlich erfolgt die Spaltung der Azobindung. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden weiter zu stabilen Aminen reduziert.

Eine weitere Methode zur Entfärbung ist die elektrochemische Oxidation [216-221]. Es wird davon ausgegangen, dass sich an der Anode durch die Oxidation von Wasser hochreaktive Spezies bilden ( $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), die ihrerseits den Farbstoff oxidieren. Die Effizienz dieser Methode hängt von der Chlorid-Ionen-Konzentration der Färbeflotte ab [222-224]. Beim Einsatz von nicht korrosionsbeständigen Eisenelektroden werden neben hochreaktivem Sauerstoff Eisenionen gebildet, die einen katalytischen Effekt auf die Oxidation der Farbstoffe haben. Durch den Anstieg des pH-Wertes in der Nähe der Elektroden entsteht ferner Eisenhydroxid, das als Flockungsmittel dienen kann.

### 3.9. Biologische Behandlung von Azofarbstoffen

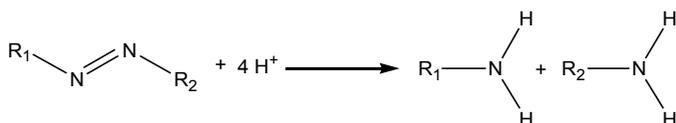
Der biologische Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe erfolgt in vielen kommunalen Kläranlagen und in einigen Industriebereichen.

Azofarbstoffe werden unter anaeroben Bedingungen, wie sie in natürlichen Gewässern und auch Faultürmen anzutreffen sind, zu aromatischen Aminen reduziert, die nur sehr selten anaerob weiter abgebaut werden [225, 226]. Aromatische Amine werden überwiegend als genotoxisch eingestuft [227-229].

Für einen weitergehenden Abbau ist ein zusätzliches Behandlungsverfahren erforderlich [230-232]. Ein aerober biologischer Reaktor hat sich als eingeschränkt geeignet erwiesen [154, 233, 234].

#### 3.9.1. Anaerober Abbau

Die Abb. 15 zeigt den vereinfachten Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azobindungen, wie sie unter anaeroben Bedingungen stattfindet.



**Abb. 15: Reduktive Spaltung der Azobindung**

Die Mechanismen des anaeroben Abbaus von Azofarbstoffen über den Transfer von vier Elektronen in zwei Schritten sind in der Literatur beschrieben [154, 233, 234, 235].

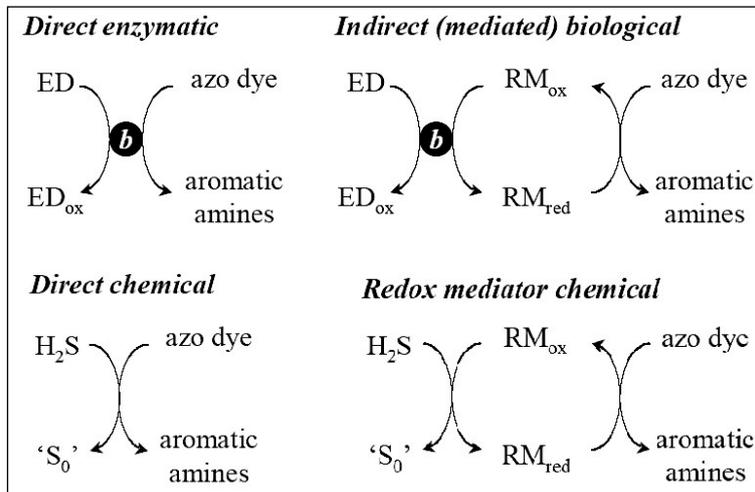
Es wurde die Möglichkeit des Eintrags von Reaktivfarbstoffkonzentraten in kommunalen Faultürmen als Co-Substrat untersucht. Es kommt zu einer erhöhten Produktion von Methan und eine Abnahme der Farbigkeit tritt ein, was auf einen Abbau der Farbstoffmoleküle hindeutet [145, 236]. In Nitrifikationshemmtests zeigte sich ein geringes toxisches Potential für die Faulturmbiologie.

Die Identifizierung der Abbauprodukte in der sehr komplexen Matrix ist schwierig, aber möglich [233, 237, 238].

#### 3.9.2. Redoxpotential

Die Öffnung der Azobindung kann anaerob über vier verschiedene in der Literatur beschriebene [154, 234, 235, 239] Mechanismen geschehen:

- Enzymatisch durch bakterielle Azoreduktasen mit Hilfe eines Elektronen-Donors,
- indirekt biologisch über einen Redoxmediator mit Hilfe eines Elektronen-Donors,
- direkt chemisch durch eine Redoxreaktion,
- chemisch durch eine Redoxreaktion mit Elektronentransfer über einen Redoxmediator.



**Abb. 16:** Mechanismen der anaeroben Azofarbstoff-Reduktion (RM = Redox Mediator; ED = Elektronen Donor; b = Bakterien, Enzyme) [239]

Die Tabelle Tab. 10 zeigt die Redoxhalbpotentiale für den Übergang von oxidiert in reduzierte Form von drei verschiedenen relevanten Schwefelverbindungen sowie von drei verschiedenen relevanten Coenzymen (Elektronendonoren).

oxidierte/ reduzierte Form	$E_0$ [mV]	Transfer
$2 \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ / \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ [240]	-574	$2e^- + 4\text{H}^+$
$\text{S}_0 + \text{H}^+ / \text{HS}^-$ [241]	-270	$2e^- + \text{H}^+$
$\text{S}_0 + 2\text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}$ [242]	-250	$2e^- + 2\text{H}^+$
$\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ / \text{NADH}^+ + \text{H}^+$ [241]	-320	$2e^- + 2\text{H}^+$
$\text{FAD}^+ + 2 \text{H}^+ / \text{FADH}^+ + \text{H}^+$ [241]	-220	$2e^- + 2\text{H}^+$
$\text{FMN}^+ + 2 \text{H}^+ / \text{FMNH}^+ + \text{H}^+$ [241]	-220	$2e^- + 2\text{H}^+$

**Tab. 10:** Redoxhalbpotentiale für verschiedene relevante Stoffe

In dem Fall, dass Sulfat mikrobiologisch unter anaeroben Bedingungen zu Sulfid reduziert wird, handelt es sich um eine biologisch induzierte chemische Reduktion. Das gebildete Sulfid spaltet die Azobindung des Farbstoffmoleküls [243, 244].

In Abb. 17 ist ein Mechanismus vorgeschlagen, wie die Reduktion von Azobindungen zu aromatischen Aminen durch eine Redoxreaktion mit einem Redoxmediator funktionieren kann. Das Redoxmediatormolekül wird in Folge der Redoxreaktion mit dem Azofarbstoffmolekül von zellwandgebundenen,  $\text{NADH}_2^+$  abhängigen Azoreduktasen von der oxidierten in die reduzierte Form überführt. Die Azoreduktase befindet sich außerhalb der Zelle, während sich das Coenzym  $\text{NADH}_2^+$  intrazellulär

befindet und für den Elektronentransfer zuständig ist.  $\text{NADH}_2^+$  wird intrazellulär durch eine Dehydrogenase regeneriert. In Anbetracht dieses Mechanismus stellt sich die Frage, wie die extrazellulär vermutete Azoreduktase Elektronentransfer mit dem intrazellulären Coenzym  $\text{NADH}_2^+$  betreibt.

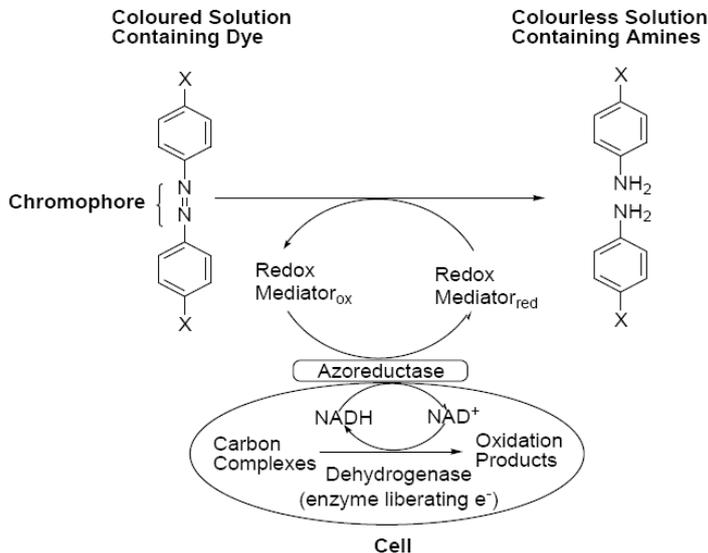


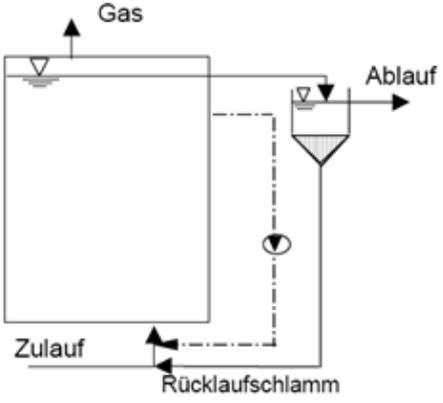
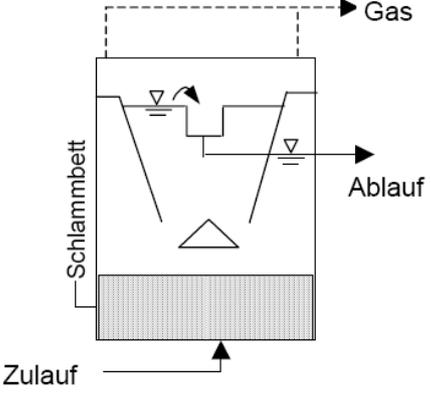
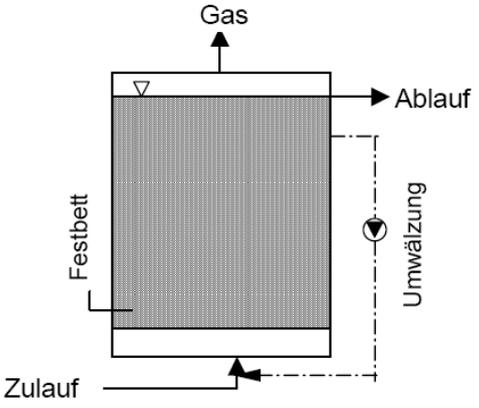
Abb. 17: Mechanismus für die Reduktion von Azofarbstoffen durch Azoreduktasen [245]

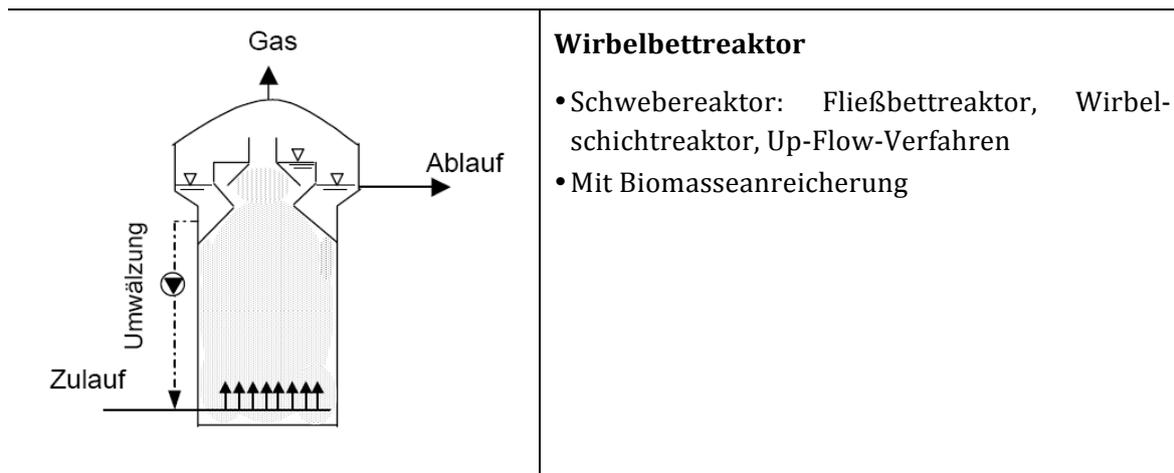
Im Anschluss an die Reduktion der Azobindung oder in Kombination mit dieser ist die Reduktion anderer funktioneller Gruppen in der anaeroben Behandlungsstufe möglich. Die theoretisch möglichen Reaktionsschritte der anaeroben Behandlung sind für DRIMARO in 5.10.1 gezeigt.

### 3.9.3. Anaerobe Reaktoren

Für die großtechnische Realisierung der anaeroben Behandlung von Azofarbstoffen bieten sich verschiedene Reaktortypen an, die in Tab. 11 beschrieben werden.

Reaktortyp	Reaktorbezeichnung
	<p><b>Ausschwemmreaktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rührkessel, CSTR (continuous stirred tank reactor)</li> <li>• Gärkanal</li> <li>• Ohne Biomasseanreicherung</li> </ul>

	<p><b>Anaerobes Belebungsverfahren</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontaktverfahren, UAC (Upflow anaerobic contact)</li> <li>• Mit Biomasseanreicherung</li> </ul>
	<p><b>Schlammbedreaktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• UASB-Reaktor (Upflow anaerobic sludge blanket reactor)</li> <li>• Mit Biomasseanreicherung</li> </ul>
	<p><b>Festbettreaktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AF (anaerobic filter), Biofilmreaktor, UAF (Upflow anaerobic filter), DSFF (Downflow-stationary fixed film reactor), DFFR (downflow fixed film reactor), Teilfestbettreaktor, Festbettumlaufreaktor</li> <li>• Mit Biomasseanreicherung</li> </ul>



**Tab. 11: Industrielle anaerobe Reaktortypen [246]**

Der anaerobe Abbau von organischen Stoffen erfolgt in vier Teilschritten unterschieden: Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese [246].

Technisch werden entweder alle Schritte gleichzeitig in einem Reaktor durchgeführt, oder es werden in einer zweistufigen anaeroben Behandlung folgende Stoffwechselvorgänge räumlich voneinander getrennt: Hydrolyse zusammen mit der Acidogenese und Acetogenese zusammen mit der Methanogenese. In Tab. 12 sind die Vor- und Nachteile der ein- und zweistufigen Behandlungsverfahren aufgelistet.

	<b>Einstufige Verfahren</b>	<b>Zweistufige Verfahren</b>
<b>Vorteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• geringer Platzbedarf</li> <li>• einfache Verfahrenstechnik</li> <li>• niedrige Investitionskosten</li> <li>• geringere Betriebskosten</li> <li>• gute Leistungsfähigkeit bei sehr gleichmäßiger Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe und Menge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bevorzugt bei stark schwankender Abwasserzusammensetzung</li> <li>• größere Betriebssicherheit</li> <li>• schnellere Einarbeitung</li> <li>• höhere Belastbarkeit pro Volumeneinheit in der Methanstufe</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• schwer optimierbar</li> <li>• relativ störungsanfällig</li> <li>• größere Reaktionsvolumina erforderlich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• höherer Platzbedarf</li> <li>• verfahrenstechnisch aufwendigere Anlagenausführung</li> <li>• höhere Betriebskosten</li> </ul>

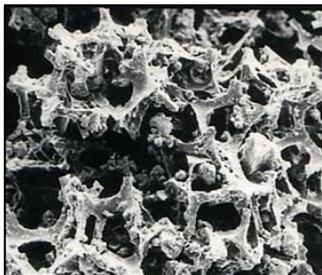
**Tab. 12: Vor- und Nachteile von ein- und zweistufigen anaeroben Verfahren [246]**

Insbesondere eignen sich anaerobe Festbettreaktoren, bei denen Biomasse überwiegend auf inertem Trägermaterial immobilisiert ist, um ein Wash Out zu verhindern [247, 248]. Neben der Reaktorgeometrie und Prozessführung ist die Art des verwendeten Trägermaterials entscheidend, ebenso die Anordnung und Menge.

Als Trägermaterial eignen sich Stoffe mit speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die ideale Bedingungen für den mikrobiellen Bewuchs bieten, insbesondere für die bevorzugte Ansiedlung von Mikroorganismen, die hohe Abbauraten erreichen.

Eingesetzt werden raue, porige Oberflächen im Anaeroben, idealerweise mit Porengrößen von 1-10µm. Bei der Porosität sollte es sich um offene, untereinander verbundene Poren handeln. Es werden bevorzugt Materialien mit hydrophilen Oberflächen eingesetzt, die eine Anlagerung negativ geladener Substanzen wie Polysaccharide, Aminosäuren, Mikroorganismen bewirken [249]. In der Literatur sind folgende Trägermaterialien vorgeschlagen [250]: Quarzsand sowie Schüttungen von Kunststoffringen (Raschig-Ringen).

Insbesondere eignen sich zum Immobilisieren der Organismen auch örtlich fixierte, mit Aktivkohle beschichtete, PU-Schaumwürfel, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden [251-256].



**Abb. 18: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Levapor-C [257]**

Um den Festbettreaktor ideal betreiben zu können, ist die Kenntnis der CSB-Belastung notwendig. In der Literatur wird folgende minimale Rezirkulationsrate empfohlen [258]:

$$r = \frac{C_0}{12000} = \frac{R}{Q}$$

**Formel 2: Rezirkulationsrate in anaeroben Festbettreaktoren zur Abwasserbehandlung [258]**

$C_0$  = CSB im unverdünnten Reaktorzulauf [mg/l]

$R$  = Rezirkulationsvolumenstrom [ $m^3/h$ ]

$Q$  = Zulaufvolumenstrom [ $m^3/h$ ]

### 3.9.4. Aerober Abbau

Im Anschluss an die anaerobe Behandlung kann ein aerober Behandlungsschritt erfolgen. In die Aerobie werden die im anaeroben Milieu entstandenen aromatischen Amine und weiter abgebaute Stoffe eingeleitet. Im Oxidativen ist es das Ziel die Intermediate zu mineralisieren.

Die Ergebnisse zeigen (5.9), dass nach erfolgter anaerober Behandlung von DRIMARO in erster Linie sulfonierte Naphthaline und Triazine entstehen.

## Naphthaline

Zur Aufklärung der biologischen Abbauewege, ausgehend von Azofarbstoffen, wurden Studien mit einfachen Naphthalinsulfonsäuren durchgeführt [259-267]. Naphthalinsulfonsäuren sind häufig Bestandteil des chromophoren Systems und werden in der Farbstoffsynthese oft als Ausgangsverbindungen („Buchstabensäuren“) eingesetzt.

Abweichend von dem üblichen Abbau von Naphthalinverwertern, bei denen nach Bildung von Salicylsäure der 3-Oxoacidat-Weg eingeschlagen wird, wurde für die Naphthalin-1- und Naphthalin-2-sulfonsäure ein Abbau bis zur Gentisinsäure gefunden, die anschließend über den Gentisinsäureweg weiterläuft [145]. Naphthalin kann durch eine Naphthalin-Dioxygenase über cis-1, 2-Dihydroxy-2-dihydroxy-naphthalin zu Catechol umgesetzt werden [263]. Anders verhält es sich beim Abbau von Naphthalin-2,7-disulfonsäure durch einen in der Literatur beschriebenen, isolierten Stamm [268].

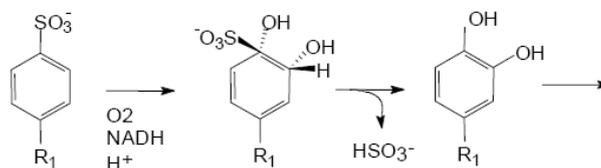
Weitere Untersuchungen zeigen, dass der Abbau des Farbstoffes Mordant Yellow 3 durch den 6-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure verwertenden Stamm *BN6* möglich ist. In einem ersten Schritt wird die Azobrücke unter anaeroben Bedingungen reduktiv zur 6-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure bzw. zur 5-Aminosalicylsäure gespalten. Alle weiteren während des Abbaus auftretenden Zwischenprodukte können ebenfalls durch dieselbe Kultur unter aeroben Bedingungen bis hin zu vollständig biologisch verwertbaren Substanzen umgesetzt werden [269].

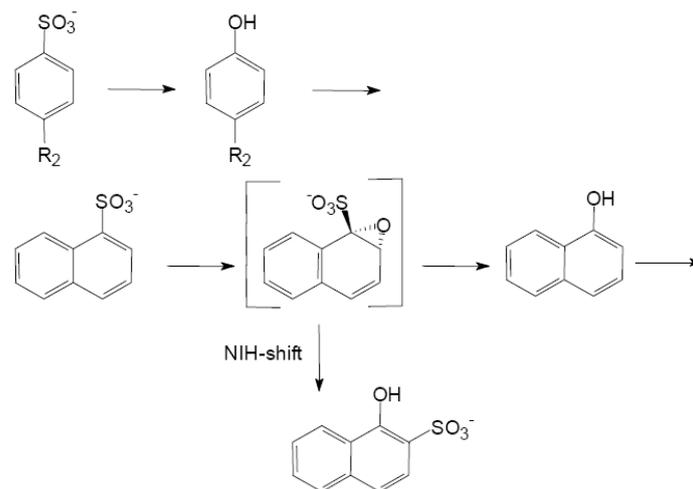
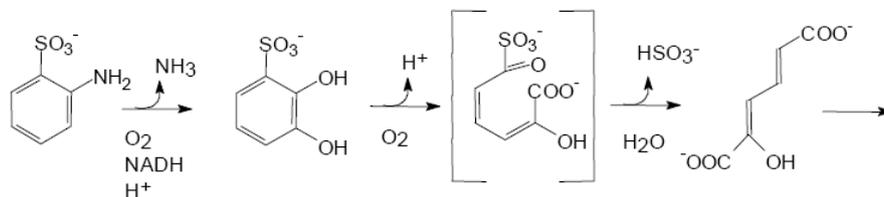
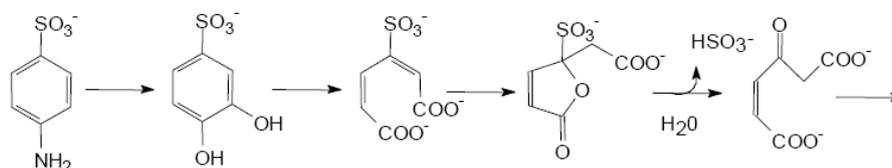
## Desulfonierung

Die Desulfonierung wurde hauptsächlich unter aeroben Bedingungen untersucht. Die Desulfonierung ist auch mit Algen möglich [270]. Sulfid ( $\text{HSO}_3^-$ ) wird gebildet und kann zu Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) weiteroxidiert werden. In der Literatur sind drei verschiedene Mechanismen beschrieben: Desulfonierung geschieht vor, nach oder während der Ringöffnung (Abb. 19) [271-278].

### A) Desulfonierung vor der Ringöffnung [271]:

#### A1) Dioxygenase:



**A2) Monooxygenase:****B) Desulfonierung während der Ringöffnung [271]:****C) Desulfonierung nach der Ringöffnung [271]:**

**Abb. 19: Mechanismen aerober Desulfonierung von sulfonierten aromatischen Verbindungen [271-278]**

**Triazine**

Triazine können biologisch abgebaut werden [279-283]. Mikroorganismen können Melamin und Triazin-Herbizide sowie Atrazin durch enzymatisch katalysierte hydrolytische Reaktionen umsetzen.

Die hydrolytische Entfernung von Substituenten des s-Triazin Rings wird katalysiert durch Amidohydrolase und es entsteht Cyanursäure als Intermediat. Cyanursäure wird hydrolytisch umgesetzt in Ammonium und Kohlenstoffdioxid [280]. In einer Studie konnten 80% des Triazin-Gehaltes abgebaut werden, wobei die Substrate gleichzeitig mit dem Wachstum metabolisiert wurden [281]. Ruhende Zellen mineralisierten die meisten angebotenen Triazine quantitativ. Die Wachstums- und Abbauraten waren in der Regel desto niedriger, je mehr Alkylamin- und Chlor- und je weniger Hydroxy-Substituenten das Substrat trug. Die Abbauege von Melamin gingen über Ammelin und Ammelid oder deren alkylierten oder chlorierten Analoga

zu Cyanursäure. N-alkylierte Chlor-Derivate wurden zuerst dechloriert und dann dealkylaminiert.

### 3.9.5. Stand des Wissens zum Abbau von Reactive Red 141 als DRIMARO-Analogon

Von der Behandlung des DRIMARO ähnlichen Azofarbstoff Reactive Red 141 gibt es mehrere Publikationen [284-289].

Eine Studie zeigt, dass der Azofarbstoff über oxidative und reduktive Enzyme des Organismus *Rhizobium radiobacter* zu unterschiedlichen Metaboliten führt (Abb. 20) [284]. Asymmetrische Oxidation führt zu Monoazo-Intermediaten, die oxidativ und reduktiv zu einfachen Metaboliten umgesetzt werden. Identifiziert wurden die Produkte Diazonium-Naphthalin, 1,3,5-Triazin-2,4-diol, p-Dinitrobenzen und 2-Nitroso-Naphthol. Der Stamm hat Potential verschiedene Azofarbstoffe in weniger toxische Verbindungen umzuwandeln.

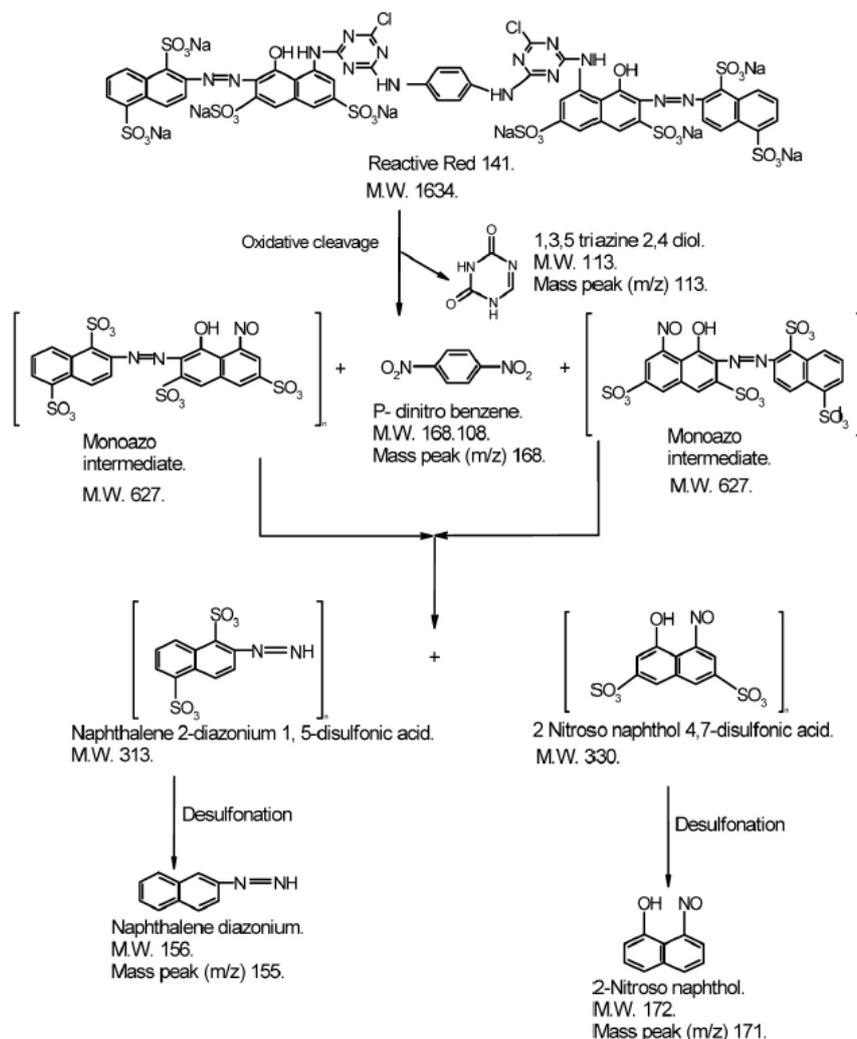


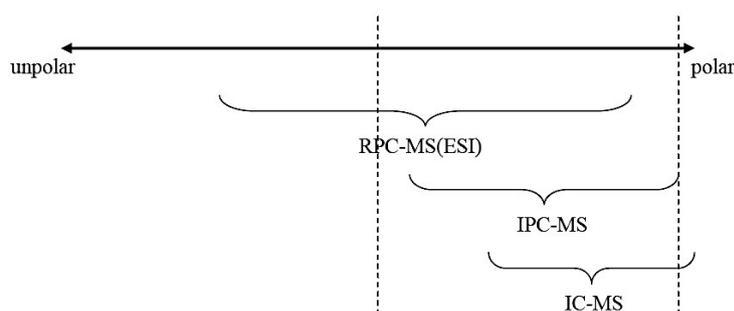
Abb. 20: Abbaumechanismus von Reactive Red 141 durch *Rhizobium radiobacter* [284]

## 3.10. Analyseverfahren mit LC-MS<sup>n</sup>

### 3.10.1. Analytik löslicher Azofarbstoffe

Die analytische Untersuchung von abgebauten Reaktivfarbstoffen wird neben dem Molekulargewicht und dem Extinktionskoeffizienten durch die Polarität und den Dampfdruck der Analyten bestimmt. Ausgehend von den sehr gut wasserlöslichen Farbstoffen, bilden sich bei der Oxidation eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichen Polaritäten [290]. Bei den meisten Stoffen handelt es sich um mittelpolare bis polare Verbindungen. Die Trennung des komplexen Produktgemisches mit gaschromatographischen Methoden ist aufgrund der schweren Verdampfbarkeit der meisten Analyten nicht möglich. Stattdessen benutzt man die Flüssigchromatographie (LC), die seit Anfang der 90er Jahre routinemäßig mit der Massenspektrometrie (MS) gekoppelt wird [291].

Mit nur einer einzigen Methode ist der gesamte Polaritätsbereich der Produkte nicht analytisch erfassbar, daher sind für eine vollständige Untersuchung der Produkte mehrere Analyseverfahren notwendig (Abb. 21).



**Abb. 21: LC-Analyseverfahren in Abhängigkeit der Polarität [292, 293]**

RPC: Reversed phase chromatography

MS: Mass spectrometry

ESI: Elektrospray ionization

IPC: Ionpair chromatography

IC: Ion chromatography

### 3.10.2. Ionenpaarchromatographie (IPC)

Die IPC stellt eine Alternative zur Ionenchromatographie (IC) dar [293]. Während die IC vorwiegend zur Trennung von Salzen eingesetzt wird, ist mit der IPC die Trennung von Mischungen aus Säuren, Basen und Neutralstoffen möglich.

In der IPC verwendet man als stationäre Phase unpolare Reversed-Phase (RP) Säulen. Da diese jedoch nicht ausreichend mit den ionischen Analyten wechselwirken, versetzt man die mobile Phase mit Ionenpaarreagenzien. Aus den Ionenpaar-

reagenzien und den geladenen Analyten bilden sich nach außen elektrisch neutrale Ionenpaare, die sich chromatographisch ähnlich verhalten wie ungeladene Verbindungen [294]. Ionenpaare bilden sich nur zwischen größeren Kationen und größeren Anionen, d.h. die Trennung von anorganischen Ionen ist mit der IPC nicht möglich. Für die Trennung von Kationen hat sich die Verwendung von Alkylsulfonaten bzw. Alkylsulfaten als Ionenpaarreagenz bewährt. Anionen können durch die Zugabe von Tetraalkyl-Ammonium-Hydrogensulfat getrennt werden [295].

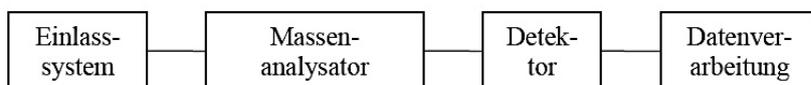
Reaktivfarbstoffe werden in der Praxis hauptsächlich mit der IPC analysiert. Die IPC stellt für diese Substanzen ein optimales Trennsystem dar, da die in Wasser als Anion vorliegenden Farbstoffe eine sehr gute Wechselwirkung mit den Ionenpaarreagenzien aufweisen.

### 3.10.3. Reversed-Phase-Chromatographie (RPC)

In der RPC werden als stationäre Phasen sogenannte Umkehrphasen eingesetzt. Diese besitzen im Gegensatz zu den Normalphasen sehr unpolare Oberflächen. Als Eluenten benutzt man polare Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, Methanol oder Acetonitril. Da in diesen Lösungsmitteln viele polare Verbindungen löslich sind, ist die RP-Chromatographie weit verbreitet. Bereits 1997 erfolgten über 70% der HPLC-Trennungen mit RP-Säulen [293]. Die am häufigsten eingesetzten RP-Säulen bezeichnet man als RP-18, d.h. die Oberfläche des Trägermaterials wurde mit C18-Alkylketten modifiziert. Trennungen beruhen auf unterschiedlich starken van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Analytmolekülen und den Alkylketten.

### 3.10.4. Massenspektrometrie

Der schematische Aufbau von Massenspektrometern ist in Abb. 22 dargestellt.



**Abb. 22: Aufbau von Massenspektrometern**

Als Einlasssystem eignen sich „Electrospray ionization“ (ESI), „Atmospheric pressure chemical ionization“ (APCI), „Atmospheric pressure photo ionization“ (APPI), „Atmospheric pressure laser ionization“ (APLI), „Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation“ (MALDI), und „Fast Atom Bombardment“ (FAB). Bei der Kopplung mit LC sind nur die ersten drei aufgezählten Methoden üblich.

Die eingesetzten Massenanalysatoren sind „Quadrupolfilter“ (Q), Flugzeitspektrometer „Time of flight“ (TOF), das magnetische und elektrische Sektorfeld, der „Quistor“ (q) oder „Ionenkäfig“ und das „Ionencyclotronresonanz-Spektrometer“

(ICR). Allen Analysatoren ist gemein, dass ein Hochvakuum benötigt wird, um Stöße zwischen Ionen und Gasteilchen zu vermeiden.

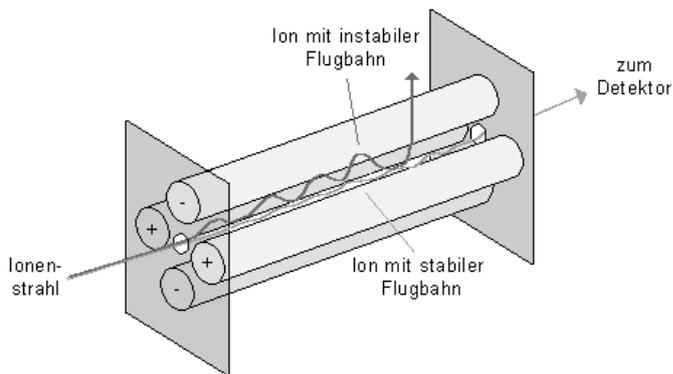
Der Detektor, ein Elektronenvervielfacher, registriert die im Massenanalysator getrennten Ionenströme. Dazu zählen „Sekundärelektronenvervielfacher“ (SEV), „Kanal-Elektronenvervielfacher“ (Channeltron®), „Vielkanalplatten“ und „Microchannel-plates“ (MCP).

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Module ESI und Quadrupolfilter näher beschrieben.

Bei der Elektrosprayionisierung (ESI) wird das Eluat der HPLC durch eine Stahlkapillare geleitet, an der eine Spannung von bis zu 3,5kV anliegt. Wenn das Eluat aus der Stahlkapillare austritt, bildet sich direkt im Anschluss durch den Elektrosprayeffekt ein sogenannter Taylor-Cone. Gleichzeitig mit dem Versprühen wird die Probe ionisiert. Es bilden sich zuerst kleine geladene Tröpfchen ( $\sim 1\mu\text{m}$  Durchmesser), die durch Desolvatationsprozesse zunehmend kleiner werden. Die Oberflächenspannung des Tröpfchens reicht schließlich nicht mehr aus, die elektrostatische Abstoßung der überschüssigen Ladung zu kompensieren, so dass es zu einer Coulomb-Explosion kommt. Unterstützt wird dieser Prozess durch ein „Nebulizer“-Gas, so dass auch bei höheren Flussraten eine vollständige Überführung des Eluats in die Gasphase erfolgt. Bei der Zerstäubung werden die Analyten durch zwei Mechanismen ionisiert, zum einen durch Verdampfen bereits schon in Lösung vorhandener Analytionen und zum anderen durch chemische Ionisation von neutralen Analytmolekülen, die sauer oder basisch funktionelle Gruppen besitzen. Dabei finden Reaktionen zwischen ionisierten Lösungsmittel-Teilchen und Analytmolekülen statt. Der genaue Mechanismus der zweiten Ionisationsart ist bislang noch ungeklärt [296, 297].

Die Ionisierung von Analyten erfolgt mit ESI sehr schonend und führt in der Regel zu Quasi-Molekülen ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  im positiven bzw.  $[\text{M}-\text{H}]^-$  im negativen Modus). Sowohl ionische als auch neutrale Analyten, die saure oder basische funktionelle Gruppen besitzen, können mit ESI ionisiert werden. Die Ionisierung der neutralen Analyten erfordert jedoch den Zusatz von flüchtigen Elektrolyten (Säuren, Basen, Puffer).

In Massenspektrometern werden als Massenanalysator häufig Quadrupole eingesetzt, denn die Geräte können kompakt und kostengünstig gebaut werden. Ideale Quadrupolfelder benötigen Stäbe mit hyperbolischem Profil. In der Praxis werden jedoch runde Stäbe verwendet. Sie dienen paarweise als Elektroden. An die jeweils gegenüberliegenden Stäbe wird eine positive bzw. negative Gleichspannung angelegt, die mit einer Wechselspannung überlagert ist. Jeweils die beiden gegenüberliegenden Paare sind an eine um 180 Grad phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung angeschlossen. Zusätzlich liegt an den Stabpaaren noch eine Gleichspannung an. Zwischen den Stäben bildet sich ein elektrisches Quadrupolfeld aus.



**Abb. 23: Quadrupol [298]**

Ionen verschiedener Massen bewegen sich axial in das Stabsystem hinein, durch das sie sich mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit hindurch bewegen. Das angelegte Quadrupolfeld lenkt die Ionen in X- und Y-Richtung ab, sodass sie schraubenförmige Bahnen durch das Massenfilter beschreiben. Abhängig vom Verhältnis von Frequenz und Amplitude der Wechselspannung sowie der Gleichspannung können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) das Quadrupol auf einer stabilen Flugbahn passieren. Andere Ionen werden ausgeblendet indem sie auf die Stäbe prallen und entladen werden.

Durch Variation der angelegten Spannungen kann man den gesamten Massenbereich scannen. Es gibt dazu zwei Möglichkeiten: Entweder variiert man die Frequenz und hält die Spannungen konstant, oder man variiert die Spannungen und hält die Frequenz konstant. Um von einer Masse zu einer schwereren Masse zu wechseln, wird bei konstanter Frequenz der Wechselspannung sowohl die Wechselspannung als auch die Gleichspannung erhöht.

Weil das Quadrupol nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung trennt, kann mit einem solchen Massenspektrometer ein einfach geladenes Ion mit einer bestimmten Masse nicht von einem doppelt geladenen Ion mit der doppelten Masse unterschieden werden. Bedingt durch das Funktionsprinzip ist es mit einem Quadrupol zudem nicht möglich, gleichzeitig mehrere Massen zu bestimmen. Allerdings können die an den Elektroden anliegenden Spannungen innerhalb von 3ms oder weniger verändert werden, so dass durch ein sehr schnelles Springen von einer Masse zur nächsten eine quasi-simultane Detektion für einen bestimmten Massenbereich, die kontinuierlich abgefahren wird, möglich ist [299-301].

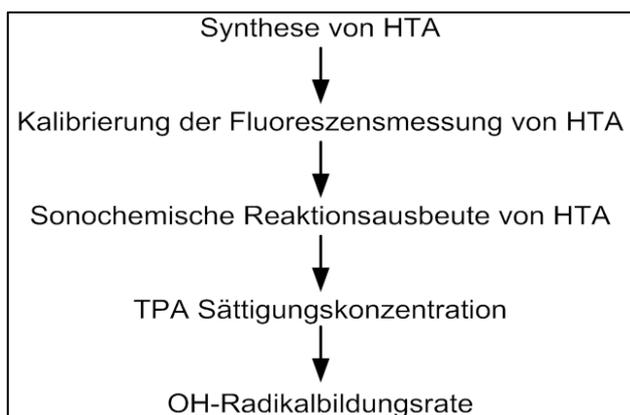
Der Informationsgehalt von MS/MS-Spektren kann bei der Aufklärung chemischer Strukturen hilfreich sein. Voraussetzung ist jedoch, dass eine schlüssige Interpretation des beobachteten Fragmentierungsmusters möglich ist. Die in Triplepolmassenspektrometern durch Stoßinduzierte Kollision (CIS) gewonnenen MS/MS-Spektren unterscheiden sich deutlich von Massenspektren, die durch Elektronenbeschuss (EI) mit 70eV in der GC-MS erhalten werden. Dementsprechend können die Fragmentierungsmechanismen, die seit Bestehen der Elektronenstoßionisierung für die Interpretation der EI-Spektren aufgestellt wurden, nicht für

die Deutung der CID-Spektren genutzt werden. Ebenso sind die sehr umfangreichen Spektrenbibliotheken, die inzwischen für EI-Spektren existieren, nicht auf CID-Spektren anwendbar.

## 4. Experimentelles

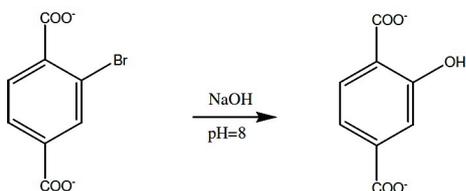
### 4.1. Bestimmung der Radikalbildungsrate

Die Schritte, die nach [93] anhand der Umsetzung von Terephthalsäure (TPA) zu Hydroxyterephthalsäure (HTA) zur Bestimmung der Radikalbildungsrate führen, sind in dem folgenden Fließbild dargestellt.



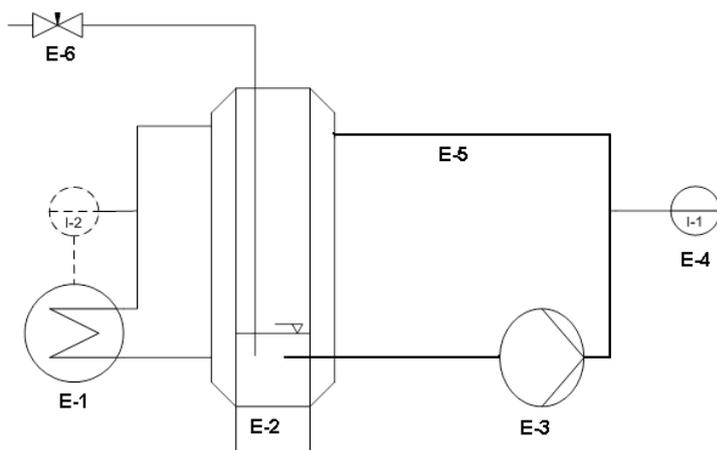
**Abb. 24: Fließbild zur Ermittlung der Radikalbildungsrate**

Die Synthese von Hydroxyterephthalsäure (HTA) aus Bromterephthalsäure (Abb. 25) wurde nach [93] durchgeführt.



**Abb. 25: Synthese von Hydroxyterephthalsäure[93]**

Die Reinheitsüberprüfung der synthetisierten HTA wurde mit HPLC-Messungen mit DAD Detektor am System LA Chrom con Merck Hitachi durchgeführt. Die Kalibrierung der Fluoreszenz wurde an dem Fluorezenzdetektor (Merck Hitachi), der für die Online-Messungen am Ultraschall-Behandlungssystem eingesetzt wurde, erstellt. Die sonochemische Reaktionsausbeute von HTA wurde an dem Versuchsaufbau, dargestellt in Abb. 26 sowie Abb. 27, durchgeführt.



**Abb. 26: RI Fließbild Versuchsaufbau, E-1: Kryostat (Lauda), E-2: Ultraschallreaktor (Meinhardt), E-3: Kolbenpumpe (Merck Hitachi), E-4: Fluoreszenzdetektor, E-5: PEEK-Kapillare, E-6: Argonspülung**



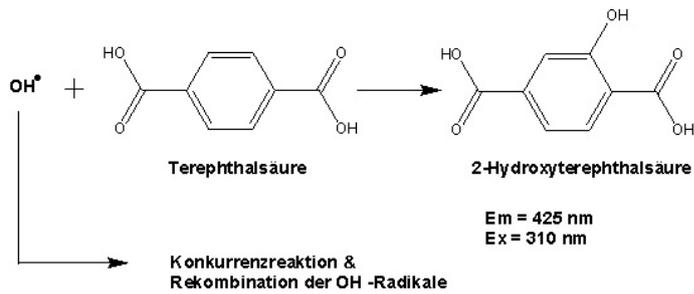
**Abb. 27: Versuchsaufbau mit Meinhardt Mehrfrequenz-Hochleistungs-System**

Das Meinhardt Mehrfrequenz-Hochleistungs-System besteht aus den drei Komponenten: Verstärker, Signalumformer und Ultraschalltransducer (Schallgeber). Über den Signalumformer erreicht man eine Frequenzwahl von: 378kHz, 992kHz und 1175kHz. Die Intensität wird über den Signalumformer eingestellt.

Sowohl TPA als auch HTA liegen als Dianion vor und besitzen einen geringen Dampfdruck. Daher wird das Reaktionsgeschehen innerhalb der Kavitationsblase nicht durch zusätzliche flüchtige Verbindungen beeinflusst. Gleichzeitig können mittels TPA nur die OH-Radikale abgefangen werden, welche die Grenzschicht um die Blase erreichen und infolgedessen für den Abbau gelöster, nicht-flüchtiger organischer Verbindungen zur Verfügung stehen.

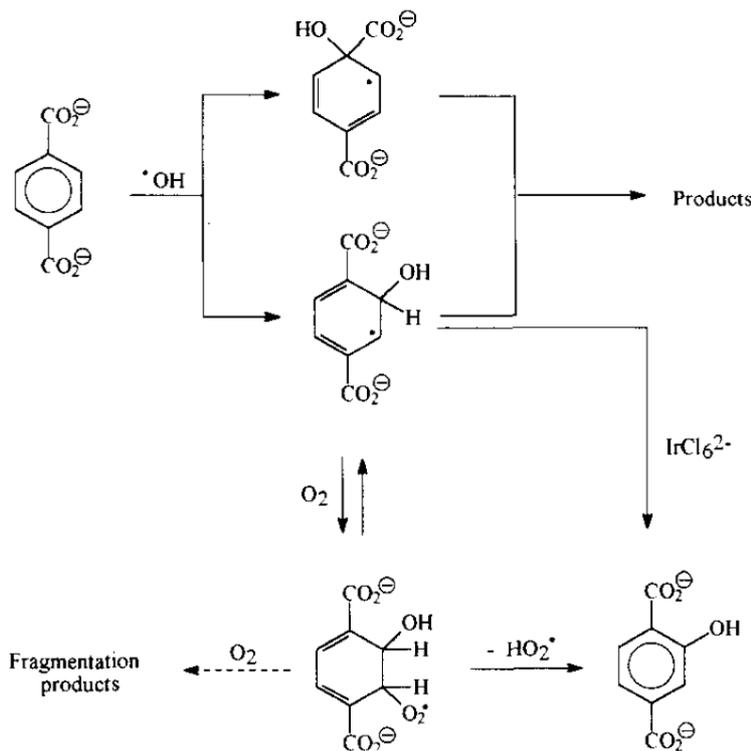
Die  $pK_s$ -Werte von TPA betragen  $pK_{s1}$  3,54 und  $pK_{s2}$  4,46 [302], die von HTA  $pK_{s1}$  2,60 und  $pK_{s2}$  4,35. Das Terephthalat-Dianion wird daher nicht mit Hydroxylradikalen

in der Blase reagieren, sondern es erfasst nur Radikale, welche die Grenzschicht erreichen bzw. in die Flüssigphase entkommen.



**Abb. 28: Radikalische Reaktion von TPA zu HTA**

Bei der Einwirkung von OH-Radikalen auf Terephthalsäure findet zu etwa 85% eine Bindung in ortho-Stellung statt [121]. Als Konkurrenzreaktion bindet das OH-Radikal in iso-Stellung. Das Gleichgewicht ist abhängig vom pH-Wert. Man geht von einer Reaktion pseudo nullter Ordnung aus. Das Zwischenprodukt, das Hydroxycyclohexadienylradikal, reagiert durch Oxidation zu einem Hydroxycyclohexadienylperoxyradikal. Dieses wird, neben Konkurrenzreaktionen, zu Hydroxyterephthalsäure (Abb. 29).



**Abb. 29: Radikalische Reaktion von TPA zu HPA mit Nebenreaktionen [121]**

## 4.2. Messung des Energieeintrags

Wie aus Abb. 30 ersichtlich, kann über Leistungsmessungen das sonochemische Behandlungssystem charakterisiert werden [303]. Aufgezeigt sind die Parameter elektrische Last ( $P_{el}$ ), Grundlast ( $P_G$ ) und akustische Betriebslast ( $P_{ac}$ ). Die kalorimetrische Last ( $P_{cal}$ ) wird über kalorimetrische Messungen ermittelt. Die elektrische Last stellt die Gesamtlast des Systems dar. Der Ultraschallgenerator erzeugt eine Hochfrequenzwechselfeldspannung. Dabei treten Wärmeverluste  $P_G$  (Grundlast) auf, so dass nur  $P_{ac}$  zum Eintrag in die Lösung zur Verfügung steht. Der Wirkungsgrad ( $\eta_{ac}$ ) beschreibt das Verhältnis von  $P_{el}$  zu  $P_{ac}$ . Die Effizienz der Radikalbildung ( $G$ ) ist als das Verhältnis von Radikalbildungsrate ( $R_{*OH}$ ) zur akustischen Betriebslast ( $P_{ac}$ ) definiert.

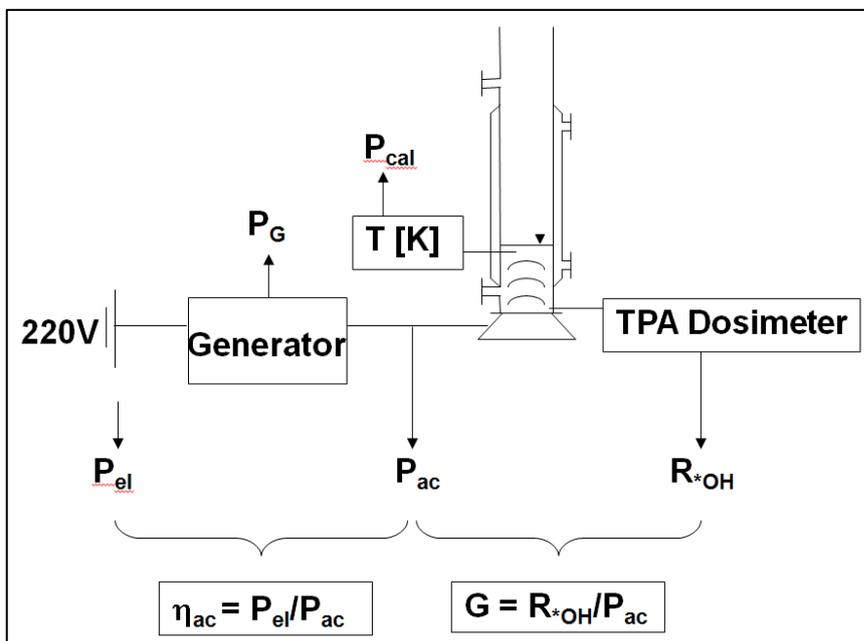
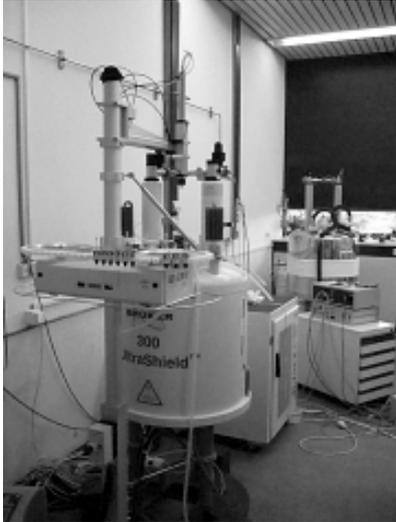


Abb. 30: Leistungscharakterisierung von Ultraschallsystemen [303]

### 4.3. $^{19}\text{F}$ -NMR Messungen der perfluorierten Substanzen

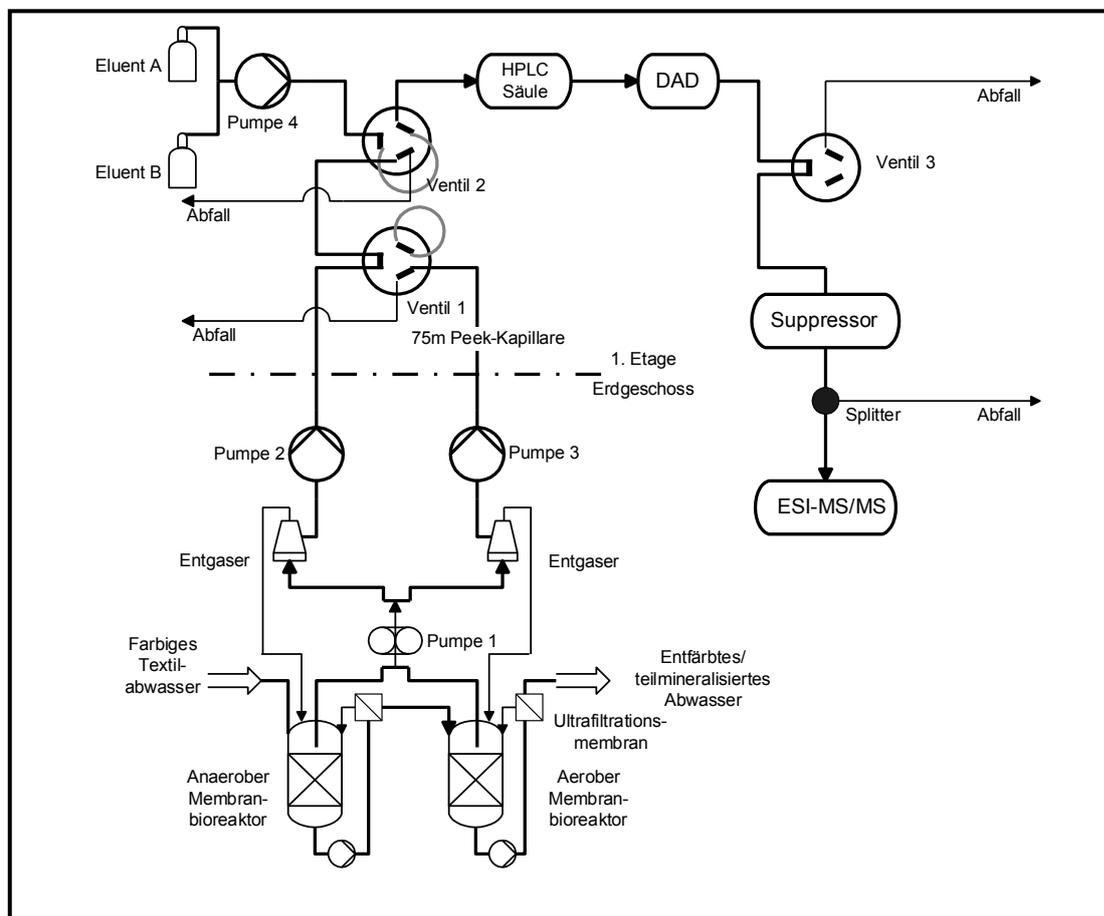
Die  $^{19}\text{F}$ -NMR Messungen wurden an einem Bruker Avance II 300 (Abb. 31) in der Universität zu Köln durchgeführt. Das Gerät hat einen 7.0 Tesla Narrow Bore-Magnet.



*Abb. 31: Bruker Avance II 300 [304]*

## 4.4. Online-Analysensystem IPC-DAD-Supressor-ESI-MS<sup>n</sup> für den Bioreaktor

In Abb. 32 ist der Aufbau des Analysenverfahrens zum kontinuierlichen Monitoring des anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens dargestellt.



**Abb. 32: Online MF-IPC-DAD-Supressor-ESI-MS<sup>n</sup> Messsystem [154]**

In den Bioreaktoren befinden sich Mikrofiltrations-Inline-Sonden, über die mit einer Schlauchpumpe (Pumpe 1) Probe gefördert wird [154]. Die Filtrate werden in einen Entgaser gepumpt, aus dem sie mit einer definierten Flussrate von Kolbenpumpen (anaerob: Pumpe 2, aerob: Pumpe 3) in Kapillaren eingespeist werden, die an ein 6-Wege-Ventil (Ventil 1) angeschlossen sind. Die Pumpen 1-3 werden manuell bedient.

Für die Verbindung der Probenahme im Technikum im Erdgeschoss zur LC-MS im Labor in der 1. Etage werden 1/16"-Kapillaren mit 75m Länge und einem Innendurchmesser von 0,5mm aus PEEK verwendet. Je nach Förderleistung der Probenahmepumpen variierten die Totzeiten bis zur Analyse im Bereich von 15 bis 30 Minuten.

In Ventil 2 (6-Wege-Ventil) durchläuft das Filtrat eine Injektionsschleife (10 $\mu$ L Injektionsvolumen) und wird in einen Sammelbehälter geführt. Die binäre HPLC-

Pumpe (Pumpe 4) fördert die Eluenten (Tetrabutylammoniumacetat und Acetonitril) ebenso über Ventil 2. Die Ventile 1 und 2 lassen sich über die LC-MS-Methode in der Gerätesoftware Analyst 1.4 ansteuern. Durch Umschalten des Ventils 2 erfolgt die Injektion der Probe auf die HPLC-Säule.

Der chromatographischen Trennung ist ein Diodenarray-Detektor (DAD) nachgeschaltet. Das aus dem DAD austretende Eluat wird zu Ventil 3 (integriert am Massenspektrometer) geführt, das über die Methode gesteuert wird. Das Eluat durchläuft den Kationensuppressor, um die Tetrabutylammoniumacetat-Ionen (TBAAC) des eingesetzten Ionenpaarreagenz vor dem Eintritt in das ESI-Interface (Ionenquelle) abzutrennen. Die Injektion in das ESI-MS/MS erfolgt nach dem Splitten des Eluats.

Die Ventile 1-3 und die Geräte HPLC, DAD, Suppressor und ESI-MS/MS sind automatisierte und werden über die Methoden in der LC-MS-Software Analyst 1.4 (AB-Sciex) programmiert und gesteuert. Die im Massenspektrometer eingesetzten Gase werden mit einem Stickstoffgasgenerator der Firma PEAK Science, Schottland aus Luft generiert und bestehen laut Hersteller aus Stickstoff mit einer Reinheit von 99,999%.

Die Abb. 33 zeigt das Blockfließbild des an der FH Köln etablierten Online-Analysensystems IPC-DAD-Supressor-ESI-MS<sup>n</sup>.

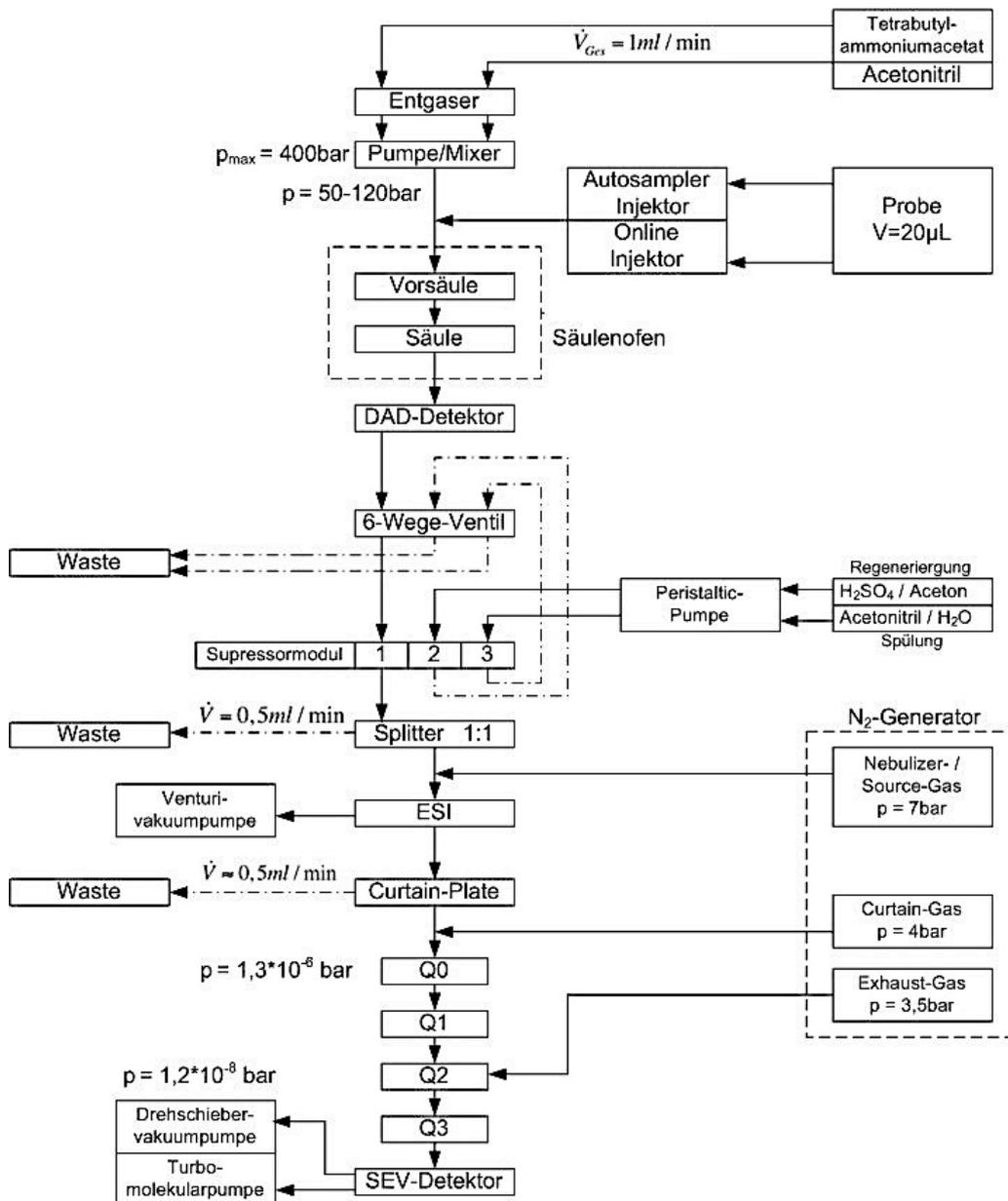


Abb. 33: Blockfließbild der Offline/ Online MF-IPC-DAD-Supressor-ESI-MS<sup>n</sup> Messung

#### 4.4.1. Chromatographische Trennung [154]

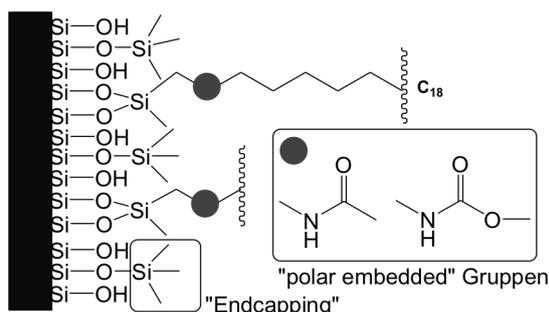
Die Kalibrierung des Analysenverfahrens erfolgte mit matrixfreier Standardlösung aus in HPLC-Wasser gelöstem DRIMARO. Aufgrund der Verunreinigungen der Referenzsubstanz beinhaltete die Standardlösung Anteile an anorganischen Salzen und organischen Verbindungen aus der Farbstoffsynthese.

Die spezifischen Daten für die eingesetzte Säule sind in Tab. 13 aufgelistet.

Typ	Modifikation	L x d [mm]	d <sub>p</sub> [µm]	Hersteller
ProntoSIL AQ	C18, pep*	53 x 4	3	Bischoff, Leonberg

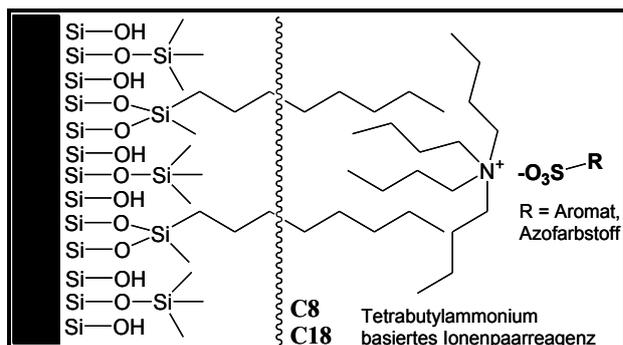
**Tab. 13: Säule für die Ionenpaarchromatographie, \*pep = polar endcapped phase**

Merkmal dieser Säulen ist die Modifizierung des Kieselgels (polares Endcapping) zur Unterdrückung der Wechselwirkung von Analyten mit den freien Silanolgruppen (Abb. 34). Wechselwirkungen können bei basischen Verbindungen zu Tailing und bei sauren Verbindungen zu Donnan-Ladungsabstoßungsreaktionen führen. Durch das polare Endcapping wird eine bessere Benetzbarkeit der Alkylketten mit wässrigem Eluenten bewirkt.



**Abb. 34: C18 RP-Phase mit Endcapping [305]**

Als Ionenpaarreagenz wird Tetrabutylammoniumacetat eingesetzt (Abb. 35). Aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit sind Tetraalkylammonium-Salze, die häufig bei sulfonierten Verbindungen eingesetzt werden, für die LC-MS-Kopplung nicht gut geeignet. Zur Kopplung von Tetrabutylammonium-Ionenpaarchromatographie mit Massenspektrometrie sind Methoden zur Analyse von linearen Alkylsulfonaten in der Literatur beschrieben [306, 307]. Das Vorschalten eines Ionen-Suppressors vor dem Massenspektrometer verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis um zwei Größenordnungen [154, 308]. Als Nachteil erweist sich die Adsorption kationischer Verbindungen am Suppressor, der unspezifisch neben den Tetrabutylammoniumacetat-Kationen auch andere Kationen festhält.



**Abb. 35: Kieselgel mit Ionenpaarreagenz TBAAc [154]**

Vor dem Massenspektrometer findet eine Detektion mit einem Diodenarray (DAD) statt. Der DAD misst die Lichtabsorption im UV/Vis Bereich (200-700nm) und liefert Informationen über wellenlängenspezifische Extinktionen. Für Quantifizierungen kann der DAD besser geeignet sein als das MS, da die Lichtabsorption über einen großen Konzentrationsbereich linear ist.

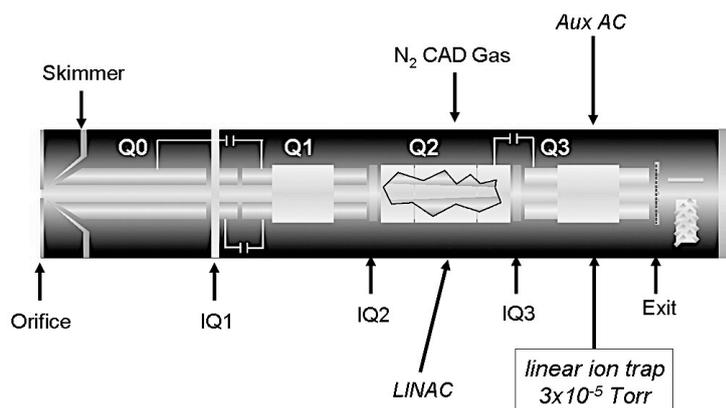
#### 4.4.2. Massenspektrometrie



**Abb. 36: Massenspektrometer QTrap 2000 von AB-Sciex [309]**

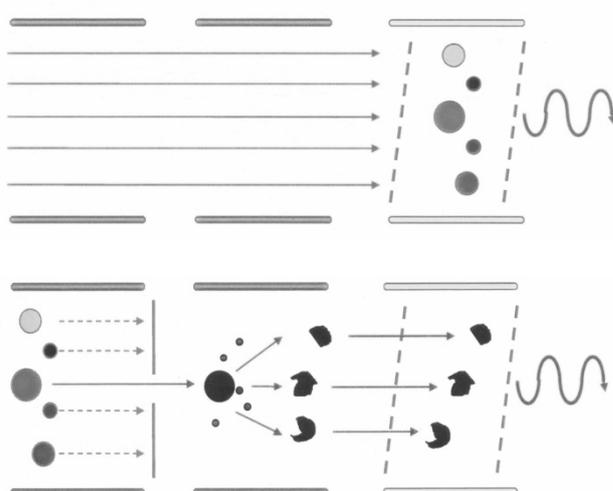
Die Kalibrierung des Massenspektrometers wird mit einem Poly-Propylen-Glykol-Standard (PPG) im negativen & positiven Ionisierungsmodus durchgeführt. Es werden die Kalibrierungsparameter Intensität, Peakschärfe, DAC-Wert, RF-Wert und Peakaufösung mit vorherigen Kalibrierungen verglichen. Die Systemleistung wird zusätzlich mit der Messung von Blanks überprüft.

Die Abb. 37 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Massenspektrometers API 2000 QTRAP von ABSciex. Es handelt sich um ein lineares Triple-Quadrupol Massenspektrometers mit (LINAC-) Kollisionszelle als zweiten Quadrupol (Q2) und Ionenfalle („QTrap“) als dritten Quadrupol (Q3).



**Abb. 37: API 2000 QTRAP Massenspektrometer (AB Sciex)**

Das Massenspektrometer bietet die Möglichkeit verschiedener Messmethoden durch die Steuerung der Quadrupole sowie der QTrap. Die zwei bedeutendsten Methoden für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen sind Enhanced MS Scan (EMS) und Enhanced Product Ion Scan (EPI).



### **EMS**

Q1: Transfer der Ionen (RF), Q2: Transfer der Ionen (RF), Q3: Spektrum mit definierten Massenbereich messen (Scan)

### **EPI**

Q1: Filtern nach bestimmten  $m/z$ -Verhältnis (SIM), Q2: Fragmentierung  
Q3: Spektrum mit definierten Massenbereich messen (Scan)

**Abb. 38: Darstellung der zwei verschiedenen Messmodi EMS, EPI**

Beim Massenspektrometer verläuft die Signalstärke im Vergleich zu DAD-Detektion in einem relativ kleinen Bereich linear zur Konzentration. Die Ionenausbeute in der ESI-Quelle ist in hohem Maße von dem Elutionsmittel abhängig, was sich bei der Gradientenfahrweise der Elutionsmittel (TBAAC, Acetonitril) bemerkbar macht. Die Quantifizierung von sehr kleinen und sehr großen Konzentrationen sollte deshalb wenn möglich mit dem DAD erfolgen.

Anorganische und organische Verunreinigungen von Proben haben bei der quantitativen Bestimmung mit LC-MS einen großen Einfluss auf die Ionisierung im Elektrospray Interface [310-319]. Drei Probleme führen bei der MS-Detektion zu einer erhöhten Messunsicherheit bei der Quantifizierung: Matrixeffekte, Adduktbildung und Interferenzen. Die Matrixeffekte auslösenden Ursachen sind vielfältig: Behinderung des Zugangs von Analyten zur Tropfenoberfläche im

Elektrospray, Störungen bei der Emittierung geladener Analyten aus der Gasphase und Komplexierung von Analyten durch Matrixverbindungen [310]. Nicht flüchtige Kontaminationen führen bei kontinuierlicher Messung zu Ablagerungen an der „Curtain Plate“ und können bis zum Quadrupol „Q0“ getragen werden. Diese auf anorganische und organische Substanzen zurückzuführenden Verunreinigungen vermindern insgesamt die Empfindlichkeit des Messinstruments und die Reproduzierbarkeit der Messungen.



Das zu behandelnde Farbstoffkonzentrat wird bei kontinuierlicher Betriebsweise aus einem Vorlagebehälter mit der Dosierpumpe P200 in den anaeroben Bioreaktor B100 gepumpt. Eine elektrische Begleitheizung wird von B115 geregelt und temperiert den Reaktor auf 37°C. Die Industrieschlauchpumpe P300 wälzt das Reaktorbetriebsvolumen von 30 - 40L mit einer Fördermenge von 70-120L\*h<sup>-1</sup> maximal 4 mal pro Stunde um. Die Durchflussmessung erfolgt an B117. Über einen Bypass werden Leitfähigkeit (B118) und Redoxpotential (B112) kontinuierlich gemessen. In Abhängigkeit vom Redoxpotential wird über das NI Labview Steuerprogramm Ethanol in den Reaktor dosiert [320] (nicht in Abb. 39). Der pH-Wert wird über die Messstelle B111 mit den Dosierpumpen P120 (Säure) und P130 (Base) geregelt. Der Reaktor kann mit Stickstoff gespült werden. Die Füllstandsmessung erfolgt über die Bestimmung des hydrostatischen Druckes am Reaktorboden mit B116. Ein Crossflow-Membranmodul, bestehend aus zwei Membranen, ist nach der Schlauchpumpe P300 angebracht. Der Betriebsdruck der Membranen wird über die Einstellung eines Haarnadelventils eingestellt. Das Membranmodul ist in Abb. 39 nicht eingezeichnet. Das Filtrat wird in B200 gesammelt und kann mit Hilfe der Dosierpumpe P210 direkt in den aeroben Reaktor B300 geleitet werden.

Der aerobe Bioreaktor ist in gleicher Weise wie B100 aufgebaut. Abweichend ist, dass der Reaktor nicht beheizt wird, das Redox-Potential nicht geregelt wird sowie dass anstelle einer Stickstoffspülung Luft eingespeist wird.

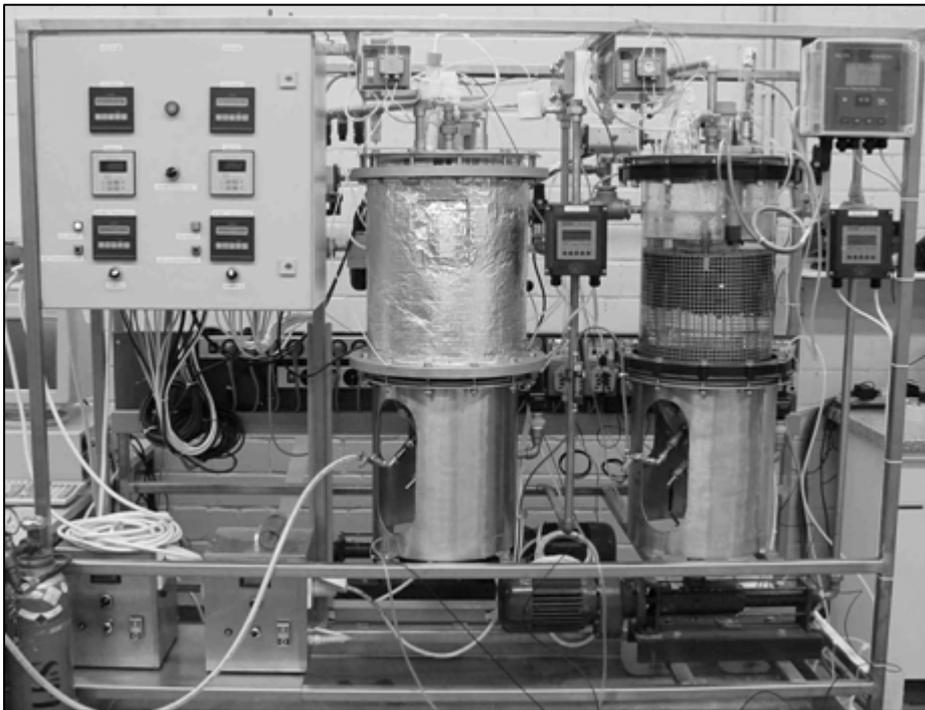
Der Reaktor wird bei Umgebungstemperatur betrieben. Die Temperaturmessung erfolgt an B315. Über eine keramische Membran M500 wird gefilterte (F10, F20) Luft in die Rücklaufleitung eingebracht. Die Bestimmung der Konzentration des gelösten Sauerstoffes erfolgt über die Sauerstoffelektrode B319 am Kopf des Reaktors. Die Industrieschlauchpumpe P310 wälzt das Reaktorbetriebsvolumen von 30-40L mit einer Fördermenge von 70-120L\*h<sup>-1</sup> maximal vier mal pro Stunde um. Die Durchflussmessung erfolgt an B317. Über einen Bypass werden Leitfähigkeit (B318) und Redoxpotential (B312) kontinuierlich gemessen. Der pH-Wert des Bioreaktors wird über die Messstelle B311 mit den Dosierpumpen P120 (Säure) und P130 (Base) geregelt. Die Füllstandsmessung erfolgt über die Bestimmung des hydrostatischen Druckes am Reaktorboden mit B316. Ein Crossflow-Membranmodul, bestehend aus zwei Membranen, ist nach der Schlauchpumpe P300 angebracht. Das Membranmodul ist in Abb. 39 mit vier anstelle von 2 Membranen eingezeichnet. Über ein Haarnadelventil wird der Betriebsdruck der Membranen eingestellt. Das Filtrat wird in B400 gesammelt und mit Hilfe der Dosierpumpe P220 als Produktstrom in einen Sammelbehälter exportiert.

Die Reaktoren B100 und B300 besitzen einen Metall-Käfig, in dem sich aktivkohlebeschichtete Polyurethan-Schaumwürfel (Levapor) befinden [251-257]. Im anaeroben und aeroben Bioreaktor sind die mittleren hydraulischen Verweilzeiten (3,5 - 10 Tage) durch die Durchflussmenge (0,15 - 0,4L\*h<sup>-1</sup>) durch die Membranen limitiert.

Über die beiden Mikrofiltrations-Inline-Sonden IL100 und IL300, die von der Schlauchpumpe P320 beprobt werden, wird durch die HPLC-Pumpen P160 und P170 Probe in das Bypass-System eingespeist.

Beide Bioreaktoren sind mit einer temperaturkompensierten potentiometrischen pH-Wert-Messung mit Zweipunktregelungen ausgestattet (anaerob: Messtelle B111, aerob Messtelle B311), die den pH-Wert auf 7,0 durch Dosierung von  $H_2SO_4$  und NaOH regeln. Das Redoxpotential wird über potentiometrische Elektroden in beiden Reaktoren gemessen (anaerob: Messtelle B112, aerob Messtelle B312), die als Bezugssystem Ag/AgCl haben. Im aneroben Reaktor wird das Redoxpotential durch Dosierung von Ethanol geregelt [320]. Die pH-Elektrode, der Temperaturfühler und die Redoxelektrode befinden sich in der Rohrleitung, die kontinuierlich von den Umwälzpumpen P300 und P310 mit Reaktorinhalt durchströmt wird. Zur Kontrolle des Salzgehaltes wird die Leitfähigkeit des Reaktorinhaltes in der Umlaufleitung gemessen (anaerob: Messstelle B118, aerob Messstelle B318).

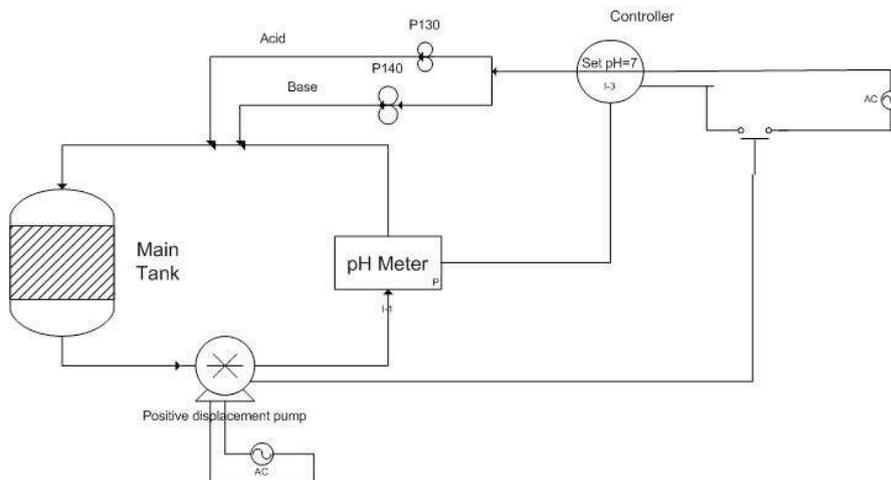
Abb. 40 zeigt ein Foto des zwei-stufigen Technikums-Bioreaktors.



**Abb. 40: Anaerob-aerob Bioreaktor**

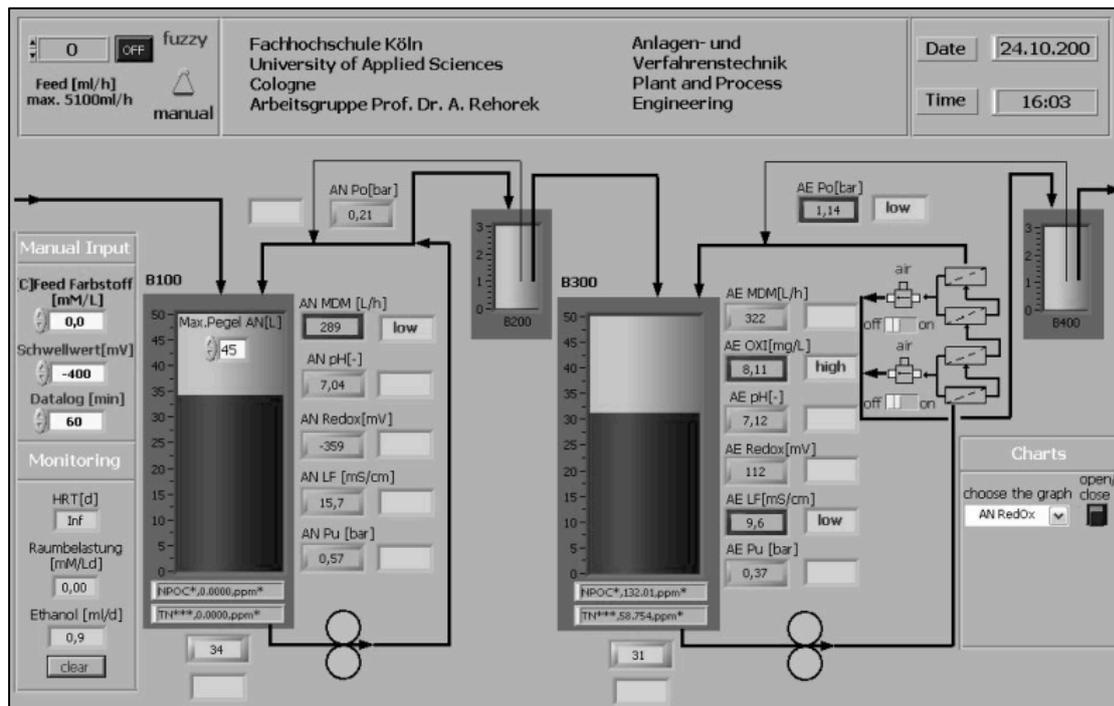
Beide Umwälzpumpen verfügen über einen Trockenlaufschutz, der an die Massendurchflussmessstellen gekoppelt ist (anaerob: Messtelle B117, aerob Messtelle B317). Sinkt der Durchfluss, wird die Umwälzpumpe ausgeschaltet. Eine zweite Absicherung wird durch die interne Schlauchüberwachung der Industrieschlauchpumpen gewährleistet. Bei Überschreiten des maximalen Druckes schaltet die Pumpe aus, weil ein Defekt des Schlauches durch Abnutzung vorliegen kann.

Die Pumpenausschaltung wurde im Rahmen dieser Arbeit durch ein betreutes Masterprojekt in Anbetracht auf die fortlaufende pH-Regelung im Bypass [321] optimiert. Ziel war es, dass die pH-Wert Regelung bei Pumpenausfall stoppt, denn bei Pumpenausfall wird der Reaktorinhalt nicht vermisch und der Bypass nicht gespült. Das führte dazu, dass Säure und Base zudosiert wurden und im Bypass stets derselbe Wert gemessen wurde. Letztendlich geriet der pH-Wert im Reaktor außer Kontrolle. Die Aufgabe konnte gelöst werden und es wurde eine Schaltung etabliert, die die pH-Wert Regelung bei Pumpenausfall ausschaltet (Abb. 14).



**Abb. 41: Gekoppelte Notfall-Ausschaltung der pH-Wert Regelung bei Ausfall der Umwälzpumpe [321]**

Die Messstellen B110-113, B116-118, B210, B310-313, B316-319 sind über ein Daten-Interface mit der Automatisierungssoftware LabView verbunden. Die Daten werden gesammelt, visualisiert und automatisch dokumentiert. Die Pumpe P200 und somit der Feedstrom (sowie P210 und P220) werden über LabView (B110, B210, B310) angesteuert. Die Zugabe von Ethanol als Induktor erfolgt abhängig vom Redoxpotential über einen Fuzzy-Controller. Das Programm wurde zur Regelung und Messwerteüberwachung der Bio-Membran-Reaktor Anlage mit der LabView Version 7.1 Software entwickelt [320]. Abb. 42 zeigt die Bedienungsfläche des Programms.



**Abb. 42: Labview Bedienungsoberfläche für den Anaerob-aerob Bioreaktor [22]**

Die Bestimmungen der Summenparameter Farbzahl (DFZ) und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) wurden im Labor durchgeführt. Der CSB wurde mit dem Schnelltest LCK414 von Hach Lange und dem Photometer DR 2800 von Hach Lange ermittelt. Die Farbzahl wurde ebenfalls mit dem Photometer DR 2800 nach der Formel 1 ermittelt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Bestimmung der Radikalbildungsrate

#### 5.1.1. Hintergrund

Für die Sonochemie in Wasser ist die Kavitation mit der Erzeugung von Radikalen sowie hohen Temperaturen für die Pyrolyse entscheidend [303]. Die Radikalausbeute ist durch „Radikalfänger“ messbar. Eingesetzt werden kann Terephthalsäure (TPA), die durch Radikale zu Hydroxyterephthalsäure (HTA) umgesetzt wird (Dosimetrie) [93]. Es wird beschrieben, dass die Terephthalsäure-Dosimetrie eine verlässliche Methode für das Monitoring von Kavitations-Effekten von Ultraschall in wässrigen Medien ist. Die Fluoreszenz Ausbeute liefert Messungen der Effizienz der [OH]-Radikal-Produktion. Die Bildung des fluoreszierenden Hydroxyterephthalat lässt sich anhand des Fluoreszenzsignals durch einen Fluoreszenzdetektor online verfolgen. Die Radikalbildung wird wie folgt berechnet:

$$R(\text{OH}^*) = \frac{v_{fl}}{f_k \cdot \frac{A}{100}}$$

*Formel 3: Radikalbildungsrate [93]*

$R(\text{OH}^*)$	(OH <sup>*</sup> )-Bildungsrate [ $\mu\text{Mol}/\text{L}\cdot\text{min}$ ]
$v_{fl}$	Fluoreszenzanstieg [ $I_{fl}/\text{min}$ ]
$f_k$	Kalibrierfaktor [ $I_{fl} \cdot \text{L}/\mu\text{Mol}$ ]
A	Ausbeute (%)

Ermittelt wird die Radikalbildungsrate bei der Frequenz 387 kHz bei mittlerer und maximaler Intensität des Leistungsgebers.

#### 5.1.2. Synthese von Hydroxyterephthalsäure und Reinheitsbestimmung mit HPLC

Das verwendete, instabile Hydroxyterephthalat wurde 2008 im Labor der FH Köln aus Bromterephthalsäure synthetisiert [93, 98]. Das Gebinde mit Hydroxyterephthalat wurde unter Argon-Atmosphäre verschlossen und lichtgeschützt bei Zimmertemperatur gelagert.

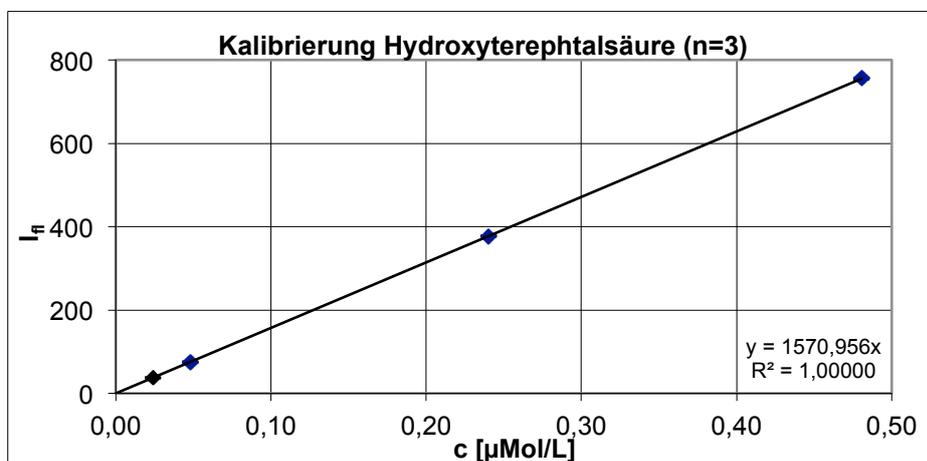
Die Produktreinheit wurde in einer Dreifachbestimmung mit einer HPLC-DAD-Methode mit Terephthalat als externem Standard ermittelt. Zur Bestimmung der Reinheit wurde eine Kalibriergerade mit sechs Punkten aufgenommen. Die Standardabweichung der Dreifachbestimmung beträgt 0,7%.

Das 2008 synthetisierte Hydroxyterephthalat hatte nach der Synthese 68% Reinheit [98], 2012 beträgt die Reinheit 48%. Die Reinheit des Präparats hat von 2008 bis 2012 um 20% abgenommen. Bei Annahme einer linearen Abnahme verlor es also im Schnitt pro Jahr 5% an Reinsubstanz.

Für die Erzielung von höherer Reinheit als das vorliegende Präparat wurde neues Hydroxyterephthalat synthetisiert. Dieses hat nach der Synthese eine ermittelte Reinheit von 63%.

Die in [93] angegebene Reinheit von 96,50% wurde in beiden Fällen der Synthese nicht erreicht, wobei die Beschreibung der Synthese ohne Abweichung befolgt wurde.

Abb. 43 zeigt die Kalibrierung der Fluoreszenz von Hydroxyterephthalat im Konzentrationsbereich  $c=0,024$  bis  $0,48\text{mMol/L}$ . Die Anregung findet bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 315\text{nm}$  statt und die Fluoreszenz wird bei  $\lambda_{\text{Em}} = 425\text{nm}$  gemessen. Es wurde eine dreifache Bestimmung durchgeführt, bei der die Standardabweichung weniger als 0,1% beträgt.



**Abb. 43: Fluoreszenzkalibrierung Hydroxyterephthalsäure**

Die Gleichung zur Ermittlung unbekannter HTA-Konzentrationen anhand der Fluoreszenz lautet:

$$I_{\text{fl}} = f_{\text{k}} \cdot c$$

**Formel 4: Fluoreszenzintensität [93]**

$$f_{\text{k}} = \frac{I_{\text{fl}}}{c}$$

**Formel 5: Kalibrierfaktor Fluoreszenz**

$I_{\text{fl}}$  Fluoreszenzwert (dimensionslos)

$f_{\text{k}}$  Fluoreszenz-Kalibrierfaktor [ $I_{\text{fl}} \cdot \text{L/Mol}$ ]

$c$  Konzentration [ $\text{Mol/L}$ ]

Der Kalibrierfaktor  $f_{k(\text{HTA})}$ , der zur Berechnung der Radikalbildungsrate benötigt wird, beträgt  $1571 \text{ [I}_{\text{fl}}\cdot\text{L}/\mu\text{Mol}]$ . Die Kalibrierung ist im Konzentrationsbereich von  $0,024$  bis  $0,48\text{mMol/L}$  Hydroxyterephthalsäure linear.

Die Ermittlung der Radikalbildungsrate für die Messungen bei maximaler Intensität wurde drei Monate später bestimmt. Hierzu wurde erneut eine Kalibrierung des Detektors durchgeführt und ein Fluoreszenzanstieg von  $1649 \text{ [I}_{\text{fl}}\cdot\text{L}/\mu\text{Mol}]$  ermittelt.

Die Reinheit hat keine Auswirkung auf die Kalibrierung der Fluoreszenz und somit auf den Kalibrierfaktor, da die Reinheit in der Berechnung berücksichtigt wird. Die wässrigen Lösungen wurden stets frisch angesetzt, da möglicherweise die Reinheit in wässriger Lösung schneller abnahm als beim gelagerten Feststoff.

Die Kalibrierung der Fluoreszenz über den angegebenen Konzentrationsbereich hat mit  $0,1\%$  eine geringe Standardabweichung und ist aufgrund der Linearität für nachfolgende Versuche anwendbar.

### 5.1.3. Bestimmung der Sättigungskonzentration

Die Sättigungskonzentration wurde nach [93] ermittelt und besagt, bei welcher TPA-Konzentration die meisten gebildeten  $[\text{OH}]$ -Radikale mit dem Radikalfänger TPA zu HTA reagieren. Da die Hydroxyterephthalatmoleküle durch Anregung mit  $\lambda_{\text{Ex}}=315\text{nm}$  bei  $\lambda_{\text{Em}}=425\text{nm}$  fluoreszieren, ist der Fortschritt der Reaktion anhand dieser Fluoreszenz gut zu verfolgen. Voraussetzung ist, dass Terephthalat bei dieser Wellenlänge nicht fluoresziert.

Der Anstieg der Fluoreszenz bei Behandlung mit Ultraschall mit  $378\text{kHz}$  und mittlerer Intensität wurde bei verschiedenen Konzentrationen als Dreifachbestimmung über  $10\text{min}$  ermittelt, um die Sättigungskonzentration bestimmen zu können. Das Volumen betrug bei allen Versuchen  $250\text{mL}$ . Die behandelten Konzentrationen sind  $10 \mu\text{Mol/L}$ ,  $100\mu\text{Mol/L}$ ,  $500\mu\text{Mol/L}$ ,  $1\text{mMol/L}$ ,  $3\text{mMol/L}$  und  $5\text{mMol/L}$ .

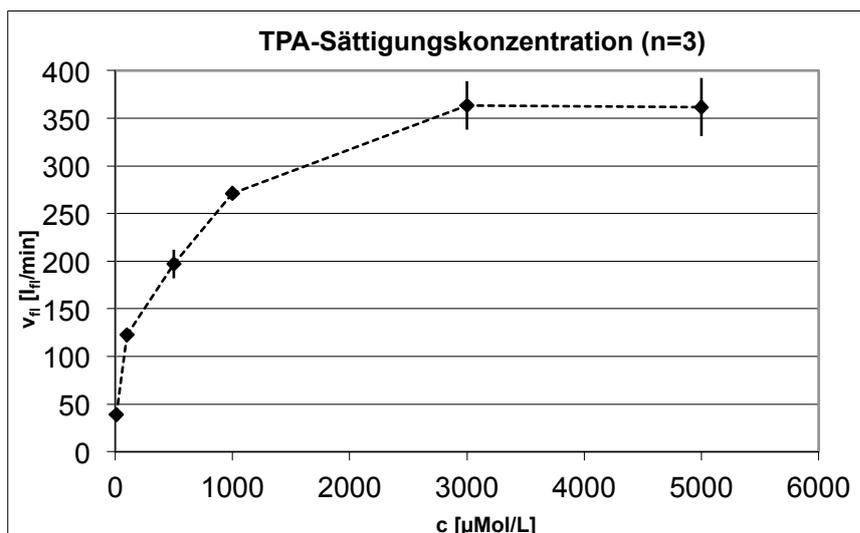
c [ $\mu\text{Mol/L}$ ]	n	$I_{fl}$ / min	STD	Mittelwert
10	1	34,34	4,03	39,00
	2	38,48		
	3	44,18		
100	1	118,35	3,21	122,61
	2	123,38		
	3	126,10		
500	1	185,40	15,10	197,12
	2	218,43		
	3	187,52		
1000	1	275,56	4,76	271,12
	2	273,28		
	3	264,52		
3000	1	363,33	3,07	363,99
	2	368,04		
	3	360,60		
5000	1	377,91	30,31	361,60
	2	387,77		
	3	319,12		

**Tab. 14: Ermittlung des Fluoreszenzanstiegs bei mittlerer Intensität und 378kHz bei verschiedenen Konzentrationen**

Anhand der in Tab. 14 dargestellten Fluoreszenzanstiege lässt sich die Sättigungskonzentration der sonochemischen Behandlung von Terephthalat bei mittlerer Intensität bestimmen (vgl. Abb. 44). Die Sättigungskonzentration ist bei  $c=3,0\text{mMol/L}$  erreicht.

Die Sättigungskonzentration sagt aus, dass bei dieser Konzentration die maximale Intensität der Fluoreszenz erreicht ist. Das bedeutet, dass hier die meisten gebildeten [OH]-Radikale mit Terephthalatmoleküle reagieren und diese als Hauptreaktion zu Hydroxyterephthalat umgesetzt werden.

Bei Konzentrationen oberhalb der Sättigungskonzentration nimmt die Intensität der Fluoreszenz ab, da es zu sogenannten Quenching-Effekten kommt.



**Abb. 44: Sättigungskonzentration bei mittlerer Intensität,  $V = 250\text{mL}$**

Analog zur Bestimmung bei mittlerer Intensität wurde eine Bestimmung bei maximaler Intensität durchgeführt. Hier liegt die Sättigungskonzentration bei  $c=10\text{mMol/L}$ .

#### 5.1.4. Bestimmung der Umsetzung von Terephthalsäure zu Hydroxyterephthalsäure

Da der Umsetzungsgrad (Ausbeute) der Reaktion  $\text{TPA} \rightarrow \text{HTA}$  für die Berechnung der Radikalbildungsrate benötigt wird, muss dieser ermittelt werden. Dies geschieht, indem eine bekannte Konzentration Terephthalsäure sonochemisch behandelt wird und die Bildung von Hydroxyterephthalsäure anhand der Fluoreszenz verfolgt wird. Anhand des erreichten Maximums der Fluoreszenz kann mit Hilfe der Kalibrierung auf die Konzentration geschlossen werden. Da Hydroxyterephthalsäure bei der sonochemischen Einwirkung nicht stabil ist, wird der Fluoreszenzabfall nach Erreichen des Maximums ermittelt und als Korrekturfaktor berechnet.

Die folgenden zwei Diagramme zeigen den Fluoreszenzverlauf der Behandlung von  $V=250\text{mL}$ ,  $c=10\mu\text{Mol/L}$  TPA bei mittlerer Intensität, Abb. 45 ohne Berücksichtigung des Korrekturfaktors für die HTA-Abnahme und Abb. 46 mit Korrekturfaktor.

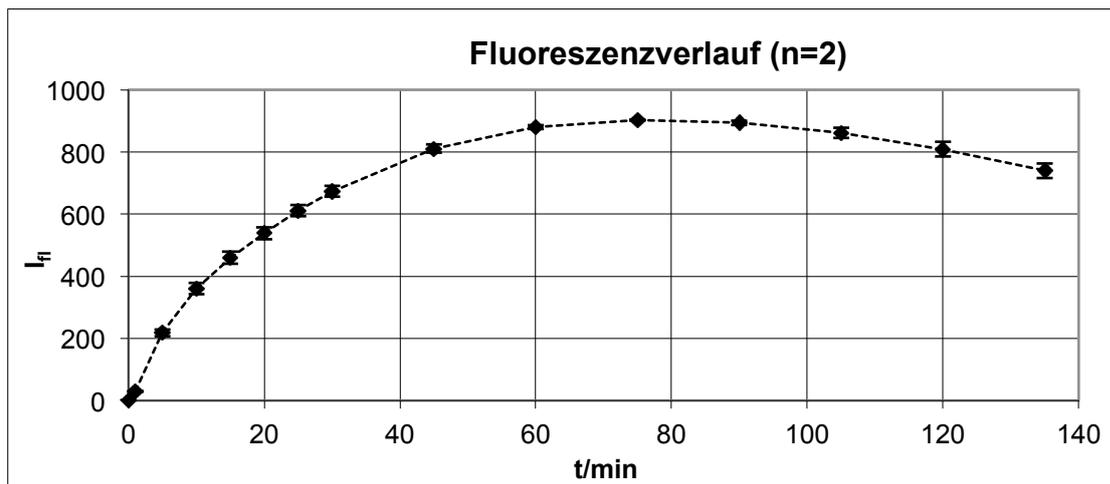


Abb. 45: Fluoreszenzmessung bei 378kHz und mittlerer Intensität,  $V = 250\text{mL}$

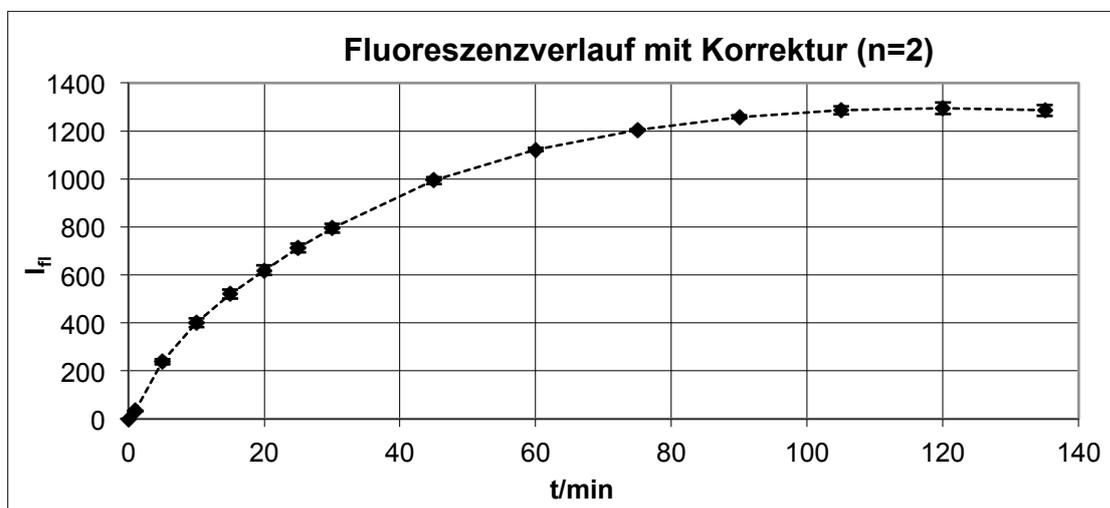


Abb. 46: Fluoreszenzmessung bei 378kHz und mittlerer Intensität mit Korrekturfaktor,  $V = 250\text{mL}$

Anhand der Fluoreszenzwerte aus Abb. 46 sowie des Kalibrierfaktors wird der Umsetzungsgrad von TPA zu HTA nach der folgenden Formel berechnet:

$$A = \frac{c_{HTPA}}{c_{TPA}}$$

Formel 6: Ausbeute (Umsetzungsgrad)

$$A = \frac{I_{fl} / f_k}{c_{TPA}} \cdot 100$$

Formel 7: Ausbeute (Umsetzungsgrad)

A	Ausbeute (%)
$I_{fl}$	Fluoreszenz (dimensionslos)
$f_k$	Kalibrierfaktor [ $I_{fl} \cdot L / \text{Mol}$ ].
$c_{TPA}$	Konzentration TPA [ $\text{Mol/L}$ ]
$c_{HTA}$	Konzentration HTA [ $\text{Mol/L}$ ]

Durch Einsetzen der ermittelten Werte in Formel 7 ergeben sich wie folgt die Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Intensität.

$$A_{(c = 10\mu\text{M}, V = 250\text{mL}, 378\text{kHz}, \text{mittl. Intensität})} = \frac{1286 I_{fl} / (1571 I_{fl} \cdot L / \mu\text{Mol})}{10 \mu\text{Mol/L}} \cdot 100 \cong 8,2\%$$

$$A_{(c = 10\mu\text{M}, V = 250\text{mL}, 378\text{kHz}, \text{max. Intensität})} = \frac{503 I_{fl} / (1649 I_{fl} \cdot L / \mu\text{Mol})}{10 \mu\text{Mol/L}} \cdot 100 \cong 3,1\%$$

Bei der Bestimmung der Sättigungskonzentration (vgl. Abb. 45) wurde eine Konzentration von  $10\mu\text{Mol/L}$  TPA gewählt, da der verwendete Fluoreszenzdetektor maximal bis 1000 Fluoreszenzeinheiten messen kann. Die Abnahme der Fluoreszenz nach Erreichen des Maximums nach etwa 80 Minuten ist darauf zurückzuführen, dass die radikalisch produzierte Hydroxyterephthalsäure durch sonochemische Effekte weiterreagiert. Daher wurde die Abnahme der Fluoreszenz nach 80minütiger Behandlung ermittelt und zu den Messwerten addiert, was den Fluoreszenzverlauf in Abb. 46 ergibt. Der maximale Wert des Fluoreszenzverlaufs wurde verwendet, um die Ausbeute der Reaktion zu berechnen. Bei mittlerer Intensität beträgt die Ausbeute 8,2%, während sie bei maximaler Intensität 3,1% beträgt. Dass der Umsetzungsgrad bei maximaler Intensität geringer ausfällt ist damit zu erklären, dass es zu einer Umlagerung der Gleichgewichte kommt und andere Produkte entstehen anstelle von Hydroxyterephthalsäure [121].

### 5.1.5. Berechnung der Radikalbildungsrate

Die Berechnung der Radikalbildungsrate erfolgt durch einsetzen in die Formel:

$$R(\text{OH}^\bullet) = \frac{V_{fl}}{f_k \cdot A}$$

**Formel 8: Radikalbildungsrate [93]**

$$R(\text{OH}^{\cdot})_{(378\text{kHz, mittl. Intensität})} = \frac{363,33 \text{ I}_{\text{ff}} / \text{min}}{1571 (\text{I}_{\text{ff}} \cdot \text{L} / \mu\text{Mol}) \cdot 0,082} = 2,86 \mu\text{Mol} / \text{L} \cdot \text{min}$$

$$R(\text{OH}^{\cdot})_{(378\text{kHz, max. Intensität})} = \frac{539,49 \text{ I}_{\text{ff}} / \text{min}}{1649 (\text{I}_{\text{ff}} \cdot \text{L} / \mu\text{Mol}) \cdot 0,031} = 10,55 \mu\text{Mol} / \text{L} \cdot \text{min}$$

Bei 378kHz und mittlerer Intensität als auch bei max. Intensität wurden die im Folgenden aufgelisteten Werte ermittelt (Tab. 15, Tab. 16). Zusätzlich wurden die in dieser Arbeit ermittelten Radikalbildungsraten bei 250mL auf 1000mL Behandlungsvolumen extrapoliert. Tab. 16 zeigt Radikalbildungsraten, die in vorherigen Arbeiten an diesem Versuchsaufbau ermittelt wurden, jedoch bei einem Behandlungsvolumen von  $V = 1000\text{mL}$ .

Die Radikalbildung ist bei der Ultraschallerzeugung stark abhängig von der Geometrie des Reaktionsgefäßes sowie vom Volumen der Reaktionslösung, denn Ultraschall breitet sich nicht gleichmäßig aus [93]. Daher ist es üblich die Radikalbildungsrate auf einen Reaktortyp und ein Reaktionsvolumen zu beziehen.

		<b>R(OH<math>\cdot</math>) [<math>\mu\text{Mol} / \text{L} \cdot \text{min}</math>]</b>	<b>V [mL]</b>
Ohrem	Messwert	2,86	250
Ohrem	Berechneter Wert	0,72	1000

**Tab. 15: Radikalbildungsraten bei 378kHz und mittlerer Frequenz**

		<b>R(OH<math>\cdot</math>) [<math>\mu\text{Mol} / \text{L} \cdot \text{min}</math>]</b>	<b>V [mL]</b>
Ohrem	Messwert	10,55	250
Ohrem	Berechneter Wert	2,64	1000
Schulz <sup>[322]</sup>	Messwert	2,55	1000
Thiel <sup>[323]</sup>	Messwert	1,70	1000
Ahmad <sup>[324]</sup>	Messwert	2,23	1000

**Tab. 16: Radikalbildungsraten bei 378kHz und max. Frequenz**

## 5.2. Messung des Energieeintrags

Tab. 17 zeigt die Leistungsparameter für die Ultraschallerzeugung bei der Frequenz 378 kHz bei mittlerer und maximaler Intensität. Aufgezeigt sind die Parameter elektrische Last ( $P_{el}$ ), Grundlast ( $P_G$ ), akustische Betriebslast ( $P_{ac}$ ) und kalorimetrische Last ( $P_{cal}$ ) (vergleiche Abb. 30, Experimentelles). Die kalorimetrische Last ( $P_{cal}$ ) wird anhand einer kalorimetrischen Temperaturmessung über Formel 9 berechnet. Alle anderen Parameter wurden mit einem Leistungsmessgerät bestimmt.

$$P_{ac} = m \cdot c_p \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

**Formel 9: Akustische Betriebslast**

$m$  Masse der beschallten Lösung [kg]

$c_p$  spezifische Wärmekapazität [J/kg·K]

$\Delta T$  Temperaturerhöhung [K]

$\Delta t$  Zeit [s]

378kHz	mittlere Intensität			max. Intensität		
	P [W]	I [A]	cos $\varphi$	P [W]	I [A]	cos $\varphi$
$P_{el}$	219,5	0,914	1	289,9	1,220	1
$P_G$	156,0	0,649	1	156,0	0,649	1
$P_{ac}$	63,5	0,265	1	133,9	0,571	1
$P_{cal}$	10,0	-	-	21,8	-	-

**Tab. 17: Leistungsparameter der Ultraschallerzeugung bei 378 kHz, V = 250mL**

Um die Effizienz der Umwandlung von elektrischer Leistung ( $P_{el}$ ) in akustische Leistung ( $P_{ac}$ ) zu bestimmen, wird der Wirkungsgrad ( $\eta_{ac}$ ) mit Formel 10 berechnet.

$$\eta_{ac} = \frac{P_{ac}}{P_{el}}$$

**Formel 10: Akustischer Wirkungsgrad**

Um einen flächenbezogenen Wirkungsgrad ( $\eta_A$ ) der akustischen Leistung zu berechnen, wird die Formel 11 verwendet. Der Ultraschallgeber hat eine Fläche von 23,4cm<sup>2</sup>.

$$\eta_A = \frac{P_{ac}}{A} \text{ [W/cm}^2\text{]}$$

**Formel 11: Flächenbezogener Wirkungsgrad**

Zur Beziehung der akustischen Leistung auf das Behandlungsvolumen von 250mL wird der volumenbezogene Wirkungsgrad ( $\eta_v$ ) mit Formel 12 berechnet.

$$\eta_v = \frac{P_{ac}}{V} \text{ [W/mL]}$$

**Formel 12: Volumenbezogener Wirkungsgrad**

Zur Beziehung der Radikalbildungsrate auf die akustische Betriebslast ( $P_{ac}$ ) eignet sich die Formel 13 zur Berechnung der sonochemischen Ausbeute.

$$G = \frac{R_{*OH}}{P_{ac}} \text{ [\mu Mol/L} \cdot \text{min} \cdot \text{W]}$$

**Formel 13: Sonochemische Ausbeute**

378kHz	mittlere Intensität	max. Intensität
$\eta_{ac}$	0,29	0,46
$\eta_A$ [W/cm <sup>2</sup> ]	2,71	5,72
$\eta_v$ [W/mL]	0,25	0,54
G [μMol/L·min·W]	0,045	0,079

**Tab. 18: Sonochemische Parameter**

Aus Tab. 18 ergibt sich, dass pro Watt akustischem Leistungseintrag bei mittlerer Intensität 0,045μMol/L·min·W und bei maximaler Intensität 0,079 μMol/L·min·W [OH]-Radikale erzeugt werden. Damit ist die Effizienz der Radikalbildung bei maximaler Intensität um 76% höher als bei mittlerer Intensität.

### 5.3. <sup>19</sup>F-NMR Messungen der sonochemischen Behandlung von PFC

Behandelt wurden in allen durchgeführten Versuchen je 250mL Reaktionsvolumen (c=0,5mMol/L) bei 378kHz. Es wurden Versuche bei mittlerer und maximaler Intensität durchgeführt.

Stoff	M [g/Mol]	Summenformel	Versuche bei mittl. Intensität	Versuche bei max. Intensität	Versuche bei max. Intensität, pH 9,0
PFBA	214,04	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>7</sub> H	t = 180min, n = 2	t = 90min, n = 1	-
PFOA	414,08	C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> F <sub>15</sub> H	t = 180min, n = 2	2 Versuche: t = 60min, t = 90min	2 Versuche: t = 90min, t = 150min
PFOS	538,22	C <sub>8</sub> O <sub>3</sub> F <sub>17</sub> SH	t = 180min, n = 2	-	-

Tab. 19: Durchgeführte Versuche bei 378kHz

Über den Verlauf der jeweiligen sonochemischen Behandlung wurden Proben genommen und mit <sup>19</sup>F-NMR Messungen analysiert. Für die quantitative Bestimmung wurde Trifluoressigsäure mit der Konzentration 0,5mMol/L als interner Standard eingesetzt.

Von den ausgewerteten <sup>19</sup>F-NMR Spektren sind alle Integrale der Signale summiert und aufgetragen worden (Ausreißer wurden eliminiert). Hierfür eignet sich die Darstellung:

$$f_{(x)} = \frac{c_t / c_0}{t}$$

Formel 14: Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit

Die <sup>19</sup>F-NMR Methode ermöglicht den Nachweis der gemessenen PFC mit Konzentrationen kleiner 0,5mMol/L. Durch Zugabe des Standards Trifluoressigsäure ist es möglich, die ausgewerteten <sup>19</sup>F-NMR-Spektren für eine Quantifizierung der Menge des jeweiligen Edukts zu nutzen. Die bekannte Ausgangskonzentration vor der sonochemischen Behandlung wird hierzu in Relation zum internen Standard gesetzt. Die prozentuale Abnahme des Edukts lässt sich anhand der Proben, die während der Behandlung genommen wurden, berechnen.

<sup>19</sup>F-NMR-Messungen haben in erster Linie ein Einsatzgebiet zur Qualifizierung unbekannter Stoffe anhand von Strukturaufklärung mit Spektrenbibliotheken sowie mit Erfahrung. Für die Quantifizierung hingegen sind NMR-Messungen prinzipiell im Vergleich zu quantitativen analytischen Methoden stark fehlerbehaftet. Das ist insbesondere in dem Konzentrationsbereich von kleiner als 0,5mMol/L der Fall. In der Literatur werden für die PFC-Analytik in erster Linie Methoden mit LC-MS beschrieben. Die Auswahl für die analytische Methode fiel auf eine <sup>19</sup>F-NMR-Methode, da die im Labor zur Verfügung stehenden analytischen Instrumente (GC-MS, LC-MS)

direkten Kontakt zu den Proben haben. Die Geräte müssten für die PFC-Analytik einerseits umgerüstet werden (z.B. keine Teflon® Komponenten im Analysensystem oder PFC-absorbierende Materialien) und andererseits müssten sie nach durchgeführter Analytik gereinigt werden bzw. Teile erneuert werden, da sie durch anhaftende PFC verunreinigt wären, was Ergebnisse verfälschen würde.

Der Messfehler wurde bei den Messungen dieser Arbeit reduziert, indem die Versuche zweimalig durchgeführt wurden. Die Standardabweichungen sind zum Teil groß, lassen aber eine Aussage über den Verlauf der Edukt-Konzentrationen zu.

Im Fokus stehen die Substanzen PFOA, PFOS, PFBA. Die beiden Carbonsäuren PFOA und PFBA sollen einen Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die Länge der Kohlenstoffkette der perfluorierten Moleküle auf den Abbauprozess hat. PFOS als Vertreter der perfluorierten Sulfonsäuren hat die gleiche Kettenlänge wie PFOA und soll einen direkten Vergleich der Abbaubarkeit in Abhängigkeit der Säuregruppe zulassen.

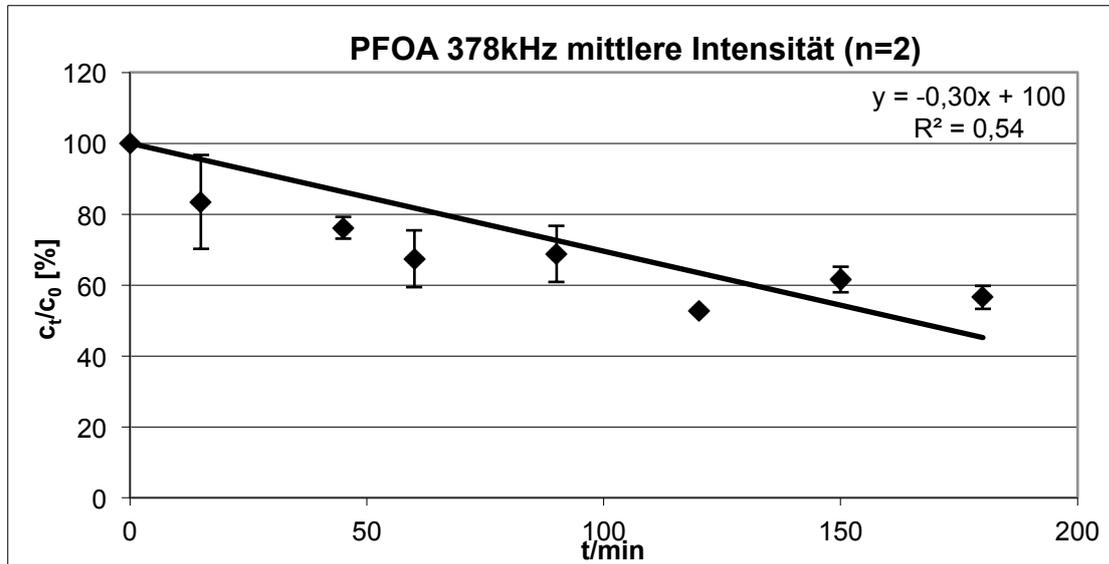
Die Variationen der Intensität (64 Watt und 134 Watt) sollen einen Überblick verschaffen, wie stark der Abbau in Abhängigkeit von der Radikalbildungsrate variiert.

Gewählt wurde die Frequenz 378kHz, da in vorherigen Versuchen [303], bei denen die Frequenzen 378, 850, 992, 1175kHz untersucht wurden, diese für den Abbau von PFC die besten Abbauraten lieferte. Für die Frequenz 378kHz ist charakteristisch, dass hier die OH-Radikalbildungsrate im Vergleich zu den anderen untersuchten Frequenzen die höchste ist. Bei dieser Frequenz wird die meiste Energie in Radikalbildung umgesetzt und nur wenig in die thermische, pyrolytische Energieumwandlung.

Die vorherigen Versuche haben außerdem gezeigt, dass bei dieser Frequenz für den Abbau von PFOS die Fluoridfreisetzung (gemessen mit IC-Analyse, Metrohm 792 Basic) sowie der TOC-Abbau (gemessen mit automatischem Analysator, Shimadzu TOCN 4100) am höchsten sind. Es ist davon auszugehen, dass perfluorierte Kohlenstoffketten radikalisch angreifbar sind. Die Versuche zeigten aber auch, dass die Sulfatfreisetzung bei dieser Frequenz im Vergleich am geringsten ist. Das deutet darauf hin, dass die Sulfatgruppe eher pyrolytisch als radikalisch abgespalten werden kann.

### 5.3.1. $^{19}\text{F}$ -NMR Messungen der Behandlungen bei $P_{\text{ac}}=64\text{W}$ (mittlere Intensität)

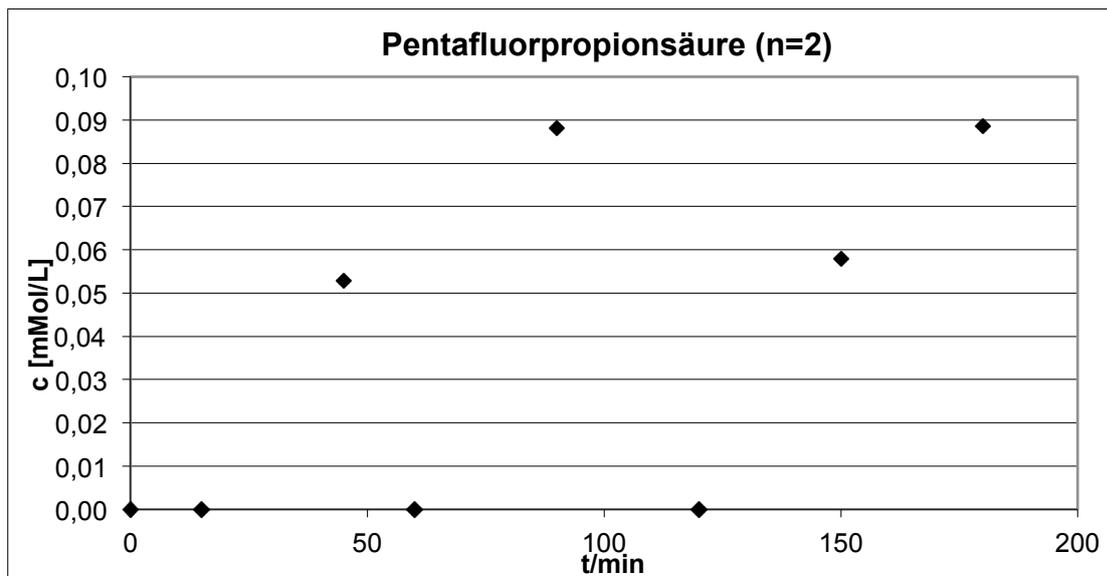
Im Folgenden sind die mit  $^{19}\text{F}$ -NMR gemessenen Konzentrationen bei mittlerer Intensität als Verläufe gegen die Zeit aufgetragen als Darstellung durch Formel 14.



**Abb. 47: Konzentrationsmessung von PFOA mit NMR zu mehreren Zeitpunkten**

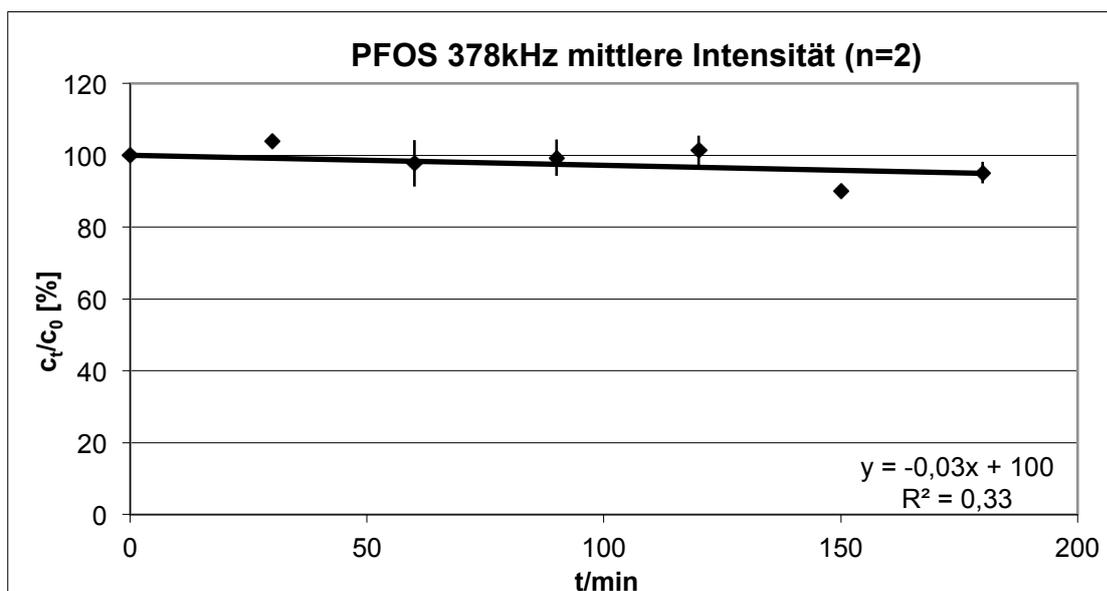
Die Konzentrationsverläufe der F-NMR Messungen bei der sonochemischen Behandlung bei mittlerer Intensität zeigen einen Abbau der Substanz PFOA (Abb. 47). Innerhalb von 180min werden 43% abgebaut (entspricht 0,22mM/L).

Während der Behandlung von PFOA konnten in den F-NMR-Spektren Verschiebungen bei -121 und -84ppm identifiziert werden. Es handelt sich um den Stoff Pentafluorpropionsäure, der bei der Behandlung produziert wird. Abb. 48 zeigt den anhand des internen Standards gemessenen Konzentrationsverlauf. In einigen Proben konnte die Substanz nicht nachgewiesen werden, da ihre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag. Der Verlauf deutet darauf hin, dass Pentafluorpropionsäure als Zwischenprodukt gebildet wird und weiterreagiert, da er sich nicht anreichert.



**Abb. 48: Konzentrationsbestimmung des Produkts mit NMR zu mehreren Zeitpunkten**

Die Abb. 49 zeigt den Konzentrationsverlauf des Stoffes PFOS während der sonochemischen Behandlung.



**Abb. 49: Konzentrationsmessung von PFOS mit NMR zu mehreren Zeitpunkten**

Der PFOS-Abbau beträgt nach 180-minütiger Behandlung 5%.

Die Abb. 50 zeigt den Konzentrationsverlauf des Stoffes PFBA während der Behandlung.

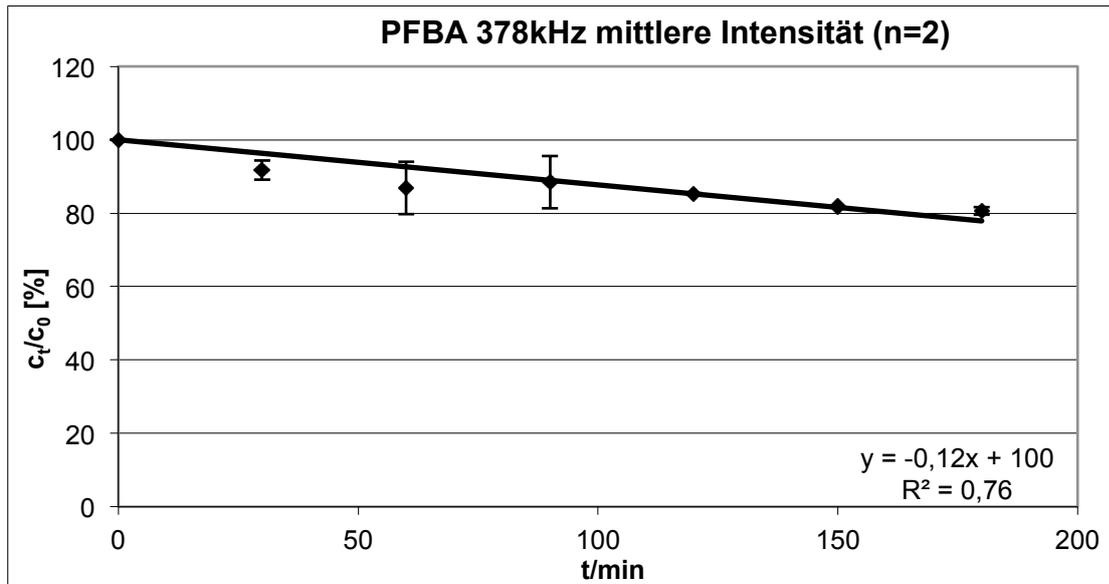


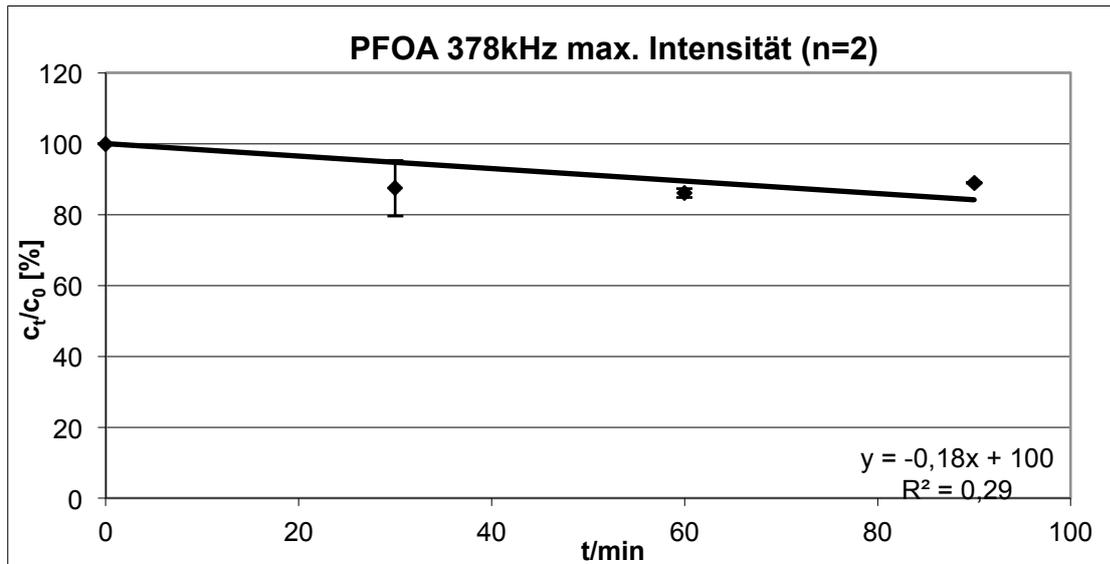
Abb. 50: Konzentrationsmessung von Perfluorbutansäure mit NMR zu mehreren Zeitpunkten

Der Konzentrationsverlauf von PFBA zeigt einen prozentualen Abbau von 19% während der Behandlungsdauer von 180 Minuten.

### 5.3.2. <sup>19</sup>F-NMR Messungen der Behandlung bei P<sub>ac</sub>=134W (max. Intensität)

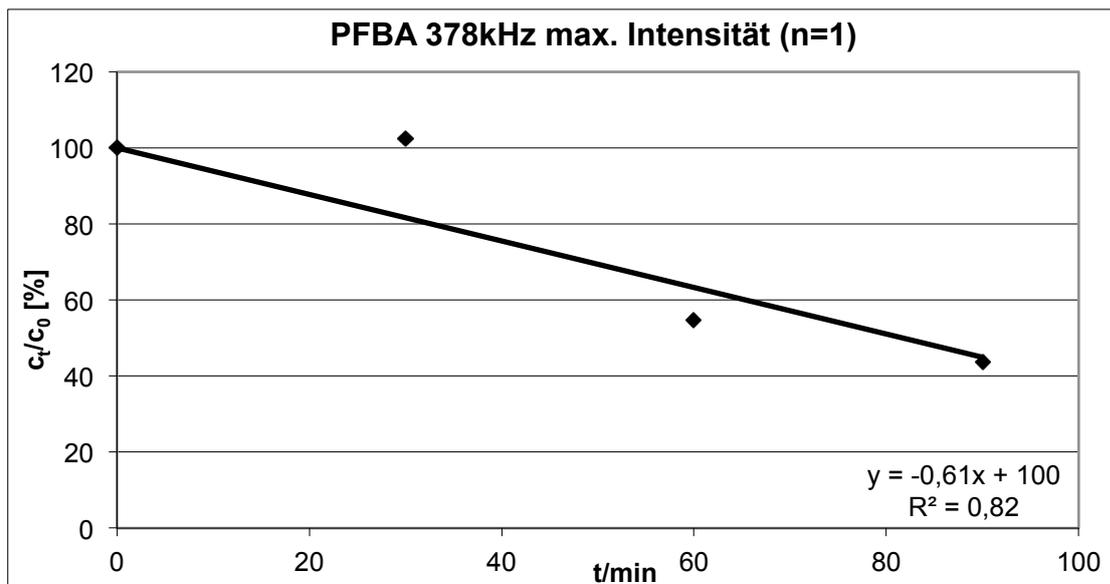
In diesem Abschnitt sind die mit <sup>19</sup>F-NMR gemessenen Konzentrationen bei maximaler Intensität als Verläufe gegen die Zeit aufgetragen als Darstellung durch Formel 14 (siehe Abb. 51: PFOA, Abb. 52: PFBA).

Die Versuche sollen zeigen, wie stark der Einfluss der Intensität des Ultraschalls auf die Abbaurate ist. Gewählt wurden PFOA und PFBA, da hier der Abbau verhältnismäßig groß ist und ein Rückschluss auf den Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge zulässt.



**Abb. 51: Konzentrationsmessung von PFOA mit NMR zu mehreren Zeitpunkten**

Der Konzentrationsverlauf zeigt einen prozentualen Abbau von 11% nach 60 Minuten Behandlung.



**Abb. 52: Konzentrationsmessung von Perfluorbutansäure mit NMR zu mehreren Zeitpunkten**

Der prozentuale Abbau von PFBA zeigt nach 90 minütiger Behandlung einen Abbau von 56%.

### 5.3.3. $^{19}\text{F}$ -NMR Messungen der Behandlung von PFOA bei $P_{ac}=134\text{W}$ und pH 9

Während der kontinuierlichen Behandlung von PFOA für 90min wurde bei einem Versuch die Ultraschallapplikation alle 30min unterbrochen, um den pH-Wert zu messen (vergleiche Abb. 53). Nach erfolgter Messung wurde der Versuch fortgesetzt. Der Verlauf des gemessenen pH-Werts zeigt deutlich, dass dieser bei der Behandlung von PFOA von dem pH-Wert von anfangs 6,7 deutlich absinkt. Zunächst fällt der pH Wert schnell, dann nähert er sich nach 40min asymptotisch einem Wert von etwa 3,3. Zu einem Absinken des pH-Wertes kann es durch Abspaltung von Flusssäure oder durch freie  $\text{H}^+$  in Lösung kommen.

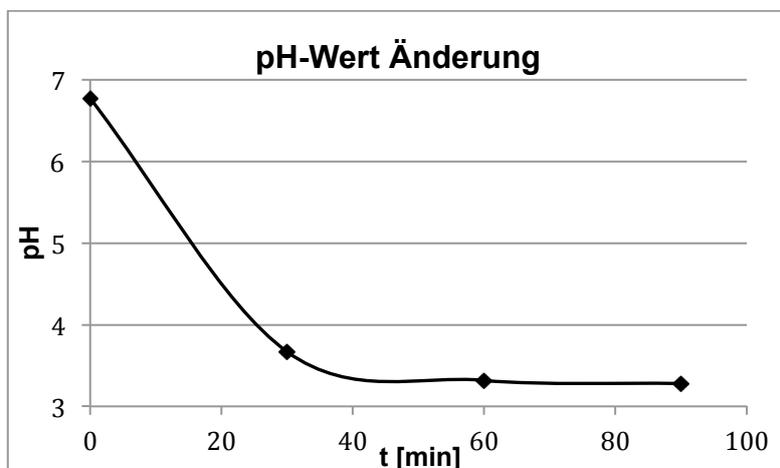
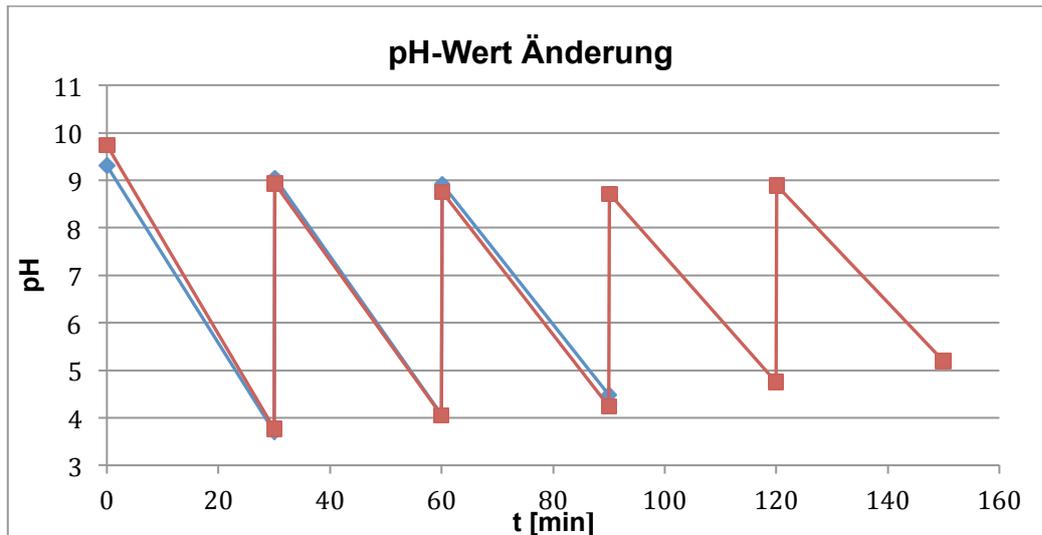


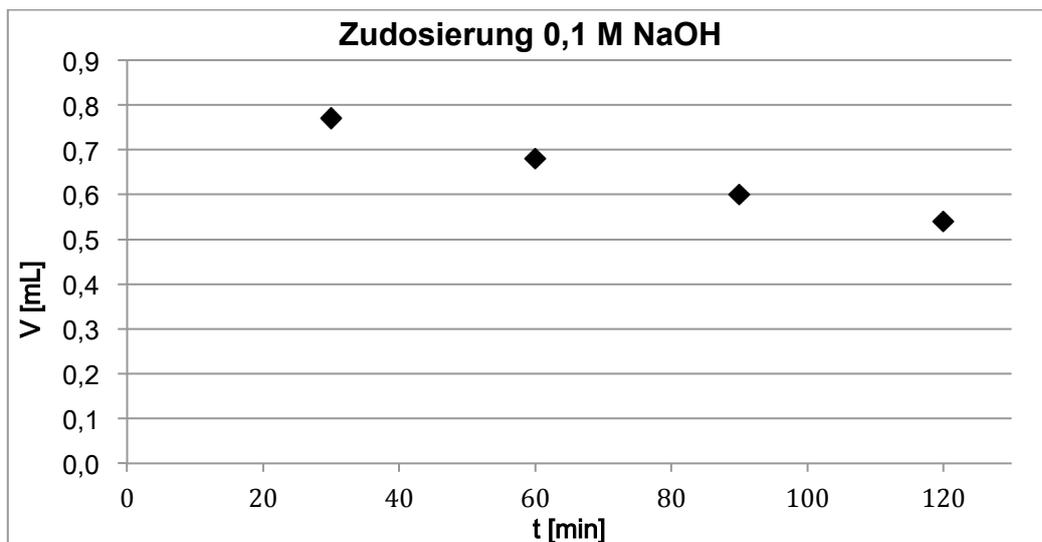
Abb. 53: pH-Wert Änderung während der Behandlung von PFOA für 90min

Nachdem die pH-Änderung während der Behandlung von PFOA mit dem Ergebnis, dass der zuvor neutral eingestellte pH-Wert schnell auf unter pH 4,0 absinkt, untersucht wurde, wurden Versuche durchgeführt, bei denen der pH-Wert immer wieder eingestellt wurde. Es wurden zwei Versuche (V1:  $t = 90\text{min}$  und V2:  $t = 150\text{min}$ ) durchgeführt, bei denen der pH-Wert der Reaktionsflüssigkeit alle 30 Minuten eingestellt wurde. Hierzu wurde die Beschallung alle 30min unterbrochen, um den pH-Wert zu messen und mit 0,1M NaOH auf 9,0 einzustellen, bevor der Versuch fortgesetzt wurde (vergleiche Abb. 54).



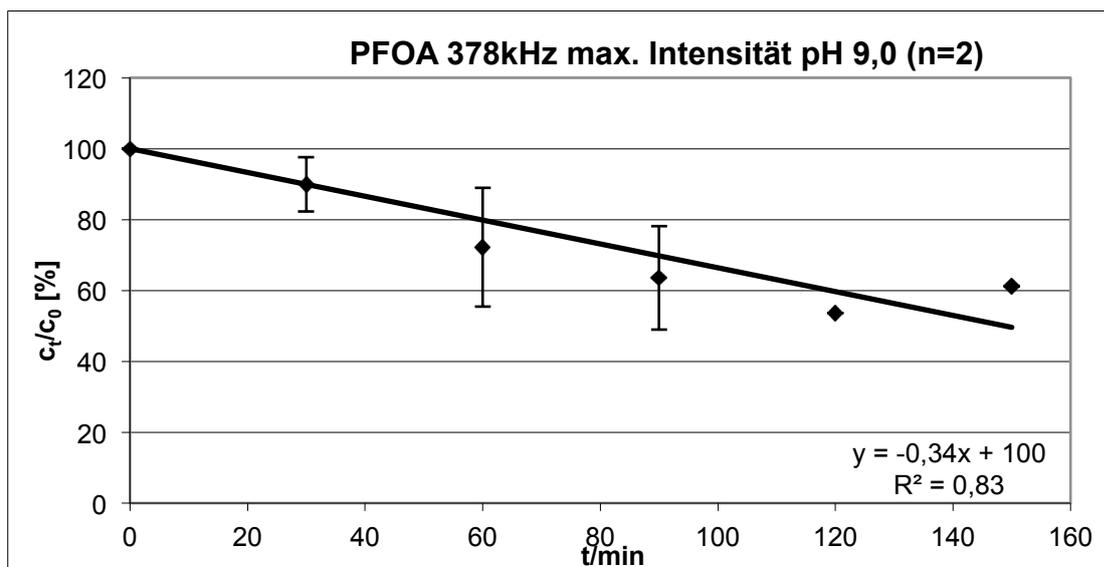
**Abb. 54: pH-Wert Änderung und Einstellung mit NaOH, Behandlung von PFOA: V1 (blau) und V2 (rot)**

Die Untersuchungen zeigten, dass der pH-Wert nach jedem Behandlungsintervall abgesunken ist, jedoch mit zunehmender Behandlungsdauer immer weniger tief fiel. Bei dem Versuch V2 wurde die Menge an zudosiertem NaOH gemessen (vergleiche Abb. 55).



**Abb. 55: Volumen 0,1M NaOH zur pH-Wert Einstellung auf pH 9,0**

Die eingesetzte Menge NaOH zum Einstellen des pH wurde von Schritt zu Schritt weniger.



**Abb. 56: Konzentrationsmessung von PFOA mit NMR, bis  $t = 90\text{min}$  Mittelwert von zwei Versuchen**

Der Konzentrationsverlauf zeigt eine stetige Abnahme. Bei Versuchsende betrug der prozentuale Abbau 39% (Abb. 56).

### 5.3.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k$

In Tab. 20 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der durchgeführten Abbaureaktionen dargestellt. Es wird angenommen, dass es sich bei dem sonochemisch induzierten radikalischen Abbau um Kinetik nullter Ordnung handelt. Vecitis et al. [303] beschreiben, dass die Ausgangskonzentration an PFOS und PFOA die Kinetik beeinflusst. In einem Konzentrationsbereich von 20-30.000nMol/L entspricht der Abbau einer Kinetik erster Ordnung. Ab einer Konzentration von 30 $\mu$ Mol/L wird die Reaktion über eine Kinetik nullter Ordnung beschrieben. Sie begründen diesen Effekt mit der Anreicherung und Sättigung von PFC an der Phasengrenze der kollabierenden Kavitationsblase bei Konzentrationen ab 30 $\mu$ Mol/L. Für die Ermittlung der Kinetik wurde, wie beschrieben, eine Anfangskonzentration von 0,5mMol/L gewählt. Die Berechnungen der Halbwertszeiten werden nach der Formel 16 für Reaktionen nullter Ordnung durchgeführt:

$$v = k = \frac{\Delta c_A(t)}{\Delta t}$$

**Formel 15: Geschwindigkeitskonstante  $k$  für Reaktionen nullter Ordnung**

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}$$

**Formel 16: Halbwertszeit für Reaktionen nullter Ordnung**

Stoff	Intensität	%-Abbau	k [mMol/ min]	$\tau_{1/2}$ [min]
PFOA	mitt.	43 <sup>4</sup>	0,0012	208
PFOA	max.	11 <sup>1</sup>	0,0006	417
PFOA <sup>5</sup>	max.	39 <sup>3</sup>	0,0013	192
PFOS	mitt.	5 <sup>4</sup>	0,0001	2500
PFBA	mitt.	19 <sup>4</sup>	0,0005	500
PFBA	max.	56 <sup>2</sup>	0,0031	81

**Tab. 20: Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Halbwertszeit aus dem prozentualen Abbau pro Zeiteinheit von  $c = 0,5 \text{ mM/L}$  und  $V = 250 \text{ mL}$**

<sup>1</sup> nach 60min Behandlung, <sup>2</sup> nach 90min Behandlung, <sup>3</sup> nach 150min Behandlung, <sup>4</sup> nach 180min Behandlung, <sup>5</sup> pH-Wert Einstellung auf 9,0

Die Versuche bei mittlere Intensität sollten zeigen:

1. Gibt es einen Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge bei der Untersuchung der Carbonsäuren PFOA und PFBA?
2. Hat die Säuregruppe einen starken Effekt auf die Abbaubarkeit (PFOS als Vertreter der Sulfonsäure, PFOA als Vertreter der Carbonsäure)?

Hier wurden folgende Halbwertszeiten ermittelt:

Stoff	Intensität	$\tau_{1/2}$ [min]
PFOA	mitt.	208
PFOS	mitt.	2500
PFBA	mitt.	500

**Tab. 21: Halbwertszeit aus dem prozentualen Abbau pro Zeiteinheit von  $c = 0,5 \text{ mM/L}$  und  $V = 250 \text{ mL}$  Reaktionsflüssigkeiten, 180min Behandlungsdauer**

Anhand der Halbwertszeiten können diese Fragen wie folgt beantwortet werden:

Die Kohlenstoffkettenlänge bei der Untersuchung der Carbonsäuren PFOA und PFBA hat einen Einfluss auf die Abbaubarkeit. Die lange Kette ist schneller abbaubar als die kurze. Das kann den einfachen Grund haben, dass PFOA aufgrund seiner Größe leichter ein Radikal einfängt als das kleinere Perfluorbutansäuremolekül. Dennoch werden für den Abbau der längeren Molekülkette mehr Radikale gebraucht als für die kürzere. Möglich ist auch, dass die C-F-Bindungen bei den kürzeren Molekülketten stärker sind.

PFOA hat bei gleichen Bedingungen eine wesentlich kürzere Halbwertszeit als PFOS. Perfluorierte Carbonsäuren sind also bei den Bedingungen wesentlich einfacher abbaubar als die analogen perfluorierten Sulfonsäuren. Das deutet darauf hin, dass die perfluorierten Sulfonsäuren bei Frequenzen mit mehr pyrolytischen Effekten stärker abgebaut werden könnten.

Als nächster Schritt sollte die Abhängigkeit des Abbaus von der Intensität des Ultraschalls untersucht werden (die Abbaurate in Abhängigkeit vom Energieeintrag, vergleiche Tab. 22, Tab. 23).

Stoff	Intensität	$\tau_{1/2}$ [min]
PFOA <sup>1</sup>	mitt.	208
PFOA <sup>2</sup>	max.	417

**Tab. 22:** Halbwertszeit aus dem prozentualen Abbau pro Zeiteinheit von  $c = 0,5 \text{ mM/L}$  und  $V = 250 \text{ mL}$  Reaktionsflüssigkeit, <sup>1</sup>180min Behandlungsdauer, <sup>2</sup>60min Behandlungsdauer

Bei der PFOA-Behandlung (vergleiche Tab. 22) ist die Halbwertszeit bei mittlerer Intensität geringer als bei maximaler Intensität.

Stoff	Intensität	$\tau_{1/2}$ [min]
PFBA <sup>1</sup>	mitt.	500
PFBA <sup>2</sup>	max.	81

**Tab. 23:** Halbwertszeit aus dem prozentualen Abbau pro Zeiteinheit von  $c = 0,5 \text{ mM/L}$  und  $V = 250 \text{ mL}$  Reaktionsflüssigkeit, <sup>1</sup>180min Behandlungsdauer, <sup>2</sup>90min Behandlungsdauer

Bei der Beobachtung der Behandlung von Perfluorbutansäure ergab sich folgender Trend (vergleiche Tab. 23): Bei hohem Energieeintrag ist die Halbwertszeit wesentlich geringer als bei mittlerem Energieeintrag.

Weitere Untersuchungen am Beispiel PFOA sollten den Einfluss des pH-Werts beschreiben (vergleiche Tab. 24).

Stoff	Intensität	$\tau_{1/2}$ [min]
PFOA <sup>1</sup>	max.	417
PFOA, pH 9,0 <sup>2</sup>	max.	192

**Tab. 24:** Halbwertszeit aus dem prozentualen Abbau pro Zeiteinheit von  $c = 0,5 \text{ mM/L}$  und  $V = 250 \text{ mL}$  Reaktionsflüssigkeit, <sup>1</sup>180min Behandlungsdauer, <sup>2</sup>90min Behandlungsdauer

Es wird deutlich, dass die Änderung des pH-Wertes auf 9,0 einen deutlichen Effekt auf die Abbaurate hat und dass die Halbwertszeit wesentlich geringer ist als ohne die pH-Wert Einstellung (vergleiche Tab. 24).

In Tab. 25 wurde ausgehend von dem akustischen Leistungseintrag ( $P_{ac}$ ) und der Behandlungsdauer für den vollständigen Abbau (ermittelt von den Halbwertszeiten) die Menge an zu erzeugenden Radikalen für die Behandlung von einem Liter einer ein millimolaren Lösung (R) berechnet. Der Parameter  $E_{ac}$  gibt an, wie viel akustischer Leistungseintrag hierfür in Wattstunden benötigt wird.

Stoff	$P_{ac}$ [W]	R [(OH <sup>*</sup> )/mMol*L]	$E_{ac}$ [kWh/mMol*L]
PFOA	63,5	9518	3,52
PFOA	133,9	70.390	14,89
PFOA <sup>1</sup>	133,9	32.410	6,86
PFOS	63,5	114.400	42,33
PFBA	63,5	22.880	8,47
PFBA	133,9	13.673	2,89

**Tab. 25: Leistungseintrag für den Abbau, <sup>1</sup> pH=9,0**

Es ist zu erkennen, dass der vollständige Abbau von PFBA mit 2,89kWh/mMol\*L bei maximalem Leistungseintrag (133,9W) im Vergleich am wenigsten Energie verbraucht. Für den vollständigen Abbau von PFOS hingegen werden bei mittlerer Intensität (63,5W) 42,33kWh/mMol\*L benötigt.

### 5.3.5. Abbaumechanismus der perfluorierten Sulfonsäuren

In [303] wird beschrieben, dass die OH-Bildungsrate einen deutlichen Einfluss auf die Fluoridfreisetzung und den TOC-Abbau hat. Die Sulfatfreisetzung dagegen ist nicht auf radikalische Effekte zurückzuführen. Das bedeutet, dass die Fluoridfreisetzung und der TOC-Abbau bei niedrigen Frequenzen (378kHz) effektiver funktioniert, da hier mehr Radikale gebildet werden pro Leistungseintrag als bei hohen Frequenzen. Die Sulfatfreisetzung funktioniert eher bei hohen Frequenzen (1175kHz), da hier der Leistungseintrag zu einem größeren Anteil pyrolytisch umgesetzt wird. Abb. 57 zeigt einen Vorschlag zum Abbaumechanismus von PFOS.

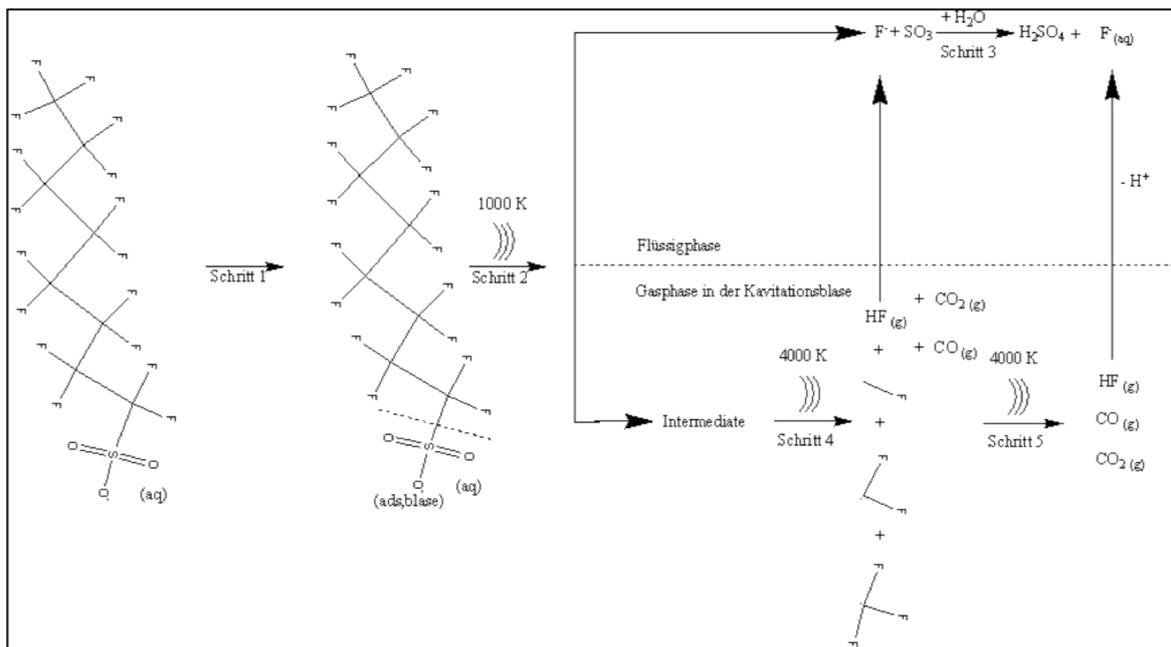
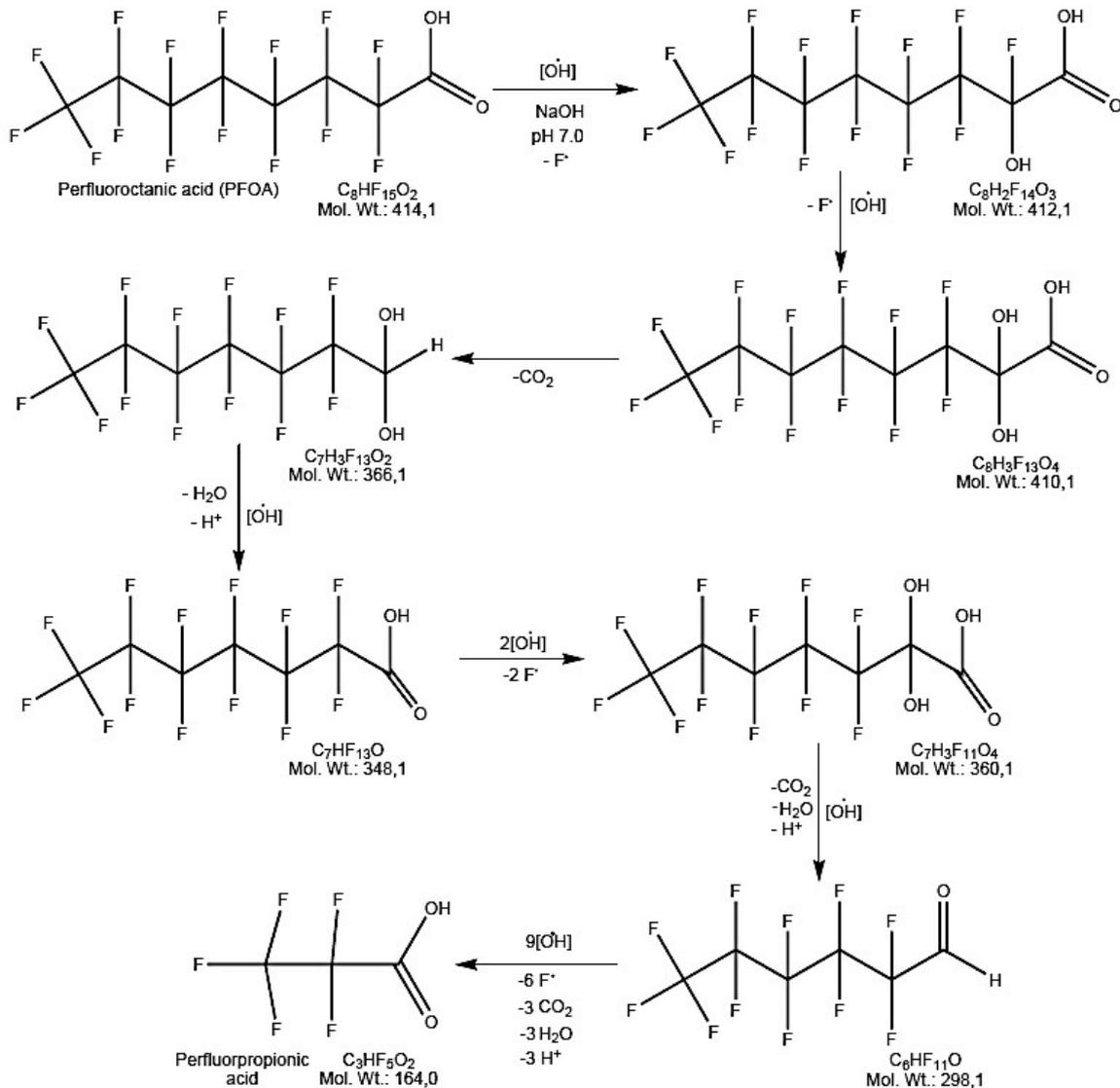


Abb. 57: Schritte des sonochemischen Abbaus von PFOS [12, 52, 303]

### 5.3.6. Abbaumechanismus der perfluorierten Carbonsäuren

Am Beispiel von PFOA wurde ein Abbaumechanismus entwickelt. Hierfür ist die nachgewiesene Produktion von Pentafluorpropionsäure während der Behandlung von PFOA (vergleiche Abb. 58) ein wichtiger Anhaltspunkt.



**Abb. 58: Abbaumechanismus für den sonochemischen, radikalischen Abbau von PFOA**

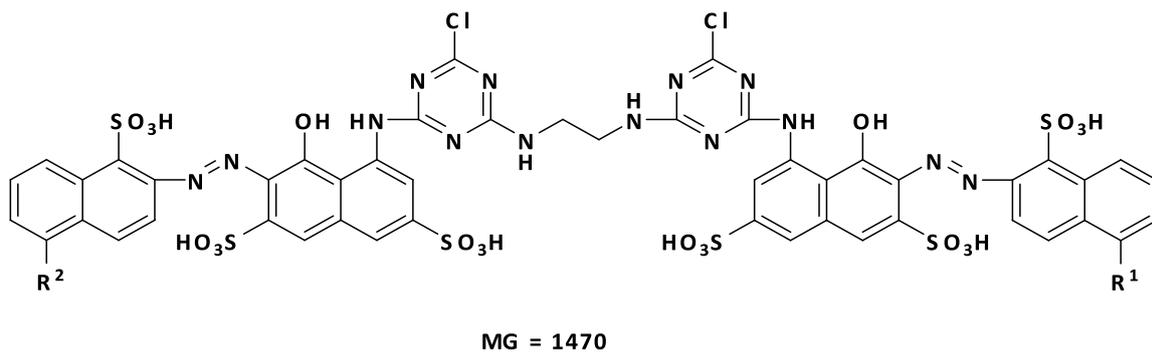
Die durch  $[OH]$ -Radikale am ehesten angreifbaren Bindungen des Stoffs PFOA sind die C-F Bindungen nahe der Säuregruppe. Diese können durch OH-Gruppen ersetzt werden. Dabei wird Fluorid abgespalten, das zu Fluorwasserstoff reagiert. Im folgenden Schritt wird  $CO_2$  abgespalten. Ein weiteres  $[OH]$ -Radikal reagiert endständig zu einer Carboxylgruppe und  $H_2O$  und  $H^+$  werden abgespalten. Somit ist PFOA in der Molekülkette um das der Säuregruppe am nächsten stehende  $C-F_2$  durch Einwirkung von drei  $[OH]$ -Radikalen verkürzt. Das Produkt ist Perfluorheptansäure. Die Abbaureaktion der Molekülkette läuft weiter und zwar mindestens bis zur

nachgewiesenen Perfluorpropionsäure. Zumindest ist dieser Schritt geschwindigkeitslimitierend, denn Perfluorpropionsäure ist als einziges Produkt nachweisbar. Hier kann man davon ausgehen, dass die Carbonsäuren eher radikalisch abgebaut werden.

Der Abbaumechanismus von dem Edukt PFOA bis zu dem nachweisbaren Produkt Perfluorpropionsäure ergibt folgende Nebenprodukte:  $5 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}^+ + 10 \text{ F}^-$ . Es werden 15 [OH]-Radikale verbraucht.

## 5.4. Biologische Behandlung des Azofarbstoffs DRIMARO

Es handelt sich bei dem Reaktivfarbstoff DRIMARO um einen Disazofarbstoff, bei dem zwei Azobindungen die Chromophore darstellen. DRIMARO hat zwei reaktive Ankergruppen. DRIMARO ist ein Gemisch aus drei verschiedenen Molekülen mit einem identischen Grundgerüst. Die Moleküle unterscheiden sich durch die Anzahl an Sulfonsäuregruppen (Abb. 59). Die Molmassen sind 1390, 1470 und 1550g/Mol. Der Stoff mit dem Molgewicht 1470g/Mol stellt den Hauptanteil dar.



**Abb. 59: Schematische Darstellung des Disazofarbstoffs DRIMARO, R1 und R: -SO<sub>3</sub>H oder H [146]**

Der Azofarbstoff wird in einem zweistufigen anaerob-aerob Bioreaktor behandelt. In der anaeroben Stufe soll sich die Azobindung öffnen [20].

## 5.5. LC-MS<sup>n</sup> Methodenentwicklung

Für das Monitoring des Abbaus von DRIMARO und der entstehenden Metaboliten während der biologischen Behandlung wurde eine HPLC-MS<sup>n</sup> Methode entwickelt und im Labor etabliert. Die Methode ermöglicht, sowohl das Edukt DRIMARO zu quantifizieren als auch durch das gekoppelte Massenspektrometer die entstandenen Metabolite zu qualifizieren. Die Details der entwickelten Methode sind in 9.2 beschrieben.

Für die Methodenentwicklung wurde das „finish product“ DRIMARO benutzt. Als Eluenten werden wässrige Tetrabutylammoniumacetat Lösung (0,5 mM) und Acetonitril eingesetzt. Die Methode zur chromatographischen Trennung dauert 45 Minuten.

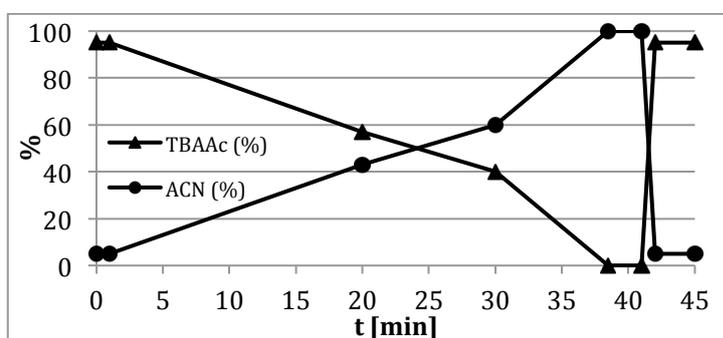


Abb. 60: HPLC Gradient

Um das Ionenpaarreagenz zu entfernen, wird vor dem Einlass in die Ionenquelle ein Supressormodul eingesetzt [20].

Moleküle sind meistens positiv oder negativ ionisierbar, seltener ist beides möglich [139, 325, 326]. Die Kombination negativer und positiver Ionisierung und verschiedener Ionisierungsenergien wird verwendet, damit unbekannte Metabolite mit verschiedenen chemischen Strukturen mit hoher Wahrscheinlichkeit in der ESI ionisiert werden, um im Massenspektrometer detektiert werden zu können. Es wird beobachtet, dass die meisten Mutter-Ionen des „finish product“ im positiven Modus mit einer Kollisions-energie von +50kV detektiert werden. Die Kombination verschiedener Ionisierungs-energien (+22kV; +50kV; -22kV; -50kV) soll die Ionisierung nicht nur von DRIMARO, sondern auch von unbekanntem Metaboliten ermöglichen.

Für eine 1mMol/L DRIMARO Lösung wird die Nachweisgrenze, die für die anstehenden Versuche zur Interpretation wichtig ist, für die Detektion mit DAD sowie MS anhand von repräsentativen Messungen ermittelt.

$S_{(1mM)}$	$2,2 \cdot 10^9 \text{cps}$
N	$0,6 \cdot 10^6 \text{cps}$
S/N	$1,8 \cdot 10^6$
$\frac{S}{S/N}$	1222
LOD	$1 \mu\text{M/L}$

**Tab. 26: Berechnung der MS-TIC-Nachweisgrenze der Hauptkomponente des finish product**

$\lambda_{\text{max}}$	552nm, 236nm
$S_{(1mM)}$	$2,9 \cdot 10^5 \text{ mAU}$
N	80 mAU
S/N	240
$\frac{S}{S/N}$	1208
LOD	$1 \mu\text{M/L}$

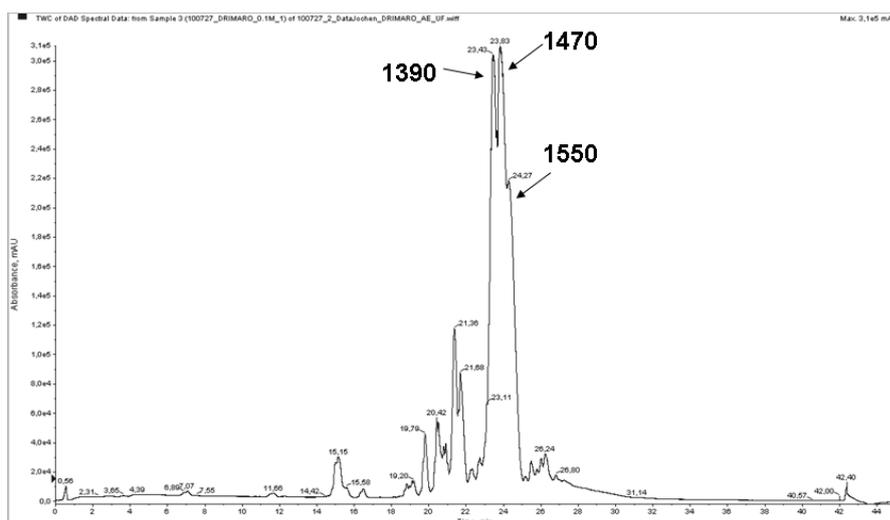
**Tab. 27: Berechnung der DAD-TWC-Nachweisgrenze der Hauptkomponente des finish product**

Die absolute Nachweisgrenze für beide Detektionsmethoden liegt bei  $1 \mu\text{Mol/L}$ . Somit kann das Abbauverhalten des eingesetzten Stoffes DRIMARO mit der entwickelten LC-MS-Methode bis zu der Konzentration  $1 \mu\text{Mol/L}$  verfolgt werden.

## 5.6. Untersuchungen des DRIMARO „finish product“

Zum definierten Einsatz einer bestimmten Menge DRIMARO wird die Trockenmasse durch Trocknen im Trockenschrank ermittelt. Sie beträgt 36%. Somit kann beim Einwiegen des Feststoffs zum Herstellen von Maßlösungen der Wassergehalt berücksichtigt werden.

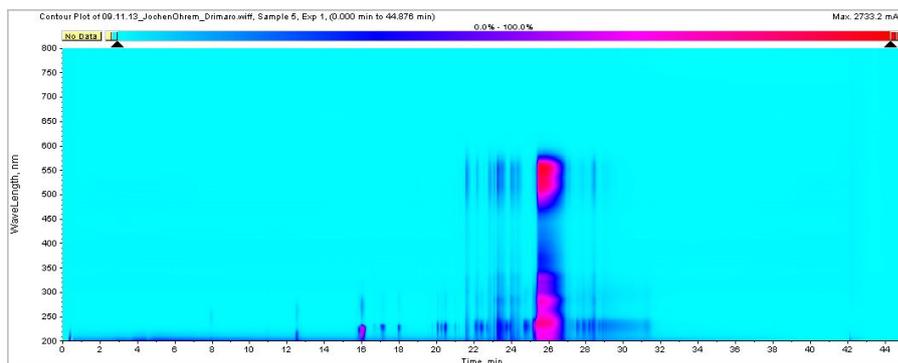
In Abb. 61 ist das 45-minütige DAD-Chromatogramm des „finish product“ von DRIMARO (1mM) dargestellt, gemessen mit der entwickelten chromatographischen Methode. Die drei sehr ähnlichen Komponenten von DRIMARO, die sich durch die Anzahl an Sulphonsäuregruppen unterscheiden, können chromatographisch schwer voneinander getrennt werden. Sie alle haben eine Retentionszeit von etwa 25 Minuten. Der Trennungsvorgang, basierend auf dieser zeitlich anspruchsvollen Methode, ermöglicht die Trennung von Stoffgemischen mit einerseits einem großen Spektrum an verschiedenen Stoffen und andererseits werden sehr ähnliche Stoffe sehr hoch aufgelöst voneinander getrennt.



**Abb. 61: DAD-Chromatogramm von DRIMARO (1mM)**

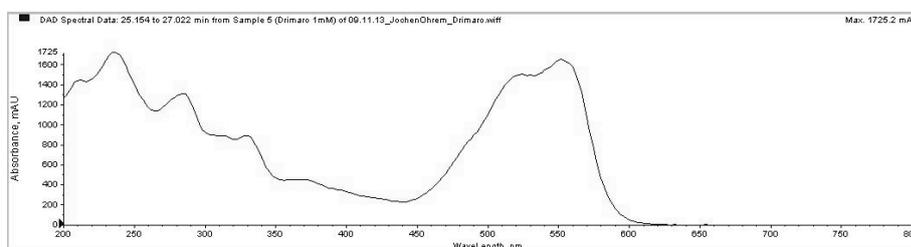
Zu erkennen sind die drei Peaks der Moleküle mit den Massen 1390g/mol, 1470 g/mol und 1550g/mol. Das DAD-Chromatogramm zeigt außerdem etwa 20 weitere Peaks. Es handelt sich um nicht identifizierte Stoffe, die während des industriellen Herstellungsprozesses aus Nebenreaktionen entstanden sind, oder um Stoffe, die hinzugefügt wurden.

Das DAD-Chromatogramm des „finish product“ ist in Abb. 62 als Contourplot abgebildet:



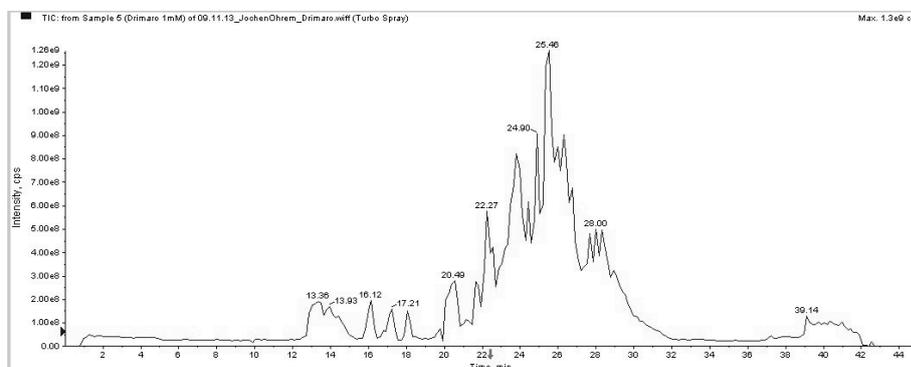
**Abb. 62: DAD-Contourplot Chromatogramm des finish product**

Das DAD-Wellenlängenspektrum der Hauptkomponenten des „finish product“ ist in Abb. 63 gezeigt. Es sind die Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  bei 552nm und 236nm zu erkennen.



**Abb. 63: Wellenlängenspektrum der Hauptkomponenten**

Abb. 64 zeigt das EMS-Chromatogramm von 1 mM DRIMARO, gemessen mit der neu entwickelten Methode. Für die Messung wurden die vier verschiedenen Variationen der Ionisierungsenergien kombiniert. Die massenspektroskopische Detektion kann das Spektrum an unterschiedlichen Stoffen erfassen, dadurch dass mit einer positiven und negativen Ionisierung gearbeitet wird. Es werden sowohl positiv als auch negativ ionisierbare Stoffe in das Massenspektrometer eingeleitet. Somit sind Ionen der verschiedensten Art massenspektroskopisch erfassbar. Die LC-MS Untersuchung des „finish product“ DRIMARO ergab ein weites Spektrum an nicht identifizierten Begleitstoffen im Produkt.



**Abb. 64: DRIMARO 1mM EMS Scan**

Die gewonnenen, auf molare Mengen bezogenen, stofflichen Erkenntnisse und Daten müssen mit den praxisrelevanten Summenparametern in Beziehung gesetzt werden, weshalb sie in die Untersuchungen einbezogen wurden.

Eine frisch angesetzte, wässrige, 0,4 molare DRIMARO-Lösung hat einen pH-Wert von 7,7. Der theoretisch berechnete TOC-Wert liegt bei 278mg/L. Mittels vollautomatischem TOC-Analyzer wurden 226mg/L (STD 5,0mg/L) gemessen, mittels Küvettenschnelltest 241mg/L. Der CSB wurde mit einem Schnelltest ermittelt, er liegt bei 578mg/L. Somit kann ein Faktor von 2,6 für das Verhältnis CSB/TOC für den Reinstoff DRIMARO berechnet werden. Der  $TN_b$  von 64mg/L (STD 1,1mg/L) wurde mit dem vollautomatischen Analyzer ermittelt, mittels Schnelltest wurden 45mg/L gemessen.

$C_{\text{DRIMARO}}$ (mol/L)	CSB (mg/L) Schnelltest	TOC (mg/L) theoretisch	TOC (mg/L) Analyzer	TOC (mg/L) Schnelltest	$TN_b$ (mg/L) Analyzer	$TN_b$ (mg/L) Schnelltest
0.4	578	278	226	241	64	45
1.0	1467	695	564	603	160	114

**Tab. 28: Summenparameter des Disazofarbstoffs DRIMARO**

## 5.7. Batch Behandlung DRIMARO

Der Disazofarbstoff DRIMARO (mittlere Molmasse 1470g/Mol) wurde im Batch-Betrieb im anaerob-aerob-Biomembranreaktor behandelt. Als Startkonzentrationen werden 0,5, 1,0 sowie 2,0mM pro Reaktorvolumen eingesetzt.

c [mMol/L]	c <sub>trocken</sub> [g/L]	c <sub>feucht</sub> [g/L]	m <sub>feucht</sub> /V <sub>Reaktor</sub> [g/40L]
0,5	0,735	1,000	39,98
1,0	1,470	1,999	79,97
2,0	2,940	3,998	159,94

Tab. 29: Berechnung der Substratkonzentrationen von DRIMARO

Abb. 65 zeigt den Farbzahlverlauf von vier aufeinander folgenden Batch-Versuchen. Das kontinuierlich produzierte Filtrat wird direkt in den aeroben Reaktor geleitet. Gezeigt sind die Farbzahlen Formel 1 der zentrifugierten Reaktorproben (AN= anaerob, AE=aerob) sowie des Ultrafiltrats der jeweiligen Reaktorstufen. Es wurde vier Mal Feed zugegeben. 0,5mM bedeutet, dass 0,5mM pro Liter Reaktorvolumen (40 L) zugegeben wurden.

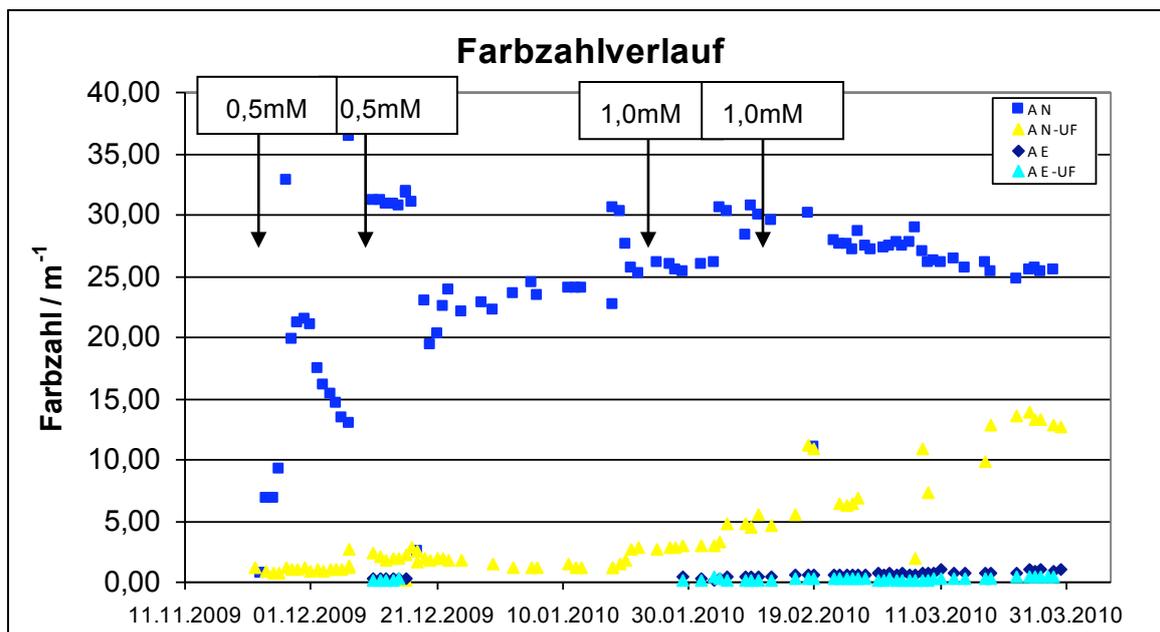


Abb. 65: Verlauf der Farbzahlmessungen im anaeroben und im aeroben Bioreaktor sowie im jeweiligen Ultrafiltrat der Reaktoren bei der Batch Behandlung

Die Farbzahlen der kombinierten Behandlung zeigen, dass der Auslauf der aeroben Behandlung sowohl indirekt als auch direkt eingeleitet werden kann (gesetzlicher Grenzwert 5 m<sup>-1</sup>).

Abb. 66 zeigt den Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten im anaeroben Bio-reaktor. Aus den Absorptionskoeffizienten bei den Wellenlängen 436, 525 und 620nm wird die Farbzahl berechnet. Außerdem ist das Redoxpotential des anaeroben Bioreaktors beschrieben.

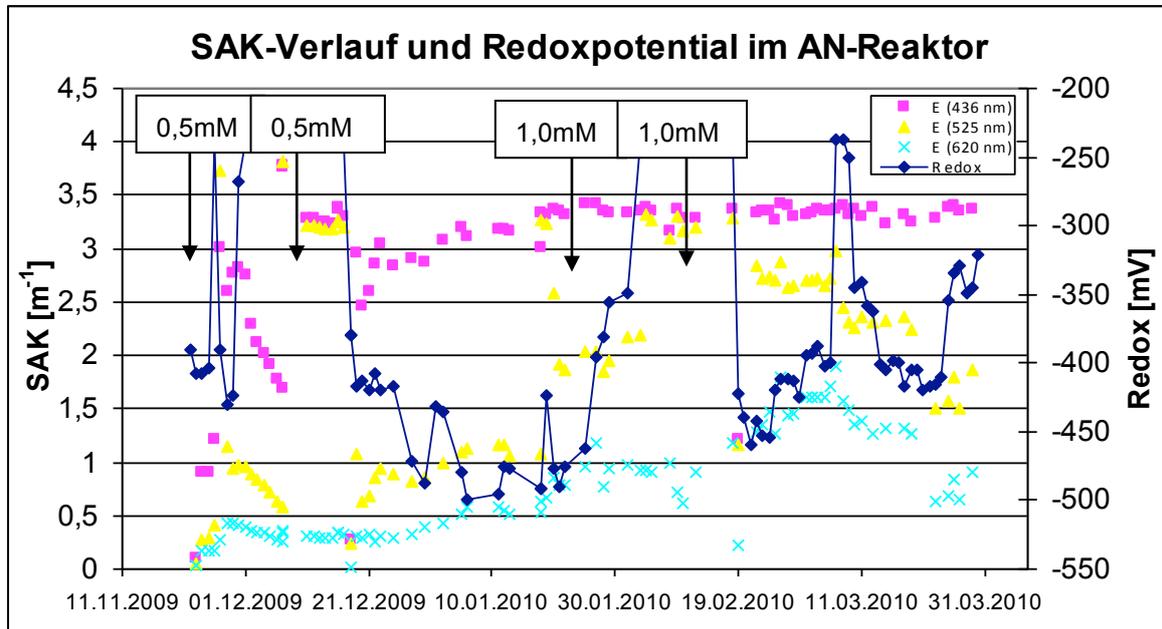


Abb. 66: Verlauf von SAK 436, 525, 620 und Redoxpotential im anaeroben Bioreaktor

Abb. 67 zeigt die Farbzahlverläufe in logarithmischer Auftragung, berechnet nach der folgenden Formel:

$$y_{(t)} = \ln \frac{FZ_t}{FZ_0}$$

Formel 17: Gleichung für den logarithmischen Farbzahlverlauf

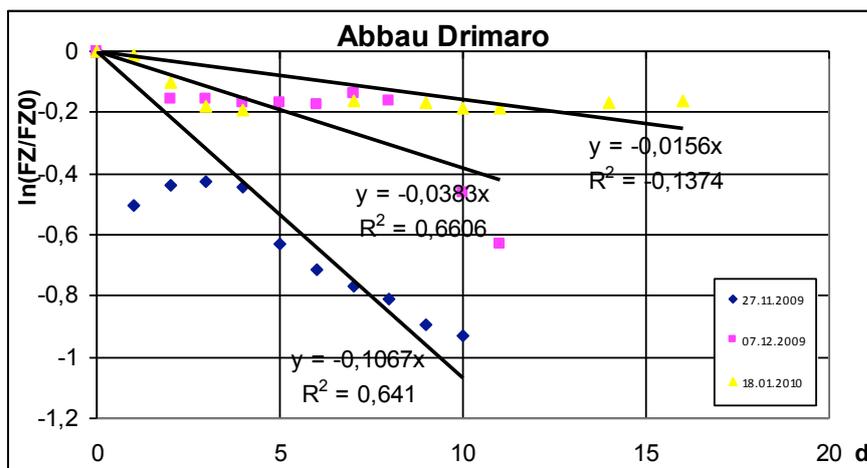


Abb. 67: logarithmische Auftragung der FZ Abnahme bei Batch-Versuchen mit DRIMARO

Die Batch Behandlung ermöglicht die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, gezeigt in Tab. 30, berechnet durch Formel 18 für Reaktionen nullter Ordnung.

$$v = k = \frac{\Delta c_A(t)}{\Delta t}$$

**Formel 18: Geschwindigkeitskonstante  $k$  für Reaktionen nullter Ordnung**

Die Farbzahl-Halbwertszeiten in Batch-Versuchen werden anhand der Gleichung für Reaktionen nullter Ordnung bestimmt.

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}$$

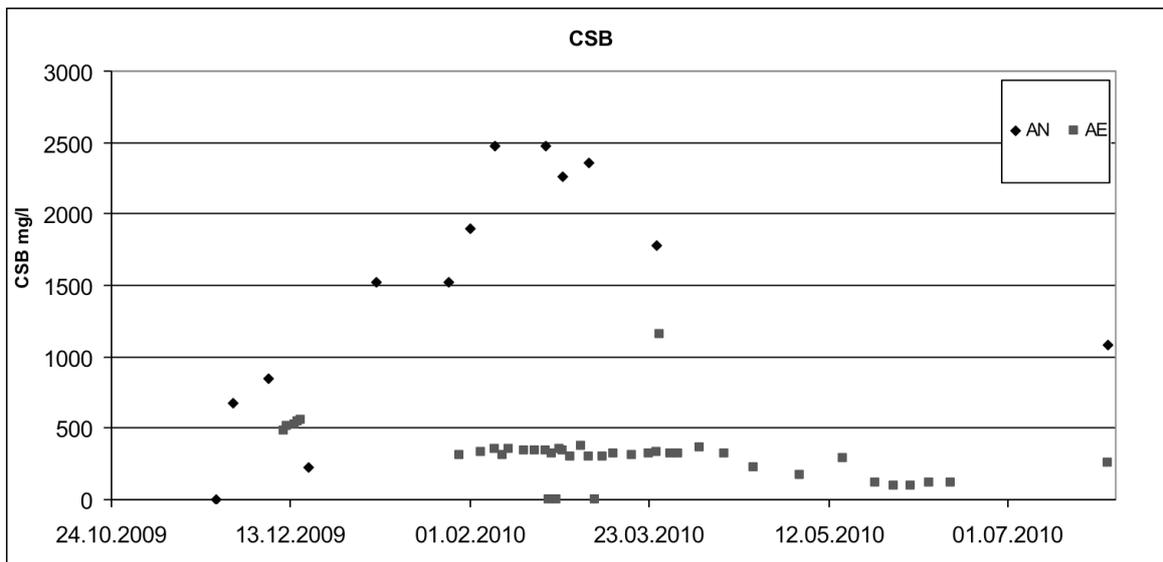
**Formel 19: Halbwertszeit für Reaktionen nullter Ordnung**

B (mmol/L)	k / FZ*d <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ [d]
0,5	-0,1067	6,5
0,5	-0,0383	18,1
1,0	-0,0156	44,4

**Tab. 30: Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten der DRIMARO Batch-Versuche bei verschiedenen Beladungen**

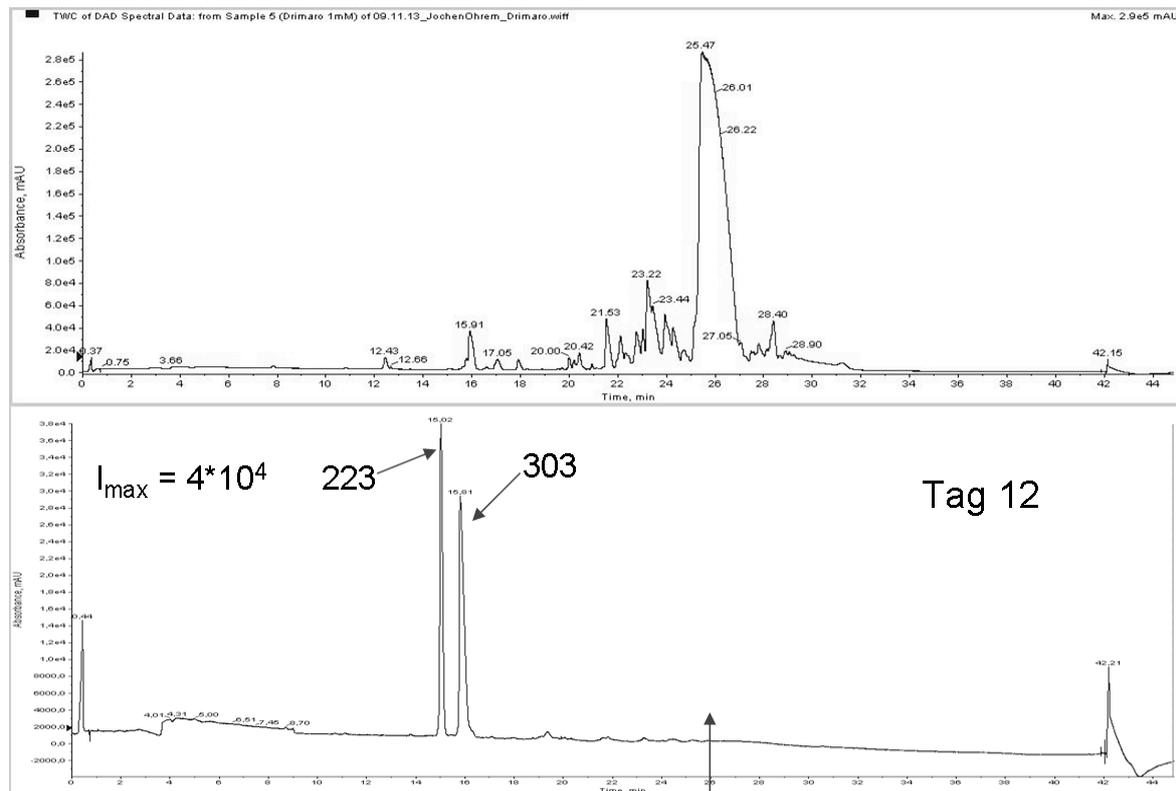
Die ermittelten Halbwertszeiten zeigen, dass die Behandlung von 1mmol/L deutlich länger ist im Vergleich zur Behandlung von 0,5mmol/L.

Abb. 68 zeigt den Verlauf des CSB im anaeroben und im aeroben Bioreaktor. Die maximale Konzentration in der anaeroben Behandlungsstufe beträgt 2500mg/L.



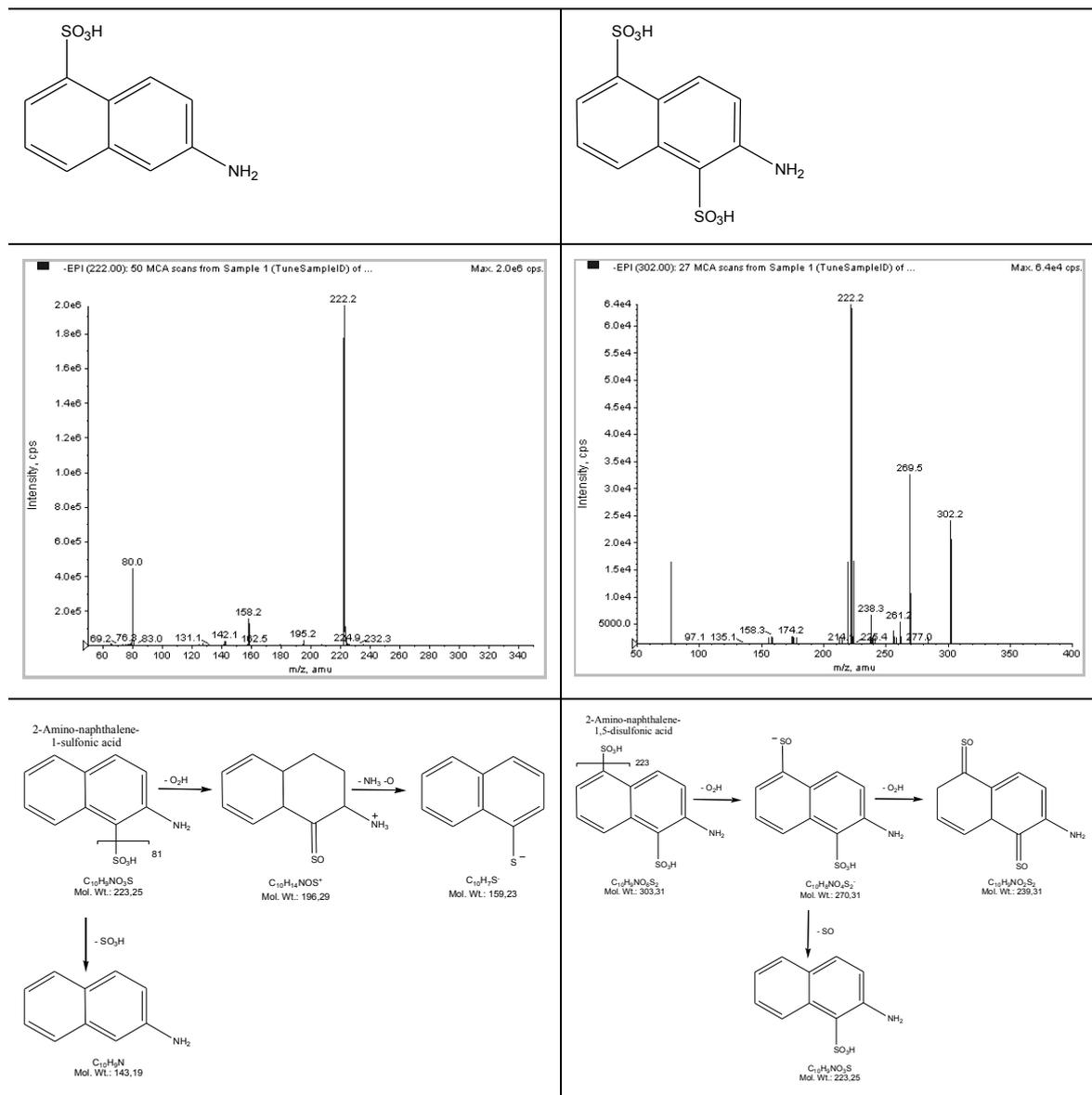
**Abb. 68: CSB Verlauf im anaeroben und im aeroben Reaktor**

Die Batch-Behandlung zeigt einen vollständigen Abbau der Azobindung des Azofarbstoffs DRIMARO in der anaeroben Behandlungsstufe, vgl. Abb. 69.



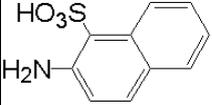
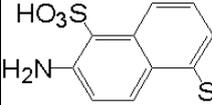
**Abb. 69: Vergleich der DAD-Chromatogramme der anaerobe Batch-Behandlung, 0,5mmol/Reaktorvolumen (oben: DRIMARO unbehandelt, unten: nach 12 Tagen)**

Die DAD-Messungen zeigen, dass nach 12 Tagen Behandlungsdauer zwei Stoffe im Reaktor nachweisbar sind. Messungen mit der EPI-Methode ergaben, dass es sich um in Tab. 31 dargestellte Stoffe mit 303m/z und 223m/z handelt.



**Tab. 31: EPI der Moleküle mit den Massen 223 g/mol und 303 g/mol**

Aus Tab. 32 geht hervor, dass das Edukt (DRIMARO) eine maximale Extinktion bei 552nm zeigt, die beiden Produkte bei 243nm bzw. 247nm. Somit ist es möglich, den Abbau sowie die Bildung dieser beiden Metaboliten photometrisch zu verfolgen, was für den Praxisbetrieb zur Prozesskontrolle genutzt werden sollte.

Substanz	M (g/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)
DRIMARO	Ø 1470	552
	223	243
	303	247

**Tab. 32: Verschiebung des Absorptionsmaximum**

Die Identifikation der Stoffe NDSS und NYS 2.1 mit den Molmassen 223g/mol und 303g/mol belegen, dass der erste Mechanismus des vorgeschlagenen Abbau-mechanismus (Abb. 76) eintritt. NDSS und NYS 2.1 sind Produkte, wenn die Azobindung aufbricht.

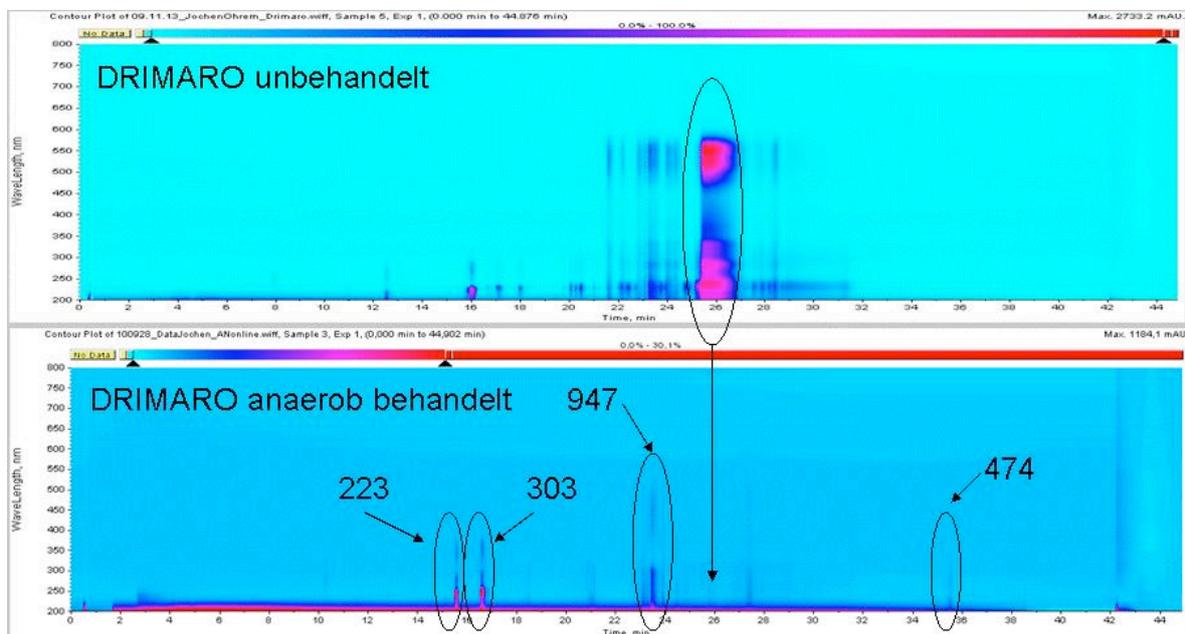
Da es sich bei Abb. 69 um ein DAD-Chromatogramm handelt, werden hier Moleküle mit Bindungen, die im UV-Vis Bereich nicht angeregt werden, nicht detektiert. Neben den Produkten NDSS und NYS 2.1 sind massenspektroskopisch außerdem verschiedene Triazine detektierbar, die nach erfolgter kontinuierlicher Behandlung bestimmt werden konnten.

Die biologischen Untersuchungen zeigten, dass die anaerobe Behandlung zur vollständigen Öffnung der Azobrücken im diskontinuierlichen sowie im kontinuierlichen Betrieb fähig ist. Die Halbwertszeit der farbigen Stoffe liegt in Batch-Versuchen bei 6,5 Tagen für 0,5mmol/Reaktorvolumen und bei 44,4 Tagen für 1,0mmol/Reaktorvolumen. Der Abbau des Azofarbstoffes ist in der diskontinuierlichen Behandlung von 0,5mmol/Reaktorvolumen nach 12 Tagen zu über 95% erfolgt. Die anaeroben Batch-Versuche geben Auskunft über die Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Stoffumwandlung. Anhand der spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) ist zu erkennen, dass die Farbigkeit während der anaeroben Behandlung besonders im Bereich bei 436nm liegt. Die Farbigkeit bei 525nm wird am stärksten reduziert, was auf die Reduktion von DRIMARO zurückzuführen ist, denn  $\lambda_{\max}$  liegt bei 552nm. Die Halbwertszeiten der Farbigkeit in aufgestockten Batch-Versuchen liegen bei 6,5 und 18,1 Tagen bei 0,5mmol/Reaktorvolumen und bei 44,4 Tagen bei 1,0mmol/Reaktorvolumen. Der Abbau des Stoffes DRIMARO ist in der Batch Behandlung von 0,5mmol/Reaktorvolumen nach 12 Tagen zu über 95% erfolgt, wie das Chromatogramm in Abb. 69 zeigt. Im UV-Vis Bereich sind ausschließlich die massenspektroskopisch identifizierten Intermediate NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol) detektierbar. Der Nachweis dieser Intermediate bestätigt eindeutig die Reduktion der Azobindung. Massenspektroskopisch sind außerdem Triazine, die im UV-Vis Bereich keine Anregung zeigen, nachweisbar.

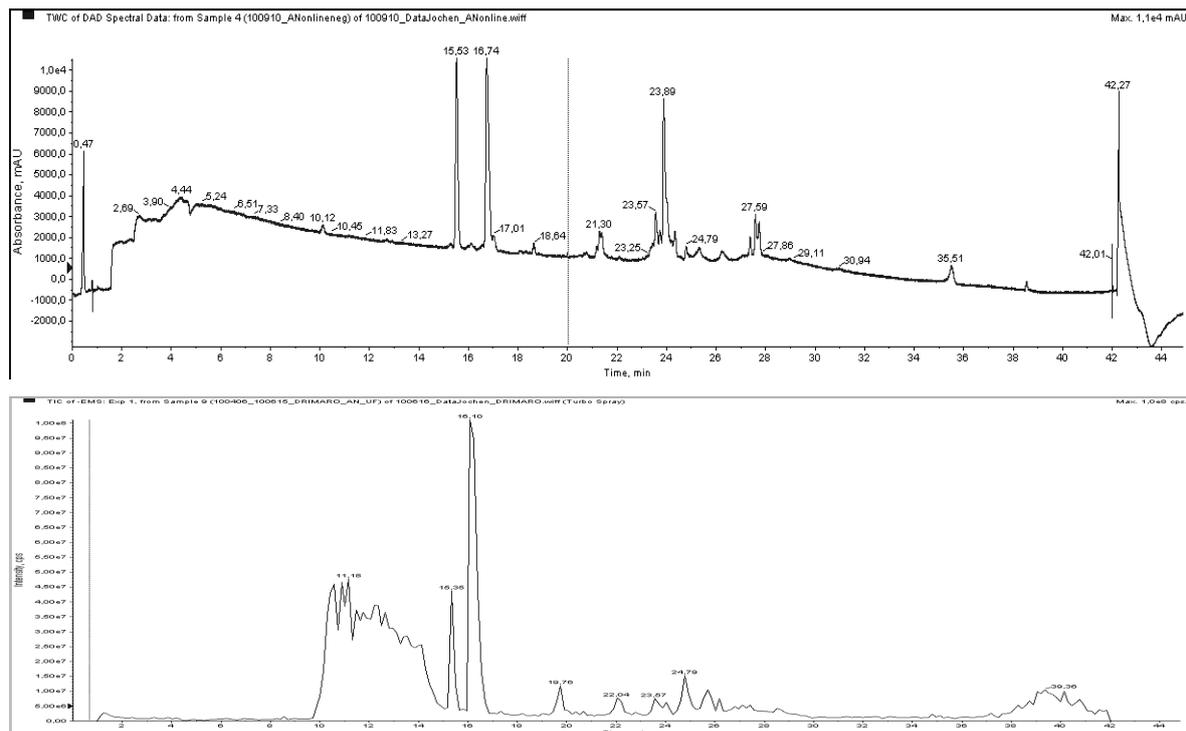
## 5.8. Kontinuierliche DRIMARO Behandlung

Für die anaerobe Behandlung im kontinuierlichen Betrieb wurden unterschiedliche Feedströme untersucht, um die Biomasse an die schwer abbaubaren Stoffe zu adaptieren und möglichst hohe Belastungen erzielen zu können. Um die hydrodynamischen Verweilzeiten nicht erheblich zu verändern wurden entweder 50ml/h oder 100ml/h Lösung (mit verschiedenen Farbstoffkonzentrationen) in den Reaktor gefördert.

Die kontinuierliche Behandlung ermöglicht die Anreicherung von Metaboliten und somit Informationen über die Mechanismen der ablaufenden Abbaureaktionen. Während des Versuchs fielen dabei die massenspektroskopisch identifizierten Stoffe mit 947m/z und 474m/z (Abb. 72) neben den identifizierten Stoffen mit 223m/z und 303m/z im DAD-Chromatogramm auf (Abb. 70).



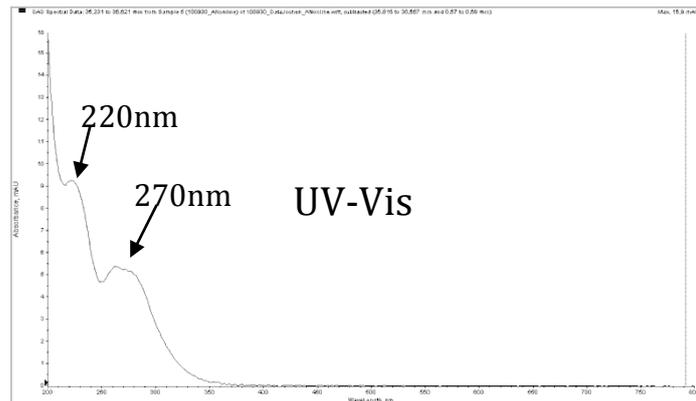
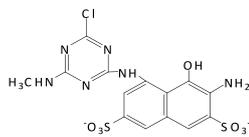
**Abb. 70:** DAD-Contourplot der unbehandelten Probe sowie einer Online-Probe während des kontinuierlichen anaeroben Versuchs



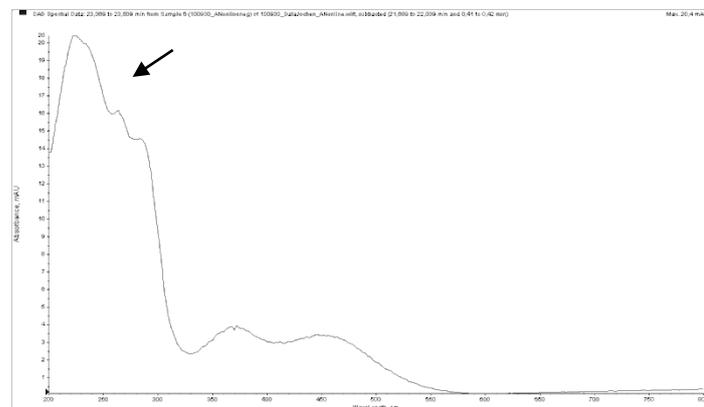
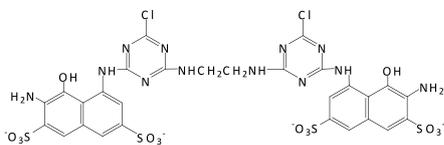
**Abb. 71: DAD-TWC (Oben) und EMS-TIC (unten) Online-Messung während des kontinuierlichen anaeroben Versuchs**

Abb. 71 zeigt das DAD-Chromatogramm des Contourplots aus Abb. 70 sowie das negative EMS-TIC Chromatogramm der kontinuierlichen anaeroben Behandlung. Erkennbar ist, dass im EMS die Peaks mit anderer Intensität detektierbar sind als im DAD. Außerdem ist deutlich, dass im Bereich 10 bis 14min die substituierten Triazine im EMS Signal zu erkennen sind. Die Triazine zeigen kein Signal im DAD.

M = 474

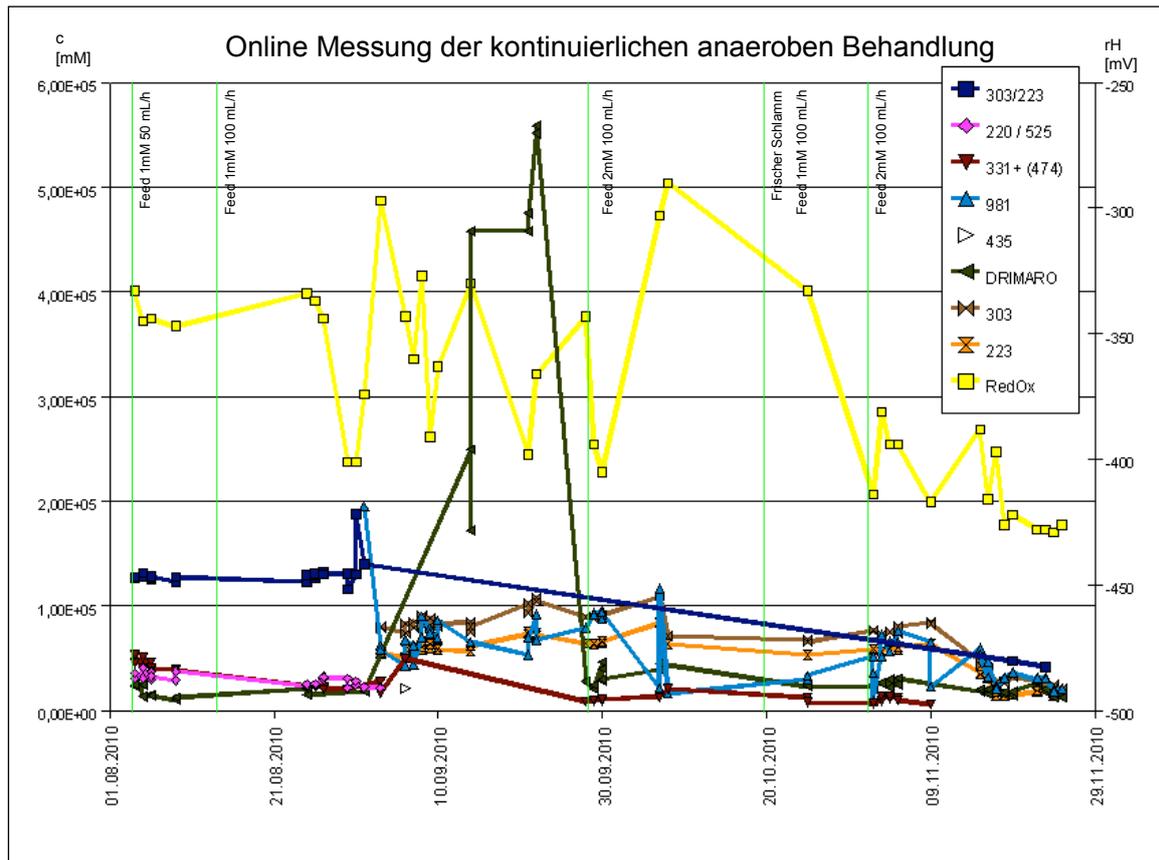


M = 947



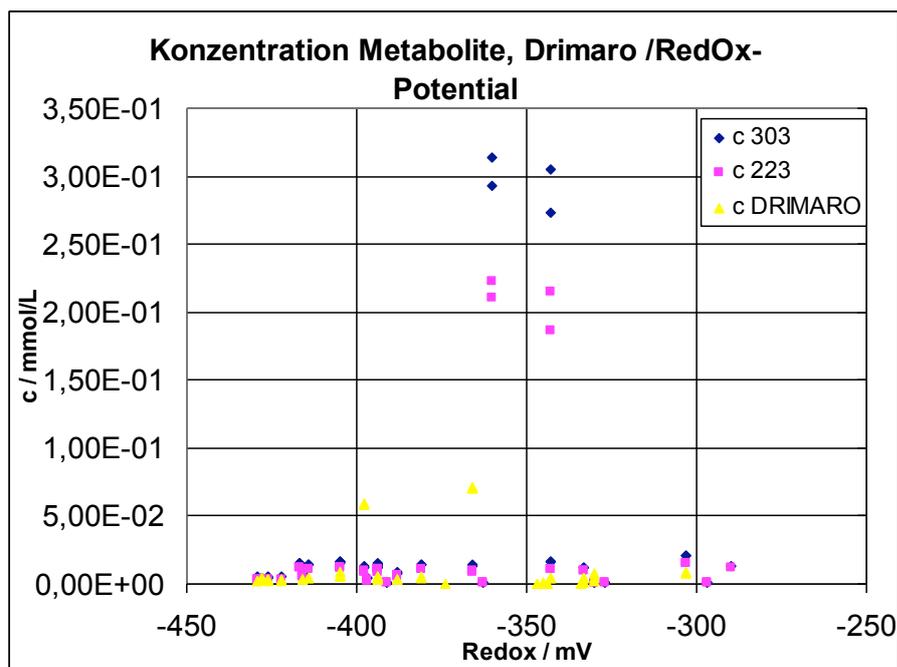
**Abb. 72: Identifikation neuer Intermediate bei kontinuierlichem Reaktorbetrieb**

Abb. 72 zeigt die Strukturen der im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gefundenen Intermediate. Für die Stoffe 474m/z und 947m/z konnten die molekularen Strukturen durch EPI-Messungen (Abb. 72) ermittelt werden. Der Stoff mit dem Molekulargewicht von 474g/mol trägt den Namen „3-Amino-5-(4-chloro-6-methylamino-[1,3,5]triazin-2-ylamino)-4-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure“.



**Abb. 73: Online LC-MS Messung der kontinuierlichen Behandlung des Azofarbstoffs DRIMARO**

In Abb. 73 ist die Konzentration der Metabolite im zeitlichen Verlauf während des kontinuierlichen Betriebs aufgezeigt. Zusätzlich ist der Verlauf des Redoxpotentials vermerkt. Zu erkennen ist, dass die Konzentrationen der Metabolite keine großen Schwankungen zeigen. Das Redoxpotential sinkt, abgesehen von Schwankungen, mit zunehmender Zeit und erreicht einen Wert von -430. Die Konzentration von DRIMARO ist, abgesehen von einer Schwankung, geringer als die Konzentrationen der Metabolite.



**Abb. 74: Online Messdaten im anaeroben Bioreaktor vom 04.08.2010 bis 25.11.2010**

Abb. 74 zeigt die Konzentrationen von DRIMARO und der Metabolite mit den Molmassen 303 und 223 aufgetragen gegen das Redoxpotential. NDSS (303g/mol) und NYS 2.1 (223g/mol) sind nur bei geöffneter Azobrücke vorhanden. Bei den Werten um 2,00E-01 handelt es sich um Ausreißer. Es ist zu erkennen, dass ab einem Redoxwert von -300mV, möglicherweise auch früher, die Azobindung geöffnet wird.

Die aerobe Behandlung von den aus der anaeroben Behandlung stammenden aromatischen Aminen und Triazinen ist problematisch: Die Stoffe 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure und 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure sind wie die nachgewiesenen Triazine nicht vollständig aerob mineralisierbar, denn sie werden im Auslauf der aeroben Behandlung gemessen. Die aerobe Behandlung liefert den Abbau des Moleküls 3,5-Diamino-4-hydroxy-2,3,4,4a-tetrahydro-naphthalin-2,7-disulfonsäure. Die Stoffgruppe der Triazin-Ethan-Diamine ist sowohl anaerob als auch aerob abbaubar. Im aeroben Reaktor konnte die Öffnung von Doppelbindungen der Triazine nachgewiesen werden. Diese Triazine mit geöffneter Doppelbindung können nach aerober Behandlung noch mit einem Chlor- und einem Aminrest substituiert sein.

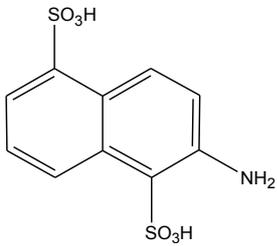
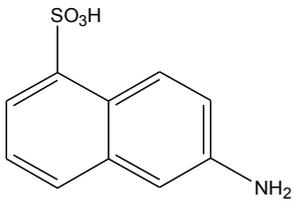
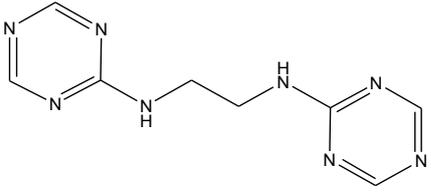
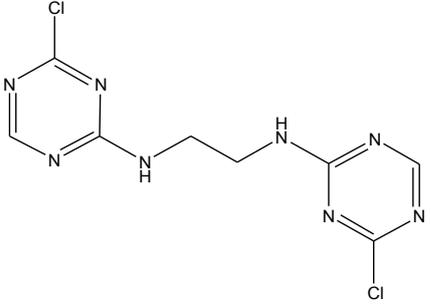
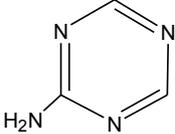
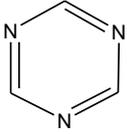
Die durchgeführten kontinuierlichen Versuche geben durch die Anreicherung von Intermediaten Erkenntnisse des Abbaumechanismus von DRIMARO. Die Intermediate, die durch die Spaltung der Azobrücke entstehen, sind die Stoffe mit den molaren Gewichten 947 sowie 474g/mol. Damit ist erwiesen, dass der vorgeschlagene Abbaumechanismus von DRIMARO darauf basiert, dass der erste Schritt die Öffnung der Azokupplung ist.

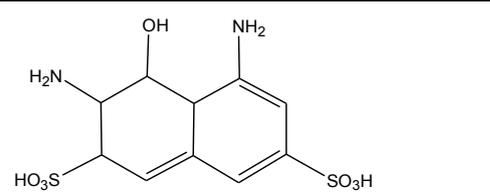
Die Moleküle mit den Massen 947 und 474g/mol werden anschließend weiter reduziert zu den prognostizierten, beschriebenen Triazinen.

In dem Filtrat der nachgeschalteten aeroben Behandlungsstufe werden die Stoffe NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol) sowie verschiedene Triazine (139, 153, 84, 81, 149g/mol) gefunden. Die Stoffe NDSS und NYS2.1 sind nicht anaerob und nicht aerob abbaubar, ebenso die nachgewiesenen Triazine. Die aerobe Behandlung liefert den Abbau des Moleküls 3,5-Diamino-4-hydroxy-2,3,4,4a-tetrahydro-naphthalene-2,7-disulfonic acid (338g/mol). Sofern die anaerob abbaubaren Triazin-Ethan-Diamine (218, 287g/mol) in den aeroben Reaktor gelangen, werden sie oxidativ abgebaut. Diese Stoffe sind sowohl anaerob als auch aerob abbaubar. Außerdem ist im aeroben Reaktor die Öffnung von Doppelbindungen der Triazine erfolgt, was im anaeroben Reaktor nicht nachgewiesen wurde. Diese Triazine mit geöffneter Doppelbindung können nach aerober Behandlung noch mit einem Chlor- und einem Aminrest substituiert sein.

## 5.9. Identifizierte Intermediate

Die folgenden anaeroben Intermediate konnten massenspektroskopisch identifiziert werden:

Strukturformel	Bezeichnung / CAS / Molmasse (g/mol)
	2-Amino-naphthalene-1,5-disulfonic acid CAS117/62/4 M=303
	2-Amino-naphthalene-1-sulfonic acid CAS81-05-0 M=223
	N,N'-Bis-[1,3,5]-triazine-2-yl-ethane-1,2-diamine M=218
	N,N'-Bis-(4-chloro-[1,3,5]triazin-2-yl)-ethane-1,2-diamine M=287,1
	[1,3,5]-Triazine-2-amine CAS4122-04-7 M=96
	[1,3,5]-Triazine CAS290-87-9 M=81

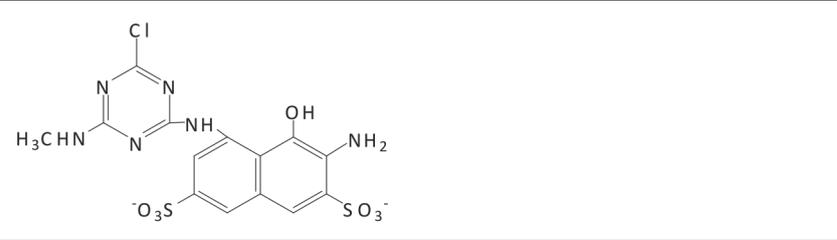
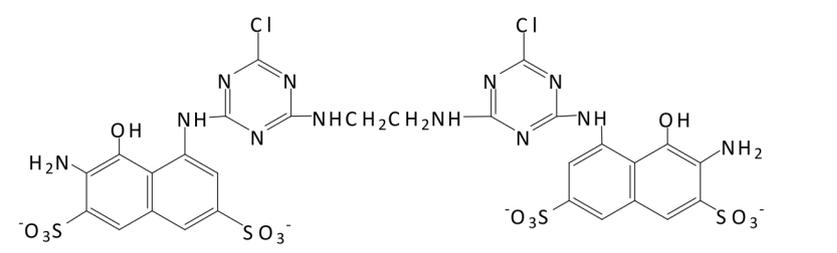
	<p>3,5-Diamino-4-hydroxy-2,3,4,4a-tetrahydro-naphthalene-2,7-disulfonic acid</p> <p>M=338,4</p>
---	---

**Tab. 33: Identifizierte Intermediate des anaeroben Abbaus**

Um die Strukturen zu bestätigen, wurden für die Moleküle EPI-Messdaten erzeugt. Die EPI-basierte Strukturaufklärung ist für die Massen 223g/mol und 303g/mol in Tab. 31 dargestellt.

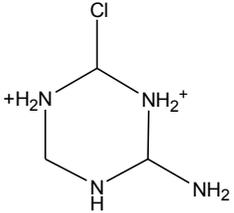
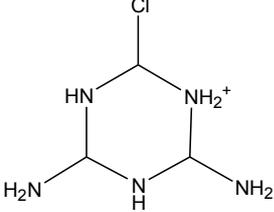
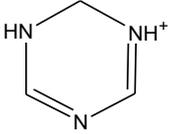
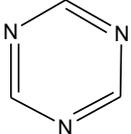
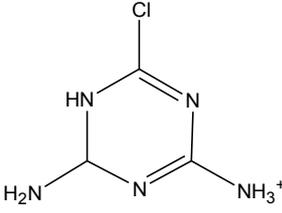
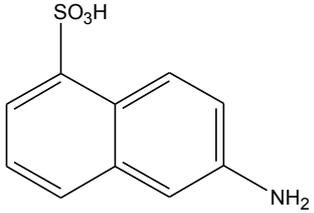
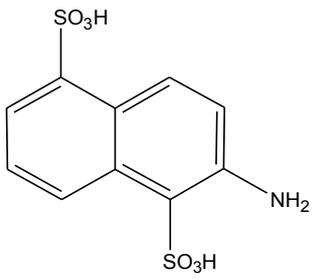
Die Konzentrations-Messung der Moleküle 2-Amino-naphthalene-1,5-disulfonic acid (M=303g/mol) und 2-Amino-naphthalene-1-sulfonic acid (M=223g/mol) während der Abbaubersuche bestätigt die Öffnung der Azobindung (vgl. Abb. 76, 1. Reaktionsmechanismus).

Des Weiteren wurden die folgenden Intermediate massenspektroskopisch identifiziert:

Molekülstruktur	Molmasse [g/mol]
	M = 474
	M = 947

**Tab. 34: Nicht prognostizierte Molekülstrukturen im anaeroben Behandlungsschritt**

Im Ultrafiltrat der nachgeschalteten aeroben Behandlungsstufe konnten folgende Intermediate identifiziert werden:

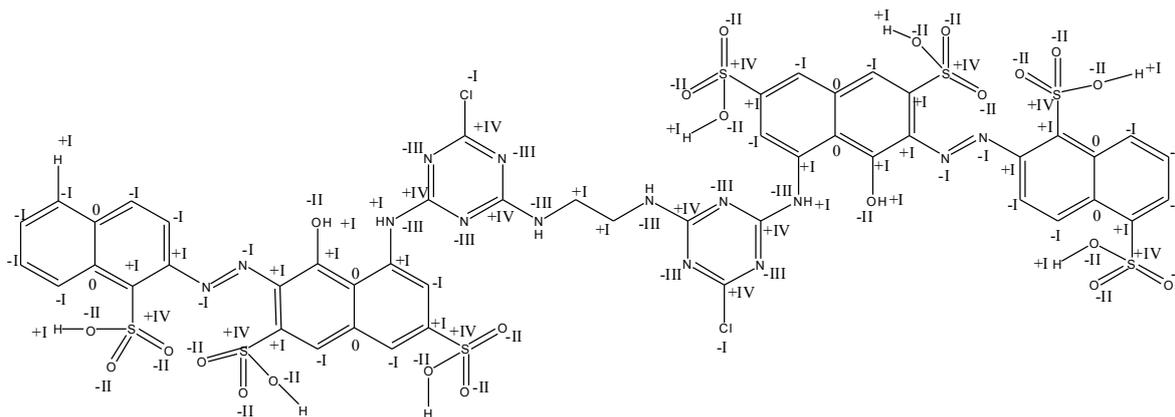
Molekülstruktur	Molmasse [g/mol]
	139
	153
	84
	81
	149
	223
	303

Tab. 35: Im Ultrafiltrat des aeroben Behandlungsschritts identifizierte Intermediate

Die LC-MS Messung des Ultrafiltrats der aeroben Behandlung zeigt, dass folgende Intermediate des Azofarbstoffes DRIMARO nachweisbar sind. Dabei handelt es sich um Stoffe, die zur Gruppe der Aminonaphtalinsulfonsäuren gehören mit den Molmassen  $M = 223 \text{ g/mol}$  und  $303 \text{ g/mol}$  (werden zur Gruppe der Buchstabensäuren gezählt) sowie Stoffe, die zur Gruppe der Triazine gehören, teils mit Chlorid- und Aminrest ( $M = 139, 153, 84, 81, 149 \text{ g/mol}$ ).

## 5.10. Vorgeschlagene Abbaumechanismen

Die chemischen Reaktionsmechanismen sind Grundlage für die theoretischen Abbau-pfade von DRIMARO. Der erste Behandlungsschritt, der anaerobe Abbau, und der zweite, der anschließende aerobe Abbau, sollen anhand von stattfindenden Reduktions- und Oxidationsmechanismen belegt werden. Um chemische Bindungen zu betrachten, eignen sich die Oxidationszahlen der verbundenen Atome. Die Oxidationszahlen der Atome in DRIMARO sind in Abb. 75 dargestellt.



**Abb. 75: Oxidationszahlen der Atome in DRIMARO**

In Tab. 36 sind die in DRIMARO enthaltenen Elemente und die chemisch möglichen Oxidationszahlen aufgelistet.

Element	Oxidationszahl
C	-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4
N	-3, -1, 2, 3, 4, 5
Cl	-1, 1, 3, 5, 7
S	-2, 2, 4, 6
O	-2, -1
H	-1, +1

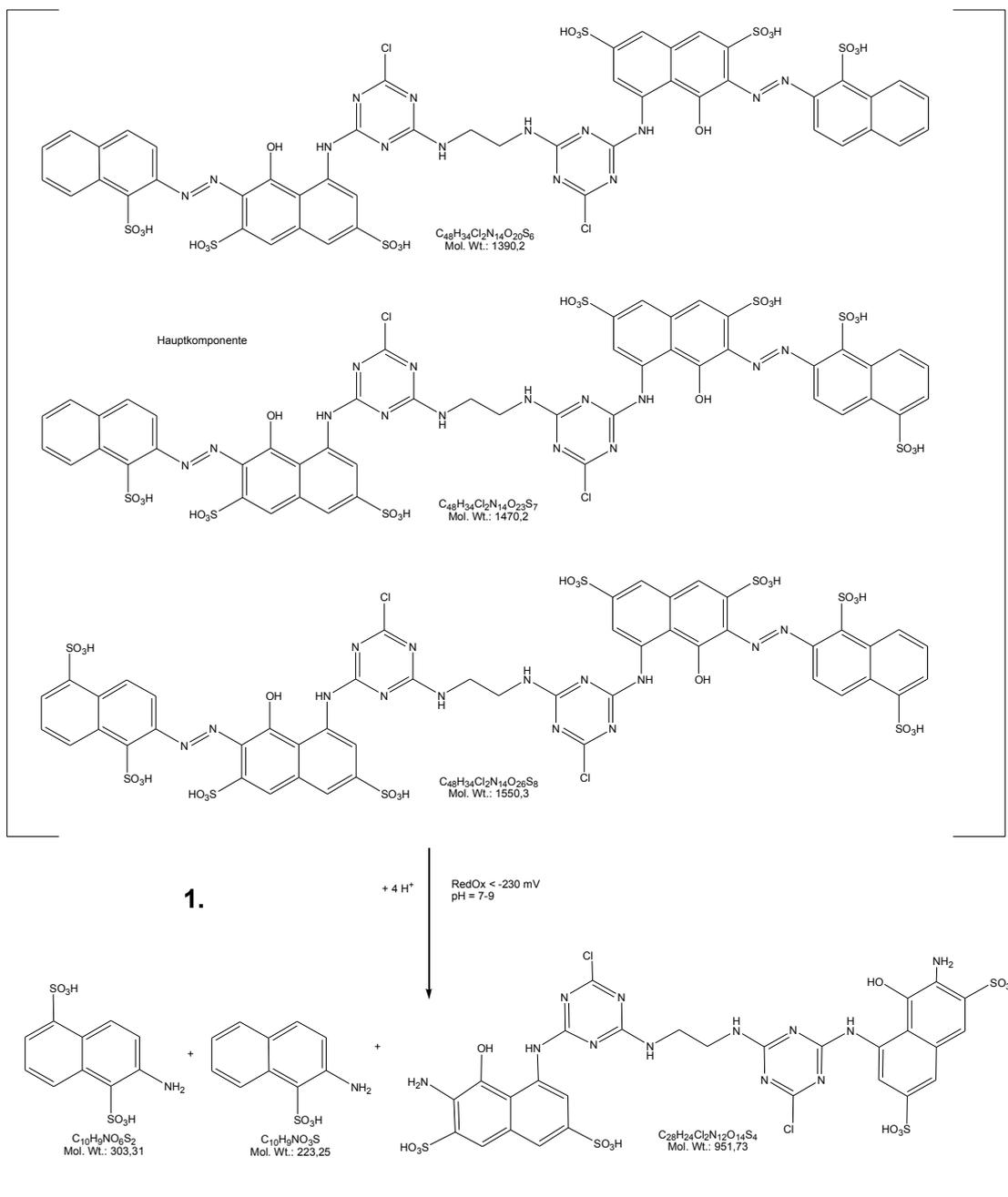
**Tab. 36: Möglichkeiten der Oxidationszahlen der in DRIMARO enthaltenen Elemente**

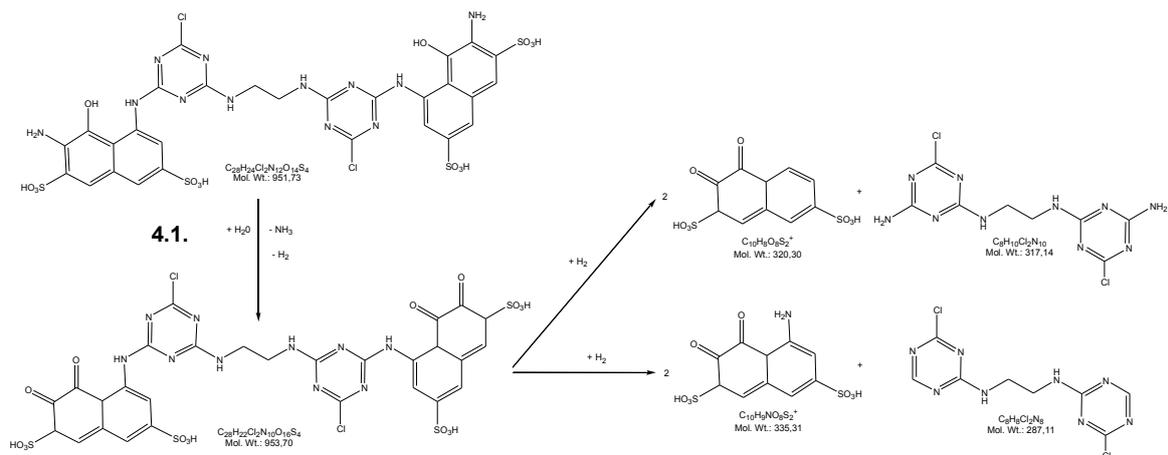
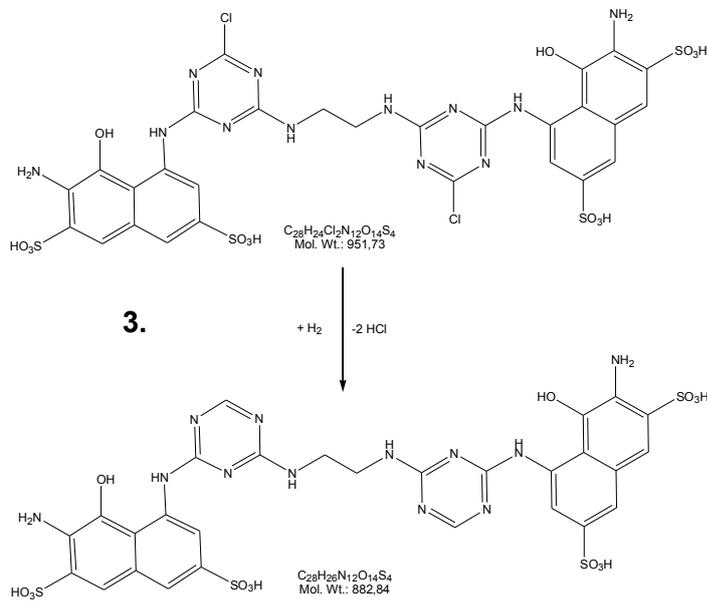
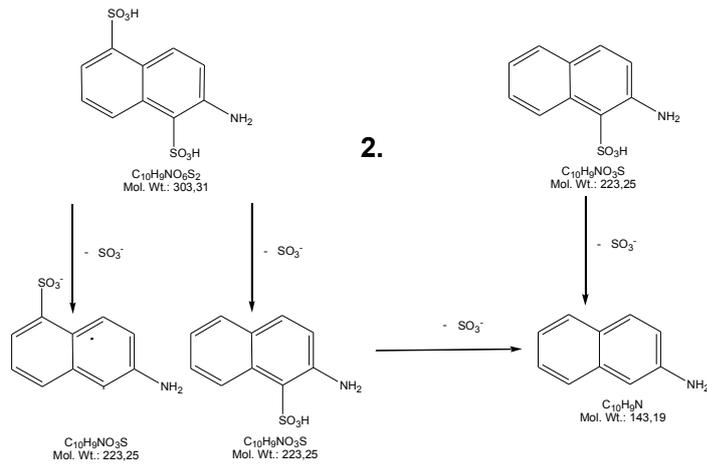
Anhand der theoretischen Betrachtungen der Oxidationszahlen kann nicht gedeutet werden, wie weit die beschriebenen reduzierenden und anschließenden oxidierenden Reaktionen ablaufen. Die Reduktionsschritte werden im anaeroben Behandlungsschritt, abhängig vom Redoxpotential, nur bis zu einer bestimmten Stufe ablaufen.

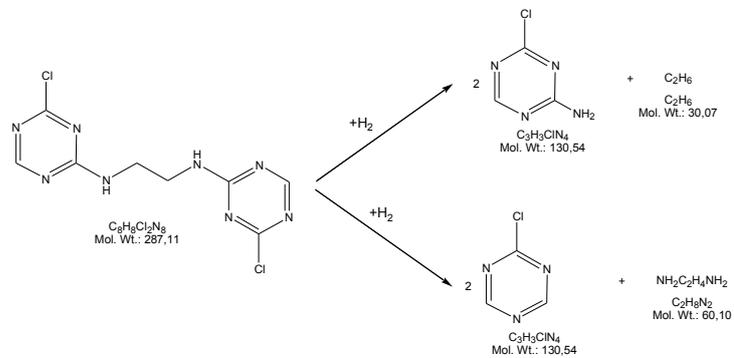
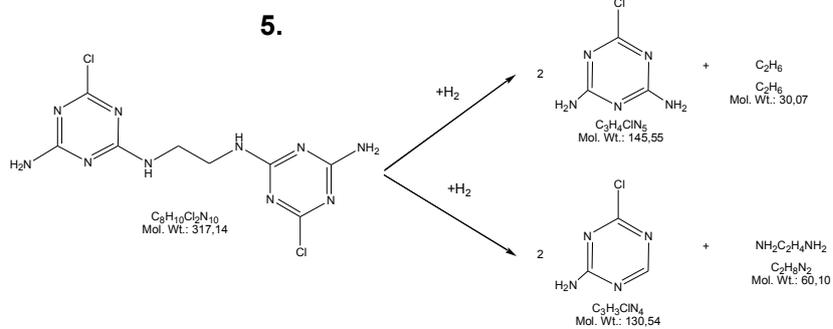
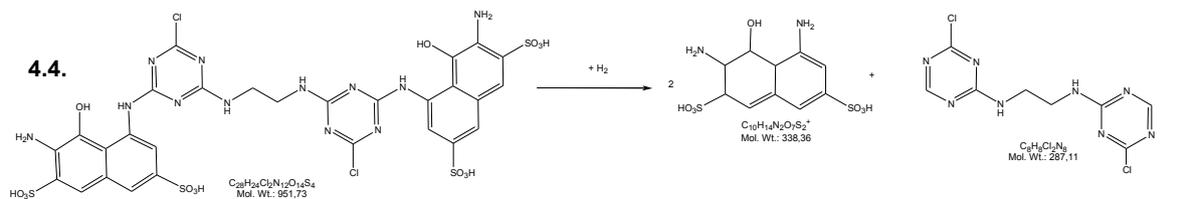
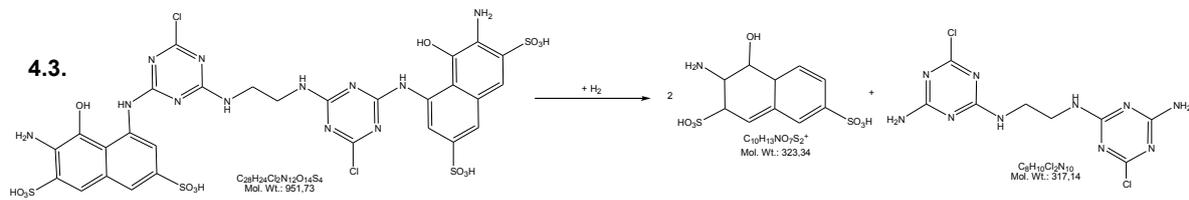
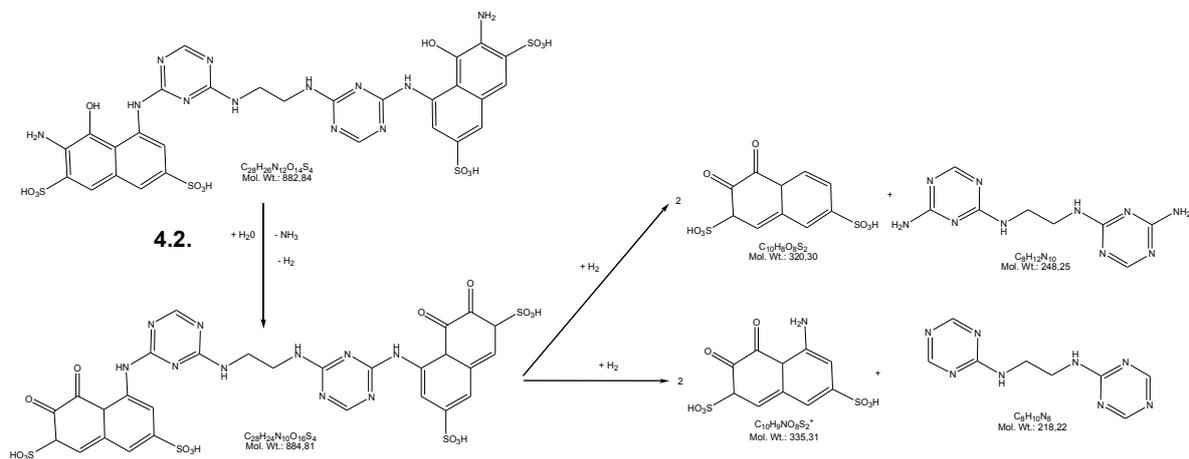
Ab welchem Abbauschritt die anaeroben Abbauprodukte in die aerobe Behandlung gelangen können die praktischen Versuche aufzeigen. Für die anaerob nicht weiter reduzierbaren Moleküle muss herausgefunden werden, ob und wie sie oxidierbar sind.

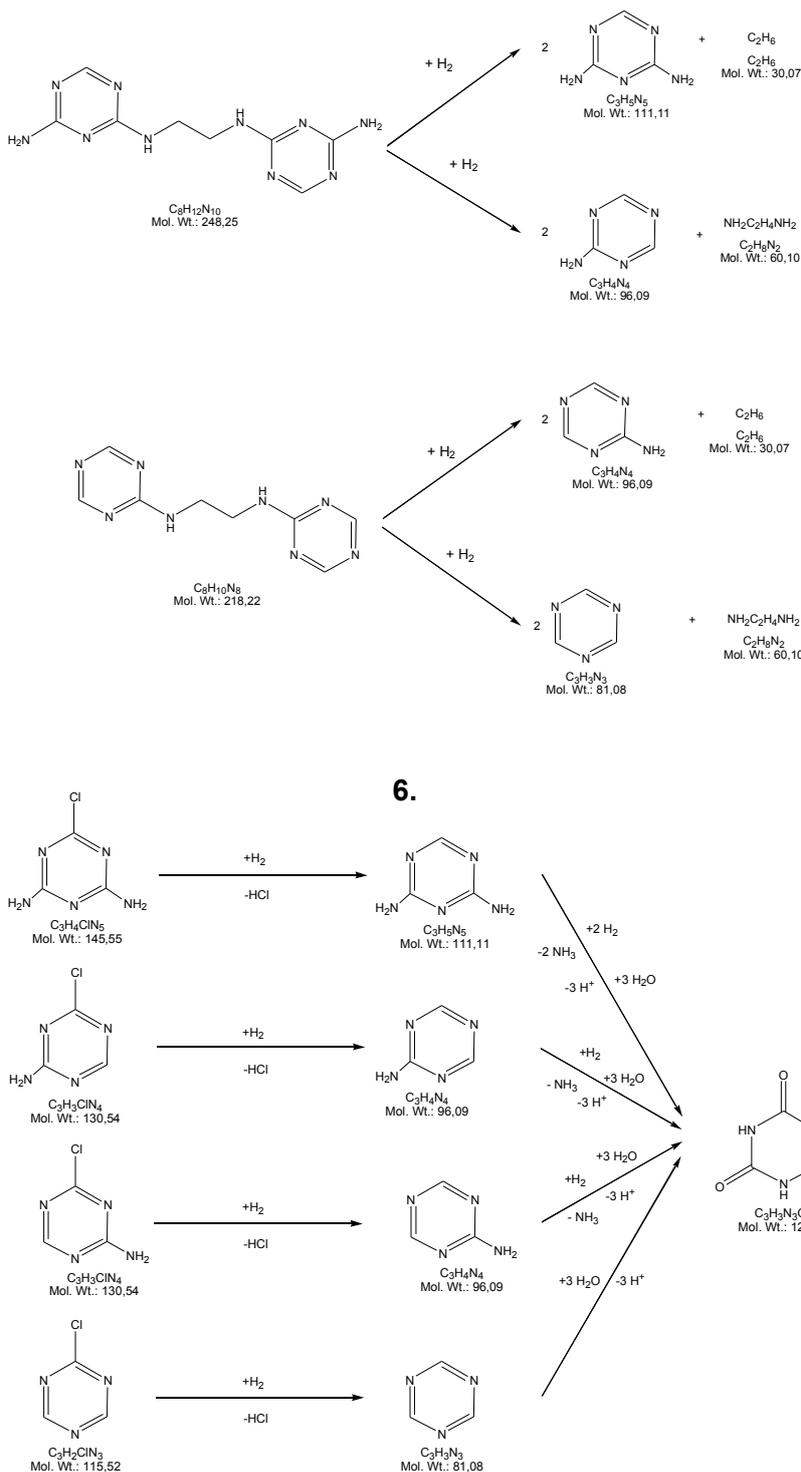
### 5.10.1. Anaerober Abbaumechanismus

Im Folgenden wird ein unter anaeroben Bedingungen anzunehmender Abbaumechanismus von DRIMARO vorgeschlagen. Grundlage für die Mechanismen sind reduzierende Bedingungen. Die Kombination einzelner Abbaupfade ist wahrscheinlich. Es handelt sich einerseits um elektrochemisch gesteuerte Reaktionen, die andererseits auch enzymatisch beeinflusst sein können [21, 292].









**Abb. 76: Reduktive Mechanismen des anaeroben Abbaus von DRIMARO**

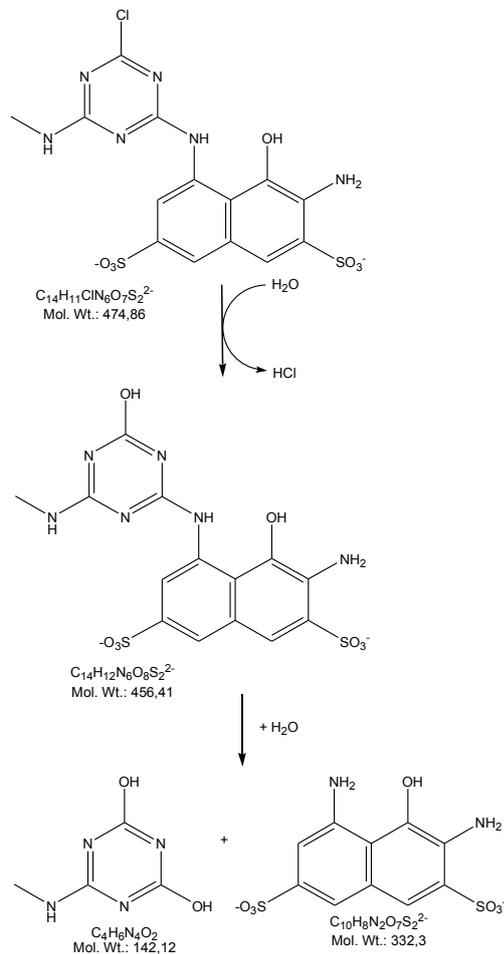
Es entsteht nach erfolgter anaerober Behandlung durch Spaltung der Azobindung ein Molekül mit der Masse 952g/mol, das als Edukt für weitere Redoxreaktionen unter reduktiven Bedingungen fungiert, sowie zwei verschiedene Naphtalinsulphonsäuren, NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol). Weitere Redoxreaktionen dieser beiden Naphtalinsulphonsäuren (NDSS, NYS2.1) sind reduktiv unwahrscheinlich, möglicherweise könnten aber die Sulphonsäuregruppen abgespalten werden (143g/mol). Im Molekül mit der Masse 952g/mol werden unter reduktiven Bedingungen mit großer

Wahrscheinlichkeit die sekundären Amine reduziert. Das Gerüst zerbricht in zwei Moleküle (338g/mol) und ein Molekül mit der Masse 287g/mol. Der Stoff mit 338g/mol durchläuft keine entscheidenden Reaktionsschritte. Es ist wahrscheinlich, dass die am Naphtalingrundgerüst verankerten Hydroxyl- und die Aminogruppe reduziert werden. Der Stoff mit der Masse 287g/mol wird nach den Überlegungen in Abb. 76 den Chlorrest verlieren. Außerdem werden beide enthaltenen sekundären Amine reduziert und zwei substituierte Triazine sind das Produkt. Die funktionellen Gruppen der Triazine können auch weiter reduziert werden. Produkte unter reduzierenden Bedingungen sind:

- NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol) mit möglicherweise abgespaltenen Sulphonsäuregruppen (143g/mol),
- Substituierte Naphtaline (338g/mol) mit möglicherweise reduzierten Resten (320, 335, 323 g/mol),
- Triazine mit oder ohne Chlor und Aminogruppen (145, 131, 115, 111, 96, 81g/mol) oder vollständig reduziert (129g/mol).

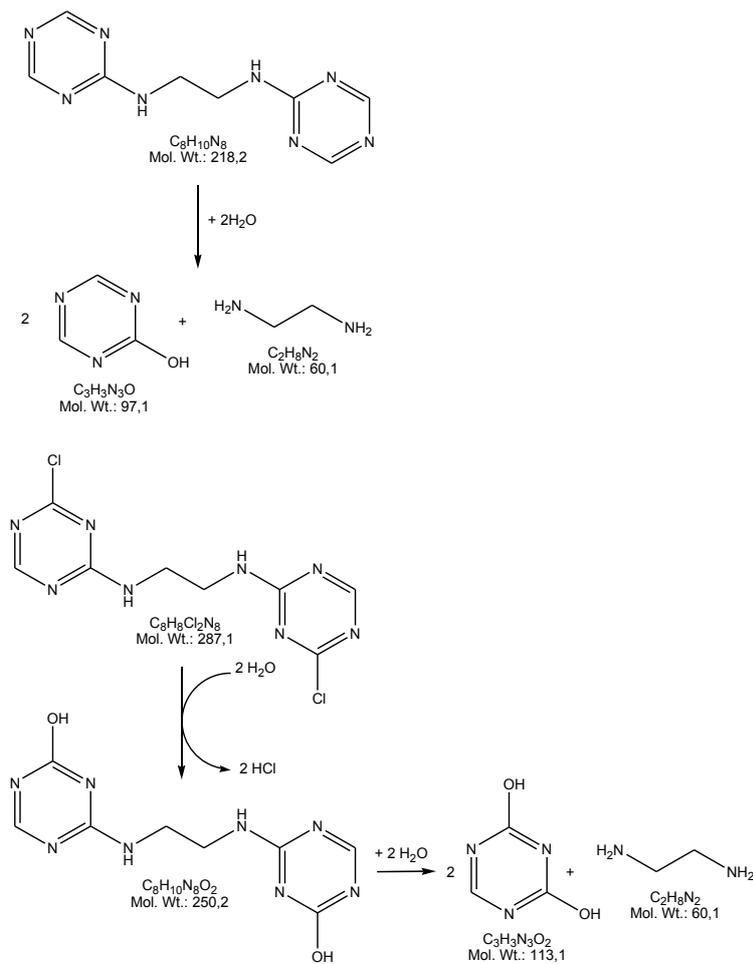
### 5.10.2. Aerober Abbaumechanismus

Die aus den Untersuchungen und der Literatur sich ableitenden Abbaumechanismen der im anaeroben entstandenen Intermediate im anschließenden aeroben Milieu werden im Folgenden dargestellt. Für die Öffnung der Aminobindung zwischen Triazin- und Naphtalinrest wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



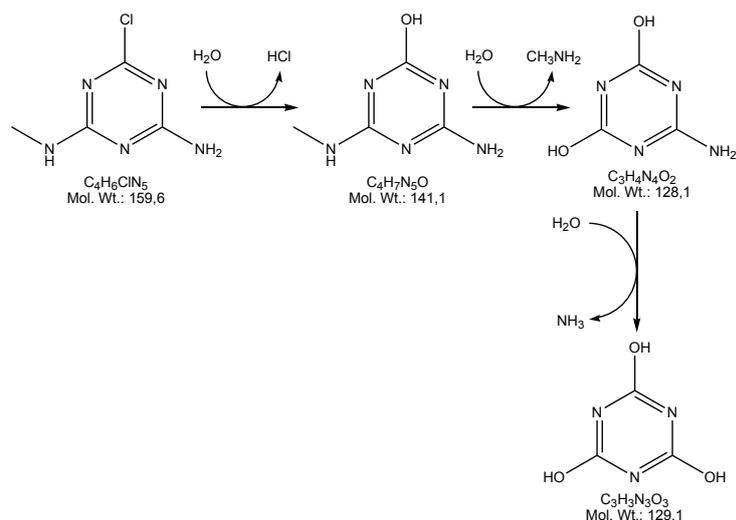
**Abb. 77: Oxidative Öffnung der Aminobindung**

Die Trennung der über einen Diaminoethan-Rest verbundenen Triazine kann über den dargestellten Mechanismus geschehen:



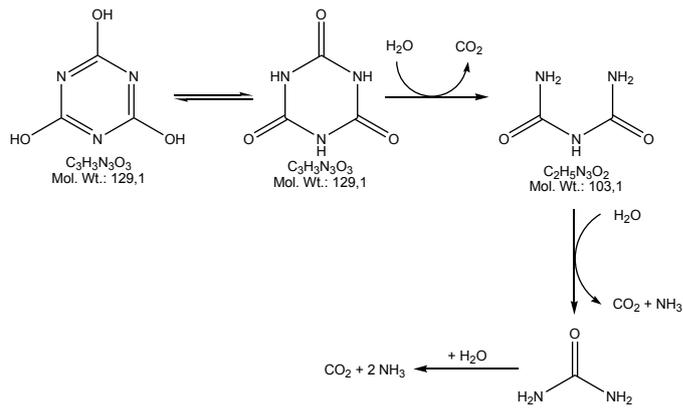
**Abb. 78: Oxidative Öffnung der Bindung zwischen Triazin und Diaminoethan**

Die substituierten Triazine können wie folgt reagieren:



**Abb. 79: Oxidative Veränderung der substituierten Triazine**

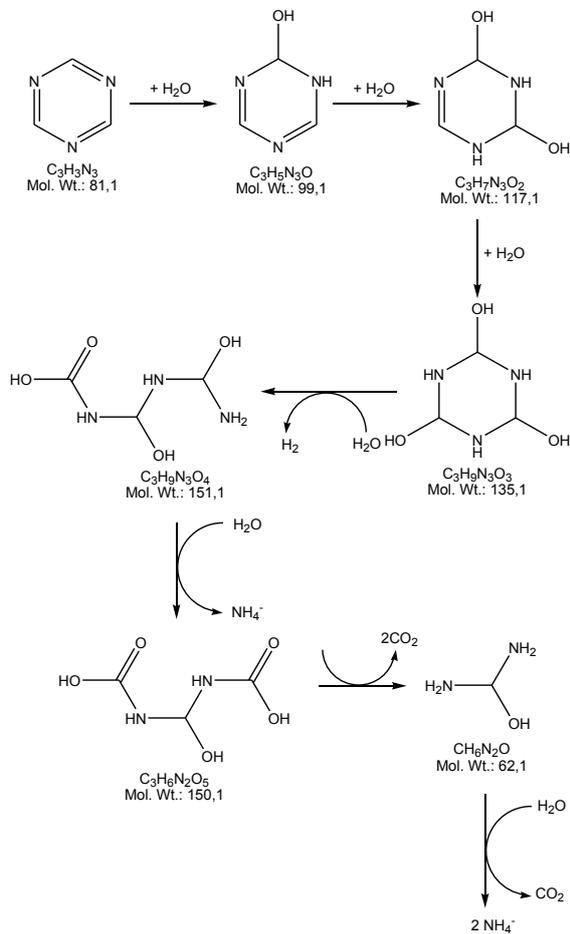
Die Mineralisierung des Produkts aus dem vorherigen Mechanismus kann wie folgt funktionieren:



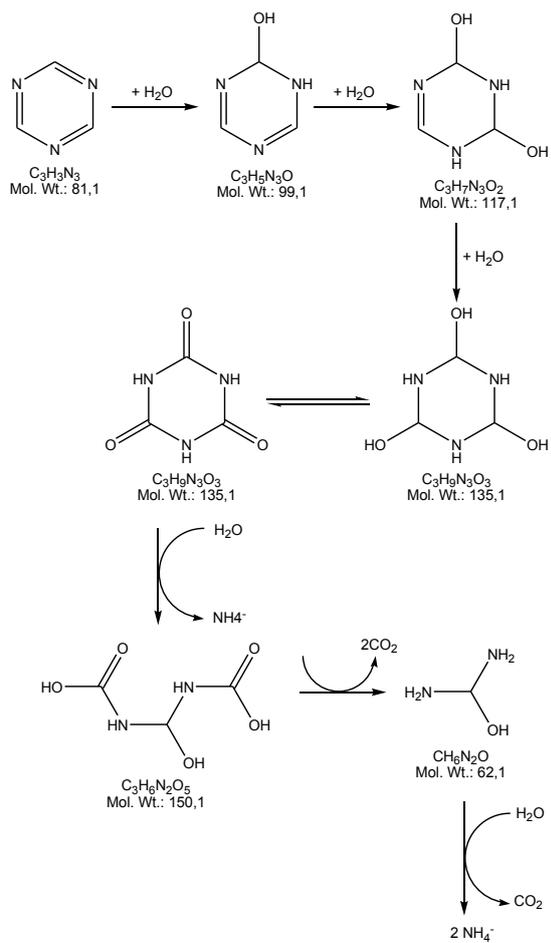
**Abb. 80: Mineralisierung der Triazine**

Für unsubstituierte Triazine sind u.a. die drei dargestellten Abbaupfade möglich:

**1:**



2:



3:

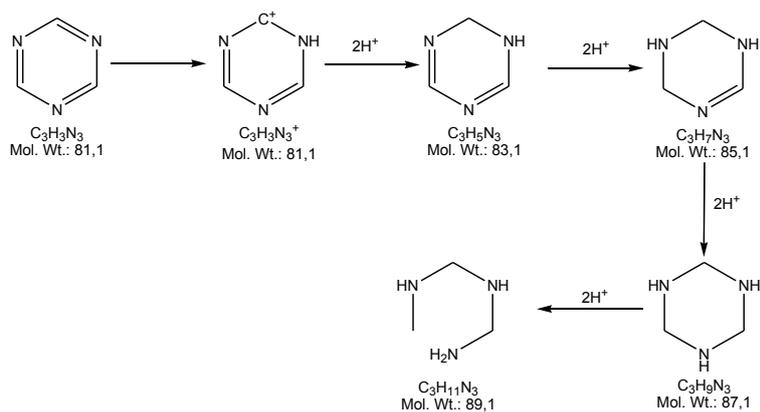
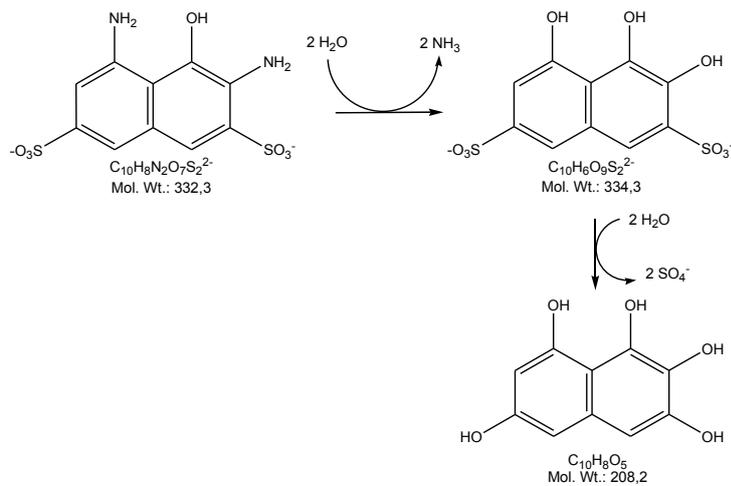
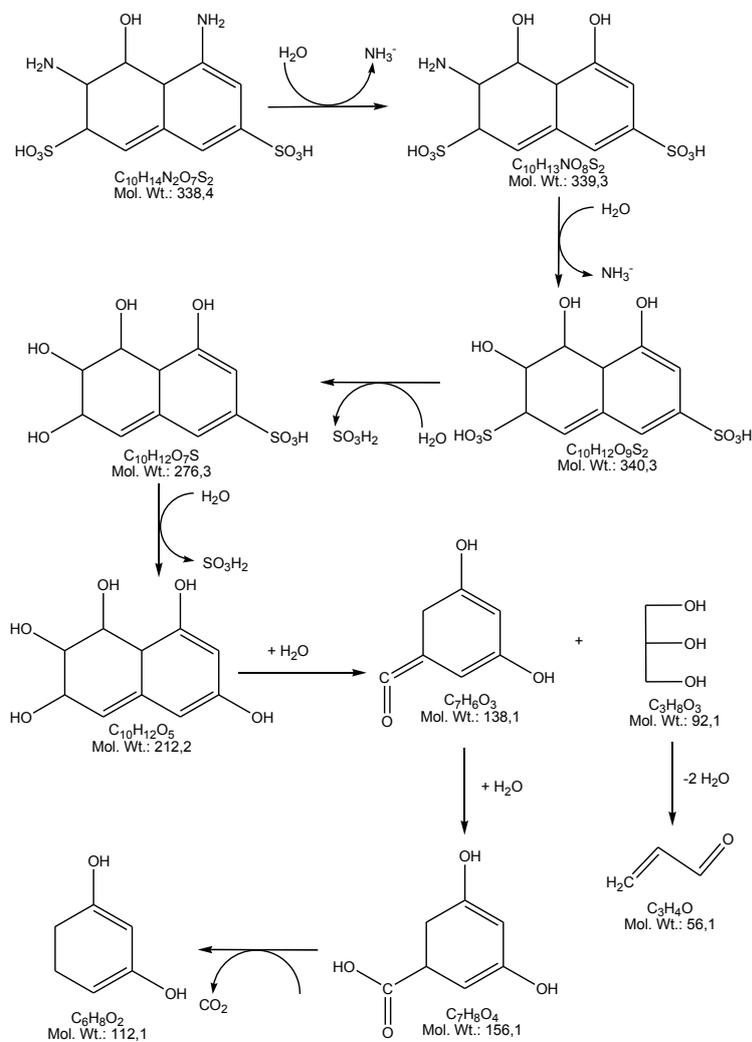


Abb. 81: Oxidativer Abbau von nicht substituierten Triazinen

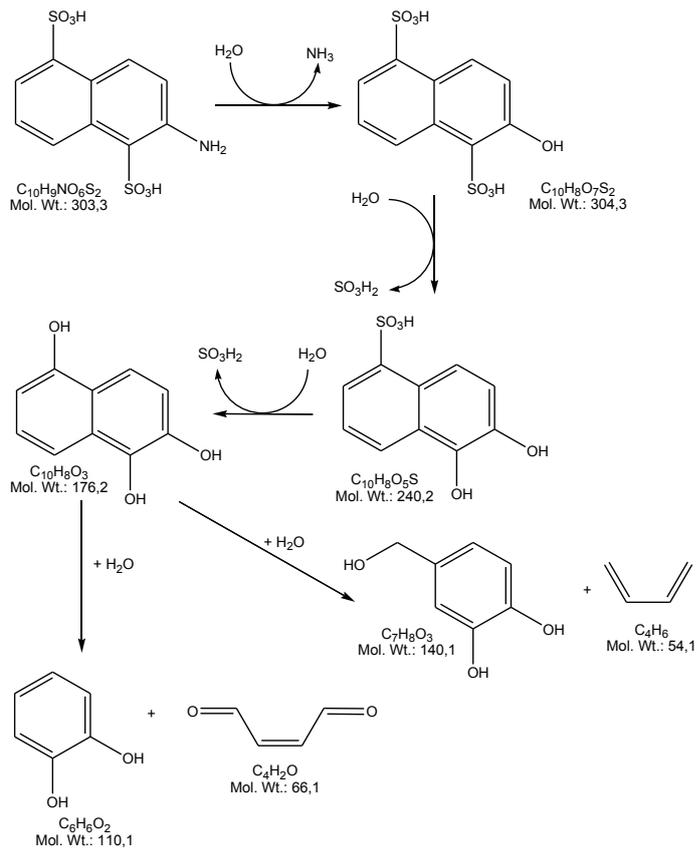
Die Reaktionen in den nächsten Darstellungen sind für substituierte Naphtaline oxidativ möglich:



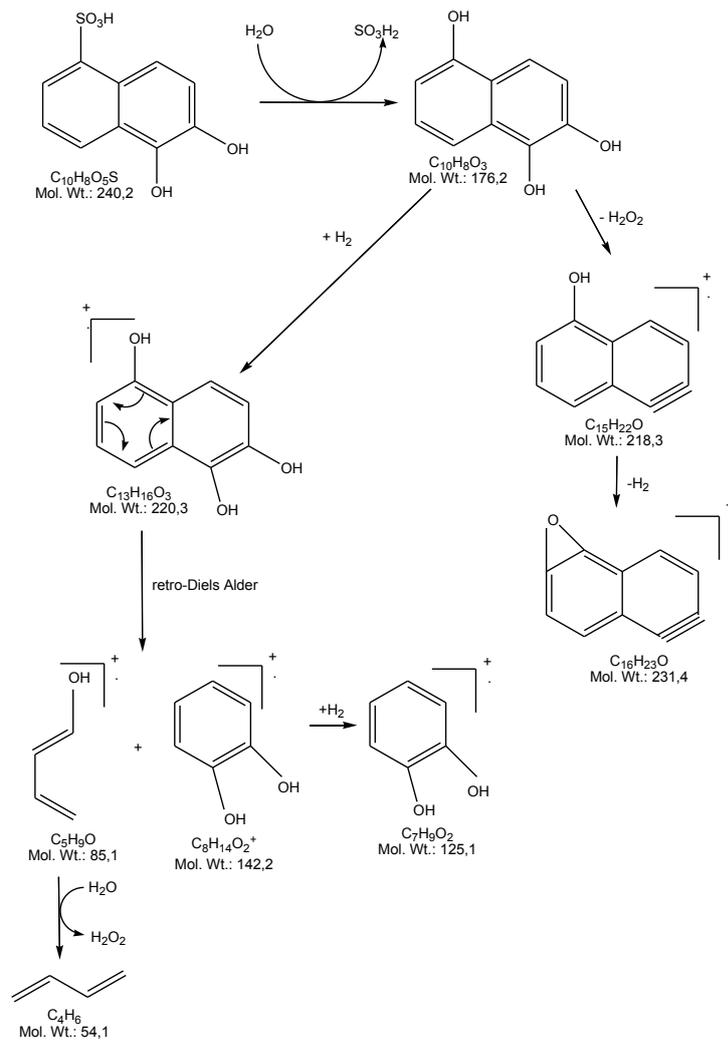
**Abb. 82: Oxidativer Abbau substituierte Naphtaline I**



**Abb. 83: Oxidativer Abbau substituierter Naphtaline II**



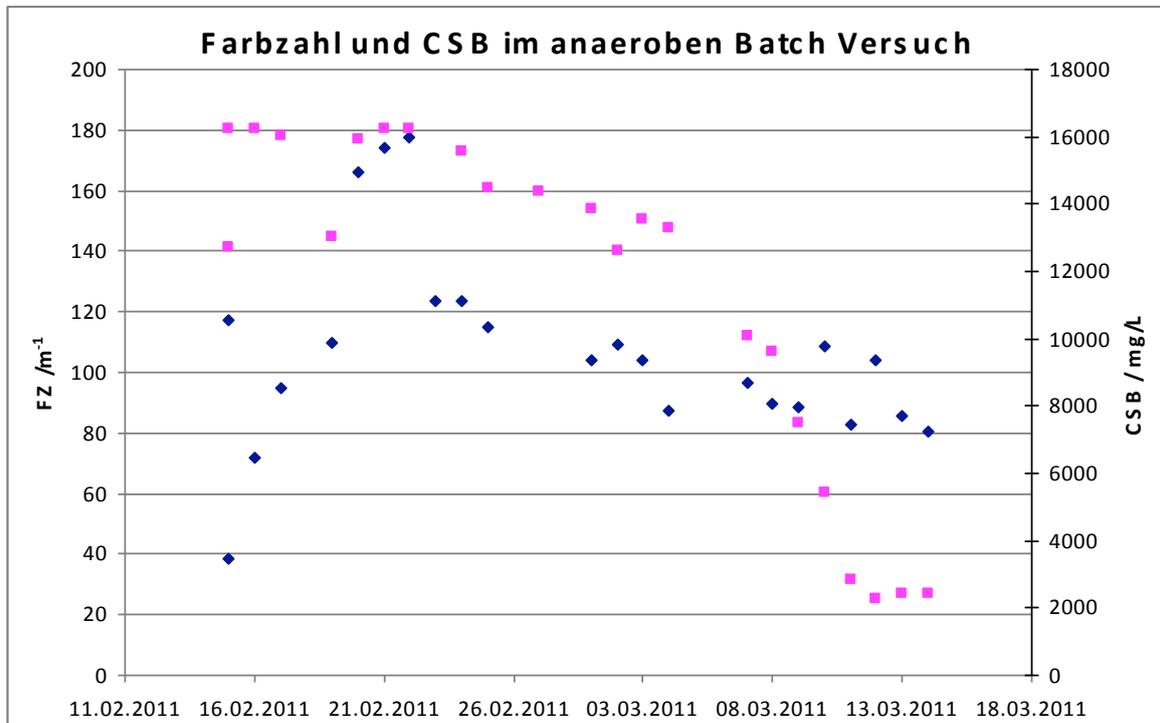
**Abb. 84: Oxidativer Abbau substituierter Naphtaline III**



**Abb. 85: Oxidativer Abbau substituierter Naphtaline IV**

## 5.11. Behandlung eines Gemischs aus DRIMARO, NYROF, CABVBF

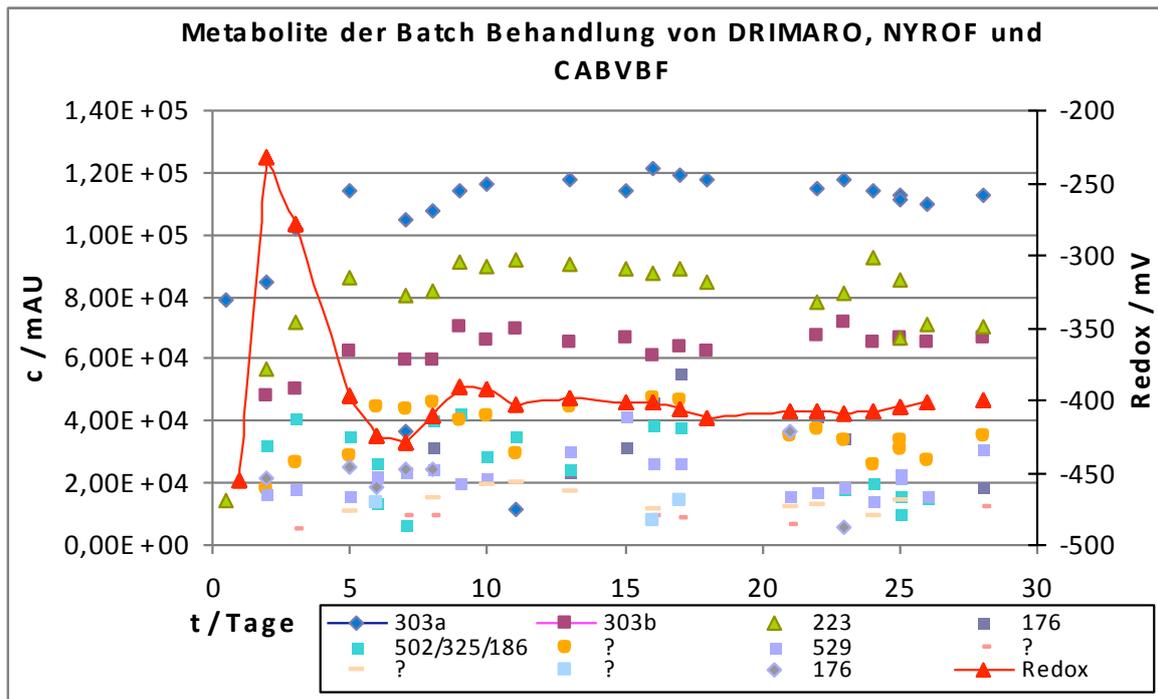
Abb. 86 zeigt den Verlauf von CSB und Farbzahl im Filtrat vom anaeroben Reaktor bei der Batch Behandlung von DRIMARO, NYROF und CABVBF [21, 146]. Die biologische Behandlung von NYROF und CABVBF ist in [21] beschrieben.



**Abb. 86:** Verlauf von CSB (rot) und Farbzahl (blau) im Ultrafiltrat vom anaeroben Reaktor bei der Batch Behandlung von DRIMARO, NYROF und CABVBF

Der CSB sinkt von über 16.000 $mg/L$  auf unter 3000 $mg/L$ . Die CSB-Belastung konnte um den Faktor 5 reduziert werden.

Die gewichtete Farbzahl steigt in den ersten Tagen nach Beginn des Versuchs auf 180 $m^{-1}$  und erreicht einen Wert von 80 $m^{-1}$ . Zunächst werden demnach Intermediate gebildet, die farbiger sind als die Ausgangsstoffe.



**Abb. 87: Metabolite der Batch Behandlung von DRIMARO, NYROF und CABVBF**

Abb. 87 zeigt die Konzentration der entstandenen Metabolite (in mAU\*min) während des Batch Versuchs zum anaeroben Abbau des Gemischs aus DRIMARO, NYROF und CABVBF sowie das Redoxpotential (in mV) auf der sekundären Ordinate.

Bei der anaeroben Batch Behandlung des Gemischs aus DRIMARO, NYROF und CABVBF mit jeweils 0,33mM pro Reaktorvolumen über einen Zeitraum von 28 Tagen wurde der CSB-Wert von 16000 auf 3000mg/L (81%) reduziert. Da im anaeroben Behandlungsschritt nur die Azobindungen der Farbstoffe geöffnet werden sollen, ist die CSB-Abbaurrate ungewöhnlich. Die Farbigkeit, gemessen durch die gewichtete Farbzahl, wurde von  $180\text{m}^{-1}$  auf  $80\text{m}^{-1}$  (56%) reduziert.

Das Redoxpotential blieb nach anfänglichem Anstieg bei einem Wert von etwa -400mV stabil.

## 5.12. Sonochemische Behandlung des Ultrafiltrats

Das im anaeroben Behandlungsschritt gewonnene Ultrafiltrat enthält Intermediate des Azofarbstoffes DRIMARO. Diese Stoffe sollen im Anschluss an die anaerobe Behandlung mittels Ultraschall als Sicherheitsverfahrensschritt abgebaut werden. Sie sind aus folgenden Gründen problematisch: Gelangen sie in die aerobe biologische Stufe, können die Substanzen toxisch wirken.

Es wird je 1L Filtrat aus dem anaeroben Abbauschritt bei den Frequenzen 378, 992, 1175kHz beschallt. Alle 5min wird eine Probe aus dem Reaktor genommen. Die Proben werden mittels HPLC-MS gemessen.

Die 30-minütigen Vorversuche der Ultraschallbehandlung zeigen, welche Frequenzen einen beginnenden Abbau der persistenten Metabolite liefern. Für signifikante Ergebnisse bezüglich der Abbaugeschwindigkeit der abzubauenen Substanzen sind jedoch längere Behandlungsintervalle notwendig.

Intermediate	2-Amino-naphthalin-1,5-Disulfonsäure	2-Amino-naphthalin-1-Sulfonsäure	Triazine
<b>Frequenz 378kHz Max. Intensität</b>			
Anfangskonz.[ $\mu\text{Mol/L}$ ] bei t=0 [min]	12	4,5	3
Endkonz.[ $\mu\text{Mol/L}$ ] bei t=30 [min]	kein Abbau	3,8	gestiegen
Abbau in %	kein Abbau	15	kein Abbau
Abbaudauer in [h]	kein Abbau	3	kein Abbau
Leistungseintrag [W]	kein Abbau	131	kein Abbau
Abbauraten bezogen auf Leistungseintrag und Radikalbildungsraten [ $\Delta\text{mMol/W}\cdot\text{min}\cdot\mu\text{Mol}[\text{OH}^*]$ ]	kein Abbau	1,47E-02	kein Abbau
<b>Frequenz 992kHz Max. Intensität.</b>			
Anfangskonz.[ $\mu\text{Mol/L}$ ] bei t=0 [min]	14	6	4
Endkonz.[ $\mu\text{Mol/L}$ ] bei t=30 [min]	13	4	2
Abbau in %	7,14	33,33	50
Abbaudauer in [h]	6,3	1,5	1
Leistungseintrag [W]	205,83	44,09	29,39

Abbauraten bezogen auf Leistungseintrag und Radikalbildungsraten [ $\Delta\text{mMol}/\text{W} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{Mol}[\text{OH}^*]$ ]	5,37E-05	1,07E-04	1,07E-04
<b>Frequenz 1175kHz Max. Intensität.</b>			
Anfangskonz.[ $\mu\text{Mol}/\text{L}$ ] bei t=0 [min]	14	5,73	3,9
Endkonz.[ $\mu\text{Mol}/\text{L}$ ] bei t=30 [min]	gestiegen	5,6	3,67
Abbau in %	kein Abbau	2,3	5,9
Abbaudauer in [h]	kein Abbau	19,6	7,6
Leistungseintrag [W]	kein Abbau	770	300
Abbauraten bezogen auf Leistungseintrag und Radikalbildungsraten [ $\Delta\text{mMol}/\text{W} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{Mol}[\text{OH}^*]$ ]	kein Abbau	3,13E-03	5,50E-03

**Tab. 37: Ultraschallbehandlung der Intermediate**

Für die Ultraschallbehandlung des biologisch vorbehandelten Filtrats wurden Abbaumechanismen bei verschiedenen Frequenzen untersucht [189, 327, 328, 329]. Die Versuche zeigten einen Abbau der im Bioreaktor verbliebenen Intermediate mit besonderem Fokus auf NDSS und NYS2.1 und verschiedene Triazine.

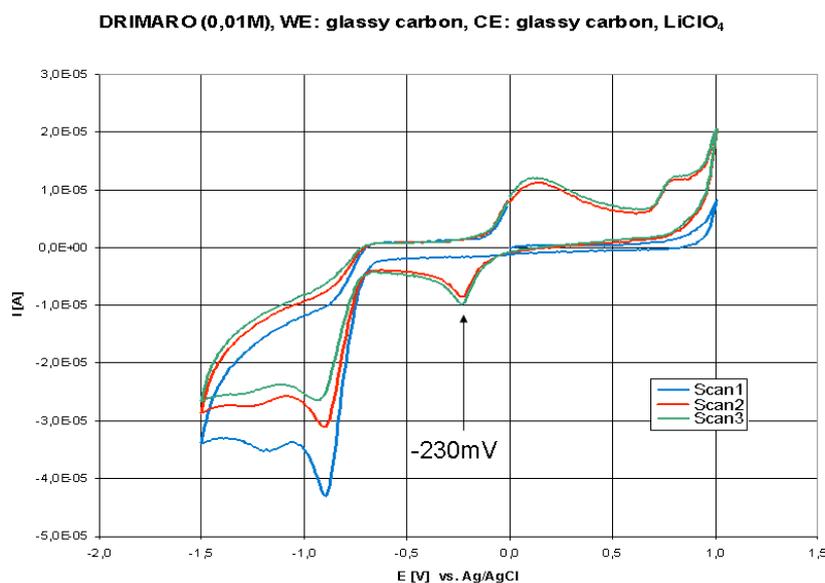
Aufgrund des unvollständigen biologischen Abbaus des Azofarbstoffs ist die Ultraschallbehandlung möglicherweise eine geeignete Ergänzung. Sie hat einerseits einen höheren Energieeintrag als die biologische Behandlung und ist andererseits sehr effizient in der Behandlung persistenter Stoffe. Als Sicherheitsfilter in der Endstufe der Behandlungsschritte hat sie sich für verschiedene Behandlungsmethoden biologisch schwer abbaubarer Stoffe in Praxis bereits teilweise bewährt.

### 5.13. Untersuchungen mit zyklischer Voltammetrie

Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) wurde in den durchgeführten Versuchen als Leitsalz eingesetzt (0,1M), in Wasser. Als Arbeitselektrode kam Glaskohlenstoff oder Platin zum Einsatz, die Messelektrode war Glaskohlenstoff, die Referenzelektrode bestand aus Silber in AgCl mit KCl.

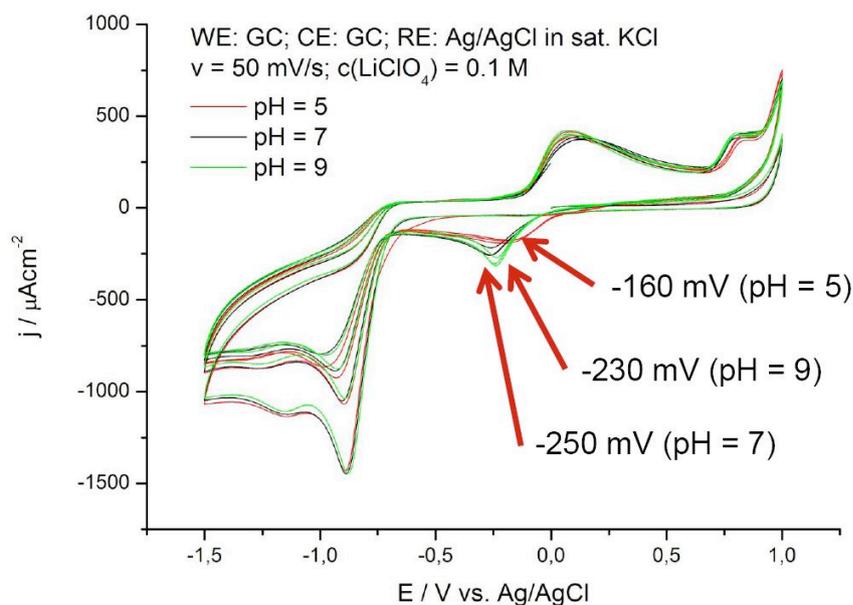
Das System wurde mit Kaliumhexacyanoferrat  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  getestet.

Für eine 0,01M wässrige DRIMARO-Lösung wurde ein Zyklovoltamogramm aufgenommen, das in Abb. 88 dargestellt ist. Es wurde die erste Reduktionsstufe, die Öffnung der Azokupplung, bei -230mV ermittelt.



**Abb. 88:** zyklische Voltammetrie von DRIMARO

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die erste Reduktionsstufe zu untersuchen, wurden 0,01M DRIMARO Lösungen bei pH 5, 7, und 9 hergestellt und gemessen (vgl. Abb. 89). Eine Verschiebung der ersten Reduktionsstufe war zu erkennen. Bei pH 7 lag sie am niedrigsten, bei -250mV, bei pH 9 bei -230mV und bei pH 5 bei -160mV.



**Abb. 89: zyklische Voltammetrie von DRIMARO bei verschiedenen pH-Werten**

Für andere Azofarbstoffe wurden ebenfalls Zyklovoltamogramme gemessen. Die ermittelten Reduktionsstufen werden in Abb. 38 gezeigt.

Work Electrode (WE)	Farbstoff ( c )	E [V] (1. Red. Stufe)	E [V] (2. Red. Stufe)
GlassyCarbon	DRIMARO (0,01 M)	-0,23	-0,9
Pt	CABVBF (0,01 M)	-0,21	-0,8
Pt	NYROF (0,001 M)	-0,20	-
Pt	RB5 (0,01 M)	-0,52	-
GlassyCarbon	RO16 (0,01 M)	-0,20	-0,8

**Tab. 38: Ermittelte Reduktionsstufen verschiedener Azofarbstoffe durch zyklische Voltammetrie**

Die Messungen mit Zyklovoltammetrie zeigen, dass die untersuchten Farbstoffe DRIMARO, CABVBF, NYROF und RO16 bei einem Potential von -0,20 bis -0,23V reduzierbar sind. Der Farbstoff RB5 dagegen ist bei einem Potential von -0,52V reduzierbar.

Für die Farbstoffe DRIMARO, CABVBF und RO16 konnte eine zweite Reduktionsstufe bei -0,8 bis -0,9V ermittelt werden.

Farbstoff	E [V] *	E [V] ** [20]
DRIMARO	-0,23	-0,32
CABVBF	-0,21	-0,47 bis -0,62
NYROF	-0,20	-0,65
RB5	-0,52	-0,22 bis -0,40
RO16	-0,20	-0,31
RO107	-	-0,40

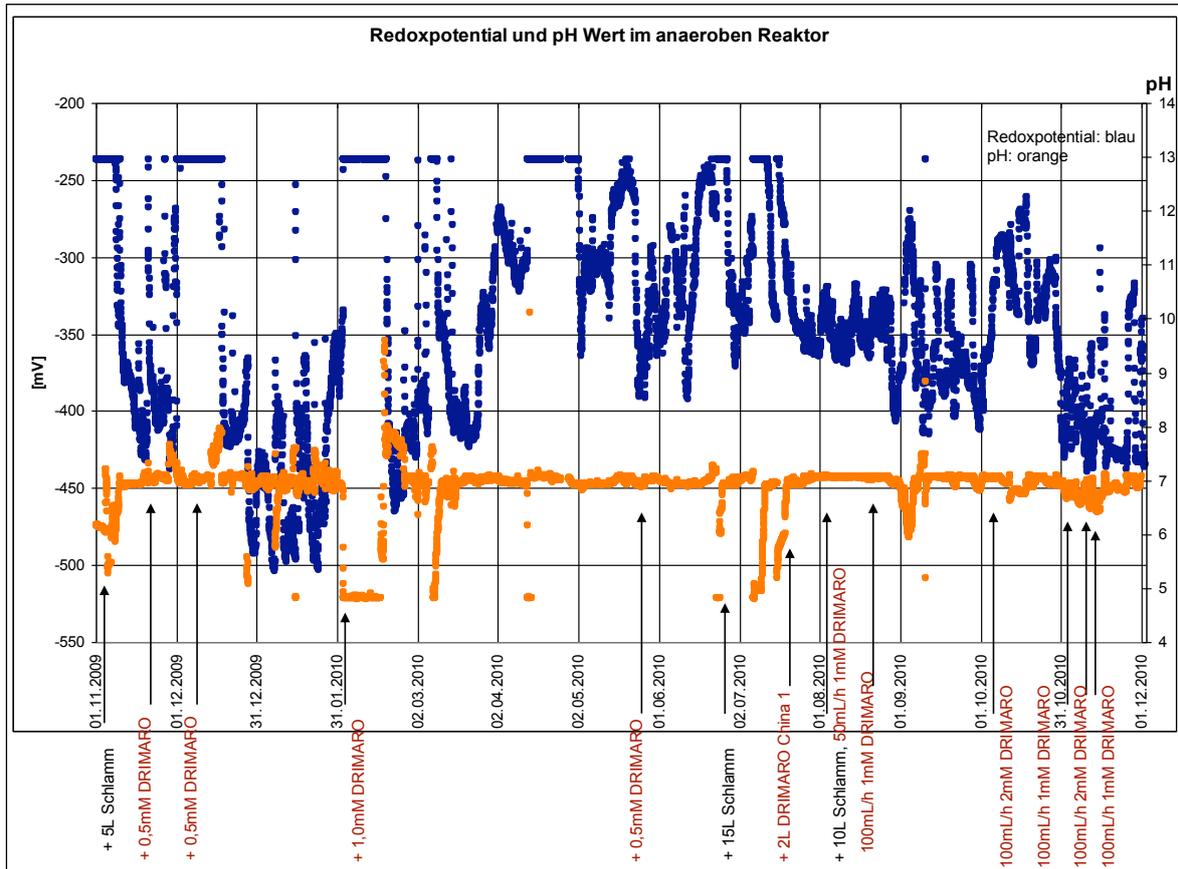
**Tab. 39: Vergleich Reduktionsstufen der Farbstoffe zwischen cyclischer Voltammetrie (\*) und BMR (\*\*)**

Es ist zu erkennen, dass für alle getesteten Farbstoffe, bis auf RB5, die mit zyklischer Voltammetrie ermittelten Reduktionsstufen bei einem höheren Potential liegen als die Reduktionsstufen bei der anaeroben, biologischen Behandlung

Wie die Ergebnisse zeigen, ist Zyclovoltammetrie eine sehr leistungsfähige Methode und wird auch als „Spektroskopie“ des Elektrochemikers bezeichnet. Sie ermöglicht die Messung thermodynamischer Phänomene, die elektrochemisch als Redoxgleichgewichte mit der Nernst-Gleichung beschrieben werden, auf der Basis von Elektronentransferprozessen. Neben den hier beschriebenen Messungen mit statischer Zyclovoltammetrie gibt es das dynamische Prinzip zur Messung von Kinetik von Elektronentransferprozessen.

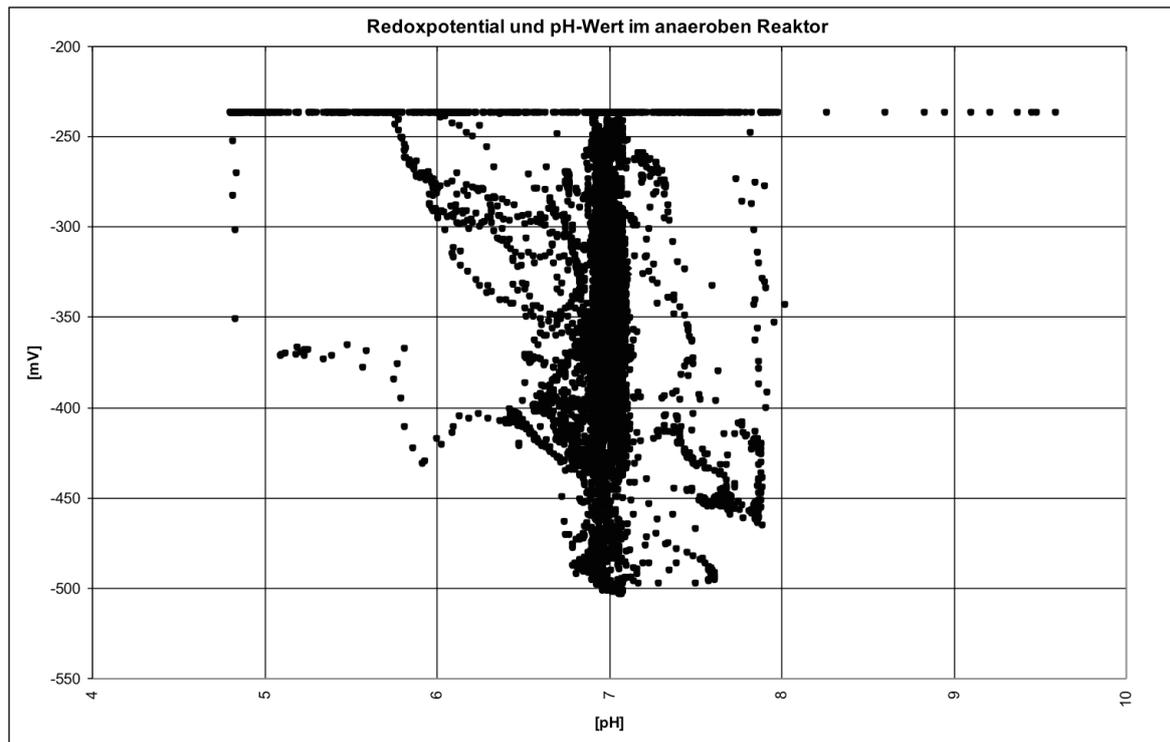
## 5.14. Ermittlung des optimalen Redoxpotentials und pH-Werts der anaeroben Behandlungsstufe

Abb. 90 zeigt den Verlauf von Redoxpotential und pH-Wert im anaeroben Reaktor während der kontinuierlichen Behandlungsversuche von DRIMARO.



**Abb. 90: Verlauf von Redox- und pH-Wert im anaeroben Bioreaktor**

Die Abb. 91 zeigt die Verteilung des Redoxpotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert im anaeroben Bioreaktor, gemessen vom 1.11.2009 bis 1.12.2010.



**Abb. 91:** Verteilung des Redoxpotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert. Daten vom 01.11.'09 bis 01.12.'10

In Abb. 91 ist zu erkennen, dass bei pH 7, wie aufgrund der Regelung zu erwarten, die meisten Messpunkte vorliegen. Redox-Messwerte größer -250mV sind systembedingt nicht möglich. Die niedrigsten Redoxwerte (-500mV) konnten im pH-Bereich 6,8 bis 7,6 erzielt werden. Somit sollte die anaerobe Behandlung in diesem pH-Bereich eingestellt werden.

## 6. Ausblick

Für die sonochemische Behandlung von perfluorierten Tensiden sind weitere untersuchende Schritte sinnvoll. Es sollten die Behandlungsparameter für den Abbauprozess bis zur Mineralisierung optimiert und weitere Intermediate identifiziert werden, um den Abbaumechanismus bei den einzelnen Vertretern der perfluorierten Tenside zu verbessern.

Eine weitere Möglichkeit bietet die sonochemische Behandlung der perfluorierten Tenside in Gegenwart bestimmter Additive, wie z.B. Iodat und Huminsäuren. Vielversprechend ist auch die Kombination verschiedener Behandlungsmethoden, wie z.B. sonochemische und gleichzeitig photochemische Behandlung mit und ohne zusätzliche Additive.

Beim biologischen Abbau des exemplarisch ausgewählten, kommerziell interessanten Azofarbstoffes DRIMARO kann die massenspektrometrische Ermittlung von Intermediaten der anaerob-aeroben Behandlung fortgeführt werden. Insbesondere der aerobe Abbaupfad der aus der anaeroben Behandlung stammenden aromatischen Amine (2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure; 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 3,5-Diamino-4-hydroxy-2,3,4,4a-tetrahydro-naphthalin-2,7-disulfon-säure) sowie der Triazine ([1,3,5]-Triazin-2-amin, [1,3,5]-Triazin) sollte detaillierter aufgeklärt werden.

Von großem Interesse ist außerdem die Untersuchung der Toxizität der Intermediate. Die Produkte der anaeroben Behandlung können die anschließende aerobe Behandlung stören, wenn sie die Organismen der Aerobie schädigen oder inhibieren. Des Weiteren ist die Toxizität der aeroben Metabolite zu untersuchen (Leucht-bakterien- oder Daphnientest) um zu beurteilen, ob die aerobe Behandlung als letzter Behandlungsschritt ausreicht oder ob eine anschließende Nachbehandlung, beispielsweise durch Ultraschall, notwendig ist. Die sonochemische Nachbehandlung muss in diesem Fall applikationsspezifisch weiterentwickelt werden.

Von Interesse ist außerdem die Fortsetzung der gleichzeitige Behandlung mehrerer Azofarbstoffe. Hierbei ist zu untersuchen, ob sich die Azofarbstoffe in Kombination hinsichtlich Abbaumechanismus, Rückverfärbung und Redoxpotentialabhängigkeit in der Mischung beeinflussen.

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen sowie Bewertungen zum Einsatz von Verfahren zur Behandlung von industrierelevanten, aktuell problematischen, höhermolekularen, organischen, teils stark persistenten und bioakkumulierbaren Stoffe in Wasser durchgeführt.

Es wurden ausgewählte perfluorierte Tenside sonochemisch behandelt und der Abbau wurde mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen verfolgt. Der industrierelevante Disazofarbstoff DRIMARO wurde in einem anaerob-aerob Bioreaktor behandelt, um den Abbau-mechanismus mechanistisch zu untersuchen und zur Ermittlung technischer Parameter des Abbauprozesses.

Für die sonochemische Behandlung wurde der Versuchsstand bezüglich Leistungseintrag und Radikalbildungsrate bei 378kHz charakterisiert. Es wurde ermittelt, dass pro Watt akustischem Leistungseintrag ( $P_{ac}$ ) bei  $P_{ac}=64\text{W}$  etwa  $0,045 \mu\text{Mol}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{W}$  und bei  $P_{ac}=134\text{W}$  etwa  $0,079 \mu\text{Mol}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{W}$  [OH]-Radikale erzeugt werden.

Behandelt wurden die Stoffe PFOA, PFOS und PFBA jeweils mit Konzentrationen von  $0,5\text{mMol}/\text{L}$ . Für alle Substanzen konnte ein Abbau festgestellt werden, der einer Kinetik nullter Ordnung folgt. PFBA war bei  $P_{ac}=134\text{W}$  am besten abbaubar, und es wurde eine Halbwertszeit von 81min bestimmt. Die Kohlenstoffkettenlänge hat bei der Untersuchung der Carbonsäuren, abhängig von der Intensität, einen Einfluss auf die Abbaubarkeit. Die Carbonsäure PFOA hat bei gleichen Bedingungen eine wesentlich kürzere Halbwertszeit als die Sulfonsäure PFOS. Das deutet darauf hin, dass die perfluorierten Sulfonsäuren bei Frequenzen mit mehr pyrolytischem Einfluss stärker abgebaut werden können. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Einstellung des pH-Wertes auf 9,0 einen deutlichen Effekt auf die Abbaurate hat und die Halbwertszeit wesentlich geringer als ohne pH-Wert Einstellung (pH 3,3) ausfällt.

Bei dem roten Stoffgemisch DRIMARO ( $\lambda_{\text{max}}$  552nm) handelt es sich um drei ähnliche Reaktivfarbstoffe mit zwei Chlor-Triazinresten als Reaktivanker, die sich in der Anzahl der Sulfonsäuregruppen unterscheiden. Mit einer optimierten LC-MS-Methode erfolgte die chromatographische Trennung und mit einer Kombination aus positiver und negativer Elektrospray-Ionisierung konnten Ionen der verschiedensten Art massenspektroskopisch erfasst werden. Theoretische Reaktionsmechanismen wurden hergeleitet und Metabolite für die anaerobe und anschließende aerobe Behandlung konnten prognostiziert werden. Es wird darauf geschlossen, dass unter anaeroben Bedingungen der erste Reaktionsschritt die Öffnung der Azokupplung ist. Das bestätigt sich, und es entstehen ein Molekül mit der Masse  $952\text{g}/\text{mol}$  sowie zwei verschiedene Naphtalin-sulphonsäuren, NDSS ( $303\text{g}/\text{mol}$ ) und NYS2.1 ( $223\text{g}/\text{mol}$ ). Der Stoff mit der Masse

952g/mol wird reduziert zu substituierten Naphtalinen mit der Masse 338g/mol und zu Triazinen mit verschiedenen Resten.

Der Abbau des Stoffes DRIMARO ist in der Batch Behandlung von 0,5mMol/Reaktorvolumen nach 12 Tagen zu über 95% erfolgt. Im UV-Vis Bereich wurden ausschließlich die massenspektroskopisch identifizierten Intermediate NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol) detektiert. Massenspektroskopisch sind außerdem Triazine, die im UV-Vis Bereich keine Anregung zeigen, nachweisbar. Die kontinuierlichen Versuche zeigen, dass die Intermediate, die durch die Spaltung der Azobrücken entstehen, die Stoffe mit den molaren Gewichten 947 sowie 474 g/mol sind. Das belegt, dass der erste Schritt unter anaeroben Bedingungen die Öffnung der Azokupplung ist.

In der anschließenden aeroben Behandlung des Filtrats des anaeroben Behandlungsschritts werden die Stoffe NDSS (303g/mol) und NYS2.1 (223g/mol) sowie verschiedene Triazine nachgewiesen. Diese Stoffe sind im Behandlungsverfahren weder anaerob noch aerob abbaubar. Im aeroben Reaktor ist die Öffnung von Doppelbindungen einiger Triazine erfolgt.

Mithilfe der zyklischen Voltammetrie wurde für DRIMARO und andere Azofarbstoffe die erste Reduktionsstufe, die Öffnung der Azobindung, bei -0,23 V ermittelt. Mit Hilfe der Zyklovoltammogramme konnte eine Abhängigkeit der Reduktionsstufe vom pH-Wert festgestellt werden. Sie liegt bei pH-Wert 5,0 bei -160mV, bei pH 7,0 bei -250mV und bei pH 9,0 bei -230mV.

## 8. Abstract

Within the scope of this work selected perfluorinated tensides were treated sonochemical and the dismantling was monitored with  $^{19}\text{F}$ -NMR-measurements.

Concurrently, the Diazodyestuff DRIMARO, relevant for industrial use, was treated in an anaerobic-aerobic bioreactor to examine the dismantling mechanism as well as technical parameters of the dismantling process.

For the sonochemical treatment the reactor was characterized at 378 kHz with regard to power input and radical-building-rate. It was determined that per watt of acoustic power input ( $P_{ac}$ ) with  $P_{ac}=64\text{W}$   $0,045 \mu\text{Mol}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{W}$  and with  $P_{ac}=134\text{W}$   $0,079 \mu\text{Mol}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{W}$  [OH] radicals are generated.

The materials PFOA, PFOS and PFBA were treated with concentrations of  $0.5\text{mMol}/\text{L}$  each. For all substances a dismantling following a kinetic of zero order was measured. PFBA dismantled best at  $P_{ac}=134\text{W}$  and a 81min half-life was determined. The examination of the carboxylic acids showed that - depending on the intensity - the carbon chain length influenced the degradability. The carboxylic acid PFOA has a substantially shorter half-life than the sulfonic-acid PFOS under equal conditions. This points to the fact that the degradability of perfluorinated sulfonic-acids increases when exposed to frequencies with stronger pyrolytic effects. Furthermore, it was determined that the adjustment of the pH to 9.0 has a clear effect on the dismantling rate and the half-life is substantially shorter than without pH factor setting (pH 3.3).

With the red azodye DRIMARO ( $\lambda_{\text{max}}$  552 nm) consists of three similar reactive dyes with two chlorine-triazinrests as the reactive anchors, which differ in the number of the sulfonic acid groups. Chromatographic separation is performed through a LC MS method, developed for this purpose, and with a combination of positive and negative electro spray ionization, various ions can be measured massspectroscopically. Thus, theoretical reaction mechanisms can be derived and metabolites for the anaerobic and next aerobic treatment process can be prognosticated. It is concluded that the first reaction step under anaerobic conditions will be the opening of the azobond. This is confirmed and a molecule with the mass  $952\text{g}/\text{mol}$  as well as two different naphthalene-sulfonic-acids are produced, namely NDSS ( $303\text{g}/\text{mol}$ ) and NYS2.1 ( $223\text{g}/\text{mol}$ ). The material with the mass  $952\text{g}/\text{mol}$  is reduced to substituted naphthalenes with the mass  $338\text{g}/\text{mol}$  as well as to triazines with different rests.

The dismantling of the dyestuff DRIMARO has occurred to more than 95% after 12 days in the batch treatment at  $0.5\text{mMol}/\text{reactor volume}$ , and in the UV-Vis range are exclusively the massspectroscopic identified intermediates NDSS ( $303\text{g}/\text{mol}$ ) and NYS2.1 ( $223\text{g}/\text{mol}$ ) are detected. Moreover, massspectroscopic triazines, which show

no excitation in the UV-Vis spectrum, are detectable. The continuous tests show that the intermediates which result from the splitting of the azobond, are the materials with the molar masses 947 as well as 474g/ mol. This proves that the first step under anaerobic conditions is the opening of the azobond.

In the following aerobic treatment of the filtrate that results from the anaerobic step of the treatment, the materials NDSS (303 g /mol) and NYS2.1 (223 g /mol) as well as different triazines are proved. In the treatment process these materials are neither anaerobic nor aerobically degradable. In the aerobic reactor the opening of double bonds of some triazines has occurred.

With the help of the cyclic voltammetry the first reduction step - the opening of the azobond - was determined for DRIMARO at -0,23 V. With the help of cyclovoltammetry it was ascertained that the stage of reduction is dependent on the pH value. At pH 5.0 it is -160mV, at pH 7.0 it is -250mV and at pH 9.0 it is -230mV.

## 9. Materialien und Methoden

### 9.1. Substanzen und Lösungen

Name	Summenformel	CAS	Qualität	Lieferant
Allgemein				
Wasser	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	LC-MS	Roth
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	99,9	VWR
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	67-63-0	99,8	Roth
LC/MS				
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	75-05-8	LC-MS	Roth
Wasser	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	LC-MS	Roth
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7664-93-9	98%	Roth
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	99,9%	Roth
TBAAc	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>2</sub>	10534-59-5	≥ 99%	Fluka
HPA Synthese				
2-Bromterephthalsäure	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>4</sub>	586-35-6	Synthese	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	1310-73-2	Synthese	Merck
Natriumacetat	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	127-09-3	Analyse	Merck
Kupfer	Cu	7440-50-8	≥ 99%	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	1310-58-3	Synthese	Merck
Salzsäure	HCl <sub>(aq)</sub>	7647-01-0	Analyse	Merck
TPA Dosimeter				
Terephthalsäure	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	100-21-0	Synthese	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	1310-73-2	Synthese	Merck
PFT				
PFOS Kaliumsalz	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> KO <sub>3</sub> S	42795-39-3	98%	Aldrich
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	335-67-1	98%	ABCR

PFBA	$C_4HF_7O_2$	375-22-4	99%	Alfa Aesar
PFOS Kaliumsalz	$C_8F_{17}KO_3S$	42795-39-3	techn.	Fluka
TOC				
Salzsäure	$HCl_{(aq)}$	7647-01-0	Analyse	Merck
Kaliumhydrogenphthalat	$C_8H_5KO_4$	877-24-7	Analyse	Merck

## 9.2. Laborgeräte und Methoden

### *Allgemein*

<b>Gerät</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
Photometer	DR 2800	Hach Lange
TOC, TN Analyzer	TOCN-4100	Shimadzu
CSB-Inkubator	LT 200	Hach Lange
CSB	LCK 414	Hach Lange
pH-Messgerät	GMH3530	Greisinger
Waage	CP225D	Sartorius
Ultraschallbad	Sonorex RK100H	Bandelin
Magnetrührer	Ikamag RET	IKA
Pipette	Research 100-1000 $\mu$ L, 1312376	Eppendorf
Pipette	500DG 10-100 $\mu$ L, A87009801	Nichiryo
Pipette	1-5mL, 7064745	Roth

### *Ultraschall*

<b>Gerät</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
Kolbenpumpe	L-6200	Merck Hitachi
Fluoreszenz Detektor	L-7480	Merck Hitachi
Sinus-Wellen Generator	HM 8032	Meinhardt
Kryomat	TK30D	Lauda

**Online LC-MS**

<b>Gerät</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Bemerkung</b>
Inline Probenahme-sonde	ESIP 5441 (anaerob) ESIP 5442 (aerob)	Trace Biotech, Braunschweig	Mikrofiltrationsmembranen (Porengröße 3 µm)
Pumpe 1	Peristalikipumpe, Reglo-Digital, MS-4/12-100	Ismatec, Wertheim-Mondfeld	Tygon-Schläuche I.D. 1,02 mm
Ventil 1	6-Port-2-Wege-Ventil	Vici Valco	-
Ventil 2	HPLC internes Ventil	Agilent, Waldbronn	-
Ventil 3	LC-MS internes Ventil	Applied Biosystems, Darmstadt	-
HPLC	1100 Entgaser 1100 G1312A Binäre Pumpe 1100 G1313A Autosampler 1100 G1316A Säulenofen	Agilent, Waldbronn	-
DAD	1100 Dioden Array Detektor	Agilent, Waldbronn	-
Suppressor	753 Suppressor Module mit drei Kanälen	Metrohm, Herisau, (Schweiz)	Kationen-Kapazität: 250 µM Regeneration: 0.2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Wasser-Aceton (80:20, v/v), Spülung: Wasser-Acetonitril (95:5, v/v),
ESI-MS/MS	2000 Qtrap	Applied Biosystems, Darmstadt	Hybrid-Triple-Quadrupol-Massenspektrometer
N <sub>2</sub> -Generator	NM20LA	Peak Scientific	-

**LC-MS Methode**

<b>Säule</b>	ProntoSIL 120-3-C18-AQ 3.0 µm (53 x 4.0mm) (Bischoff)
<b>Vorsäule</b>	ProntoSIL 120-3-C18 AQ 3.0 µm (10 x 4.0mm) (Bischoff)
<b>Säulenofen</b>	40°C
<b>Mobile Phasen</b>	A: Tetrabutylammoniumacetat (5 mM) B: Acetonitril
<b>Massendetektion</b>	50 bis 1600 m/z
<b>Flussrate</b>	1 mL/min
<b>Injektionsvolumen</b>	20µL
<b>Ionisierungsmodus</b>	negative electrospray ionization (ESI) positive electrospray ionization (ESI)
<b>Verneblungsgas</b>	Stickstoff
<b>Kollisionsenergien</b>	+22; +50; -22; -50 kV
<b>Supressormodul</b>	Metrohm AG

**HPLC 2**

<b>Gerät</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
Kolbenpumpe	L-7100 La Chrom	Merck Hitachi
DAD	L-7450A La	Merck Hitachi
Interface	D-7000 La Chrom	Merck Hitachi
Autosampler	L-7200 La Chrom	Merck Hitachi
Säulenofen	T-6300	Merck

**NMR**

Bruker Avance II 300

Spezifikationen: Narrow bore magnet (Oxford/SpectroSpin, 7.0 Tesla), HP-XW4600 Linux workstation, TopSpin 2.1, z-Gradienteneinheit, <sup>2</sup>H-Gradientenshim, B-ACS 60 Probenwechsler, Probenkopf: L.T., BBO ATM 5 mm mit z-Gradient(<sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F X <sup>2</sup>H)

Methode:

<b><sup>19</sup>F</b>	282.7 MHz
<b>O1P</b>	-110
<b>SW</b>	100
<b>ns</b>	1200
<b>T [K]</b>	298
<b>L.M.</b>	Aceton-d6
<b>interner Standard</b>	CF <sub>3</sub> COOH

***Zyklische Voltammetrie***

Metrohm 797 VA Computrace

## 10. Quellen

- 1 D. Schoenen, G. Tuschewitzki: Trinkwasser: frei von Krankheitserregern und toxischen Wasserinhaltsstoffen - appetitlich und rein. Rückblick auf 2 1/2 Jahrzehnte Trinkwasserhygiene, *GWF Wasser Abwasser*, 150, **2009**, ISSN 0016-3651
- 2 url: <http://www.dflw.info/wasser.html> (04.11.2012)
- 3 Industrieabwasser, Grundlagen (4.Auflage) ATV Handbuch; Herausgeber: Abwassertechnische Vereinigung e.V., Hennef; **1999** Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, ISBN 3-433-01464-7
- 4 K. Höll, A. Grohmann: Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, Verlag Walter de Gruyter, **2002**; ISBN 3110129310
- 5 Bundesgesetzblatt Teil I, Z1997A, Nr. 16: Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser Verordnung), **1975**, 453-461
- 6 url: [http://www.bund-nrw.de/themen\\_und\\_projekte/wasser/pft\\_skandal/](http://www.bund-nrw.de/themen_und_projekte/wasser/pft_skandal/) (02.10.2012)
- 7 U. Sauerland: PFC in Abfällen und im Klärschlamm Fachgespräch am 19. Juni, MUNLV NRW, **2009**
- 8 D. Skutlarek et al.: Perfluorinated surfactants (PS) in surface and drinking waters, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 18(3), **2006**, 151-154
- 9 P. Kleeschulte, Experience of a district health authority with perfluorinated surfactants (PFT)-contaminated drinking water, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 12(2), **2007**, 73-78
- 10 U.S. EPA OPPT: Preliminary Risk Assessment of the Developmental Toxicity Associated with Exposure to Perfluorooctanoic Acid and its Salts, **2003**
- 11 H.S. Rosenkranz, N. Pollack, A.R. Cunningham: Exploring the relationship between the inhibition of gap junctional intercellular communication and other biological phenomena, *Carcinogenesis*, 21(5), **2000**, 1007-1011
- 12 C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann: Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), **2008**, 16850-16857
- 13 J. Cheng, C.D. Vecitis, H. Park, B.T. Mader, M.R. Hoffmann: Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects, *Environmental Science & Technology*, 42(21), **2008**, 8057-8063
- 14 Hiroshi et al.: Sonochemical decomposition of perfluorooctane Sulfonate and perfluorooctanoic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 39, **2005**, 3388-3392
- 15 C.D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B.T. Mader, M.R. Hoffmann: Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products, *Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), **2008**, 4261-4270
- 16 R. Stöhr: Die Hydrolyse von Farbstoffen unter dem Aspekt der Optimierung der kontinuierlichen Nachwäsche bei der Reaktivfärbung von Baumwolle, Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**
- 17 url: <http://www.mgh.schulnetz.hamm.de/faecher/chemie/farbstoffe/FB-Skriptum2005.pdf> (04.11.2012)
- 18 A. Ritter: Reaktivfarbstoffe mit cyclischen Amidgruppen – Synthese, Eigenschaften und färberisches Verhalten, Dissertation, Universität Stuttgart, **1999**
- 19 ATV, Färbung von Textilabwasser. Entwurf des Arbeitsberichtes der AG23 (Textilabwasser) des ATV Fachausschuss 7.2.23, Stand **1996**
- 20 A. Rehorek, A. Plum, M. Senholdt, B. Gornacka, C. Györgyicze, B. Yildiz, J. Malov: Abschlussbericht für das MUNLV, Forschungsprojekt zur Verbesserung des Abbaus von Textilabwässern in einem anaerob/aeroben Reaktor zur Vorbehandlung von

- Abwasserkonzentraten, **2006**, ISBN 3-00-019432-0
- 21 A. Fakuri: Entwicklung von prozessnahen Teilstrom-Abwasser-Behandlungsverfahren auf der Basis biologischer und sonochemischer Reaktorstufen mit online-prozessanalytischer Verfahrensoptimierung, Dissertation, **2011**, Universität zu Köln
- 22 J.R. Parsons et al: Biodegradation of Perfluorinated Compounds, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **196**, **2008**, 53-71
- 23 L. Gang et al.: Determination of Perfluorinated Compounds in Packaging Materials and Textiles Using Pressurized Liquid Extraction with Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Analytical Sciences*, **25**, **2009**, 425-429
- 24 T. Begley, H. White, P. Honigfort, M. Twaroski, R. Neches, R. Walker: Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging, *Food Add. Contam.*, **22**, **2005**, 1023-1031
- 25 Gesundheitliche Bewertung, BfR, **49**, **2005**
- 26 url: <http://www.bmu.de> (1.10.2012)
- 27 T. Stahl, H. Brunn: PFT – Aufnahme mit der Nahrung? *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, Behr's Verlag Hamburg, **105**, **2009**
- 28 url: [www.beko.de/fileadmin/downloads/other/Info\\_PFOS.pdf](http://www.beko.de/fileadmin/downloads/other/Info_PFOS.pdf) (23.10.2012)
- 29 Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen **2011**, ISSN: 1864-3930
- 30 url: [http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pft/situation\\_nrw/wasser/index.php](http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pft/situation_nrw/wasser/index.php) (02.10.2012)
- 31 url: [http://www.zvo.org/uploads/media/PFOS\\_Stand\\_2010-01\\_1\\_.pdf](http://www.zvo.org/uploads/media/PFOS_Stand_2010-01_1_.pdf) (02.10.2012)
- 32 Homepage des Umweltbundesamt Österreich, url: [www.bundesumweltamt.at](http://www.bundesumweltamt.at), Stichwortsuche Perfluorierte Tenside, (06.07.2009)
- 33 K. Suslick: Ultrasound, VCH Verlagsgesellschaftm, Weinheim **1988**, 123
- 34 J.P. Vanden Heuvel, B.I. Kuslikis, R.E. Peterson: Covalent binding of perfluorinated acids to proteins in the plasma, liver and tests of rats, *Chem-Biol Interact*, **82(3)**, **1992**, 317–328
- 35 J. Young, D.I. Cook, J.M. Lingard, E.W. van Lennep, E. Wegman, R. Klinke, S. Silbernagl (Hrsg), Lehrbuch der Physiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 387-433, ISBN: 3137960045
- 36 B.L. Upham, N.D. Deocampo, B. Wurl, J.E. Trosko: Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail, *Int J Cancer*, **78(4)**, **1998**, 491-495
- 37 W. Hu, P.D. Jones, B.L. Upham, J.E. Trosko, C. Lau, J.P. Giesy: Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney cells in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo, *Toxicol Sci*, **68**, **2002**, 429-436
- 38 M. Fricke, Uwe Lahl: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, REACH – Risikobewertung von Perfluortensiden, UWSF – Z, *Umweltchem Ökotox*, **17 (1)**, **2005**, 36–49
- 39 J. W. Martin et. Al.: Analytical Challenges Hamper Perfluoroalkyl Research, *Environmental Science & Technology*, **38 (13)**, **2004**, 248A-255A
- 40 R. Steudel: Chemie der Nichtmetalle: Von Struktur und Bindung zur Anwendung, Verlag: De Gruyter; Auflage: 3. A., **2008**, ISBN: 978-3110194487
- 41 T. P. Knepper, F. T. Lange: Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products, *Hdb Env Chem*, Springer Verlag, **17**, **2012**, 103-125
- 42 J.P. Giesy, K. Kannan: Accumulation of perfluorooctane sulfate in marine mammals, *Environ Sci Technol*, **35(8)**, **2001**, 1339-1342
- 43 K. Kannan, J.C. Franson, W.W. Bowerman, K.J. Hansen, P.D. Jones, J.P. Giesy: Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses, *Environ Sci Technol*, **35**, **2001**, 3065-3070

- 44 L. Ahrens, J. Barber, Z. Xie, R. Febinghaus: Longitudinal and Latitudinal Distribution of Perfluoroalkyl Compounds in the Surface Water of the Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (9), **2009**, 3122-3127
- 45 N. P. H. Lien, S. Fujii, S. Tanaka, M. Nozoe, H. Tanaka: Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan), *Desalination*, 226, **2008**, 338-347
- 46 T. Stahl et al., Anreicherung von „persistenten, bioakkumulierenden, toxischen Substanzen“ und von „sehr persistenten, sehr bioakkumulierenden Substanzen“ in Heringen aus dem Nordatlantik, der Nordsee bzw. der Ostsee, *J. Verbr. Lebensm.*, 3, **2008**, 82-94
- 47 U.S. EPA Public Docket AR226-1141, Telomer Research Program (TRP) Update **2002**
- 48 M. Albers: Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, Dissertation, Universität Wuppertal, **2011**
- 49 TU Dortmund: Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht Phase 3, LANUV, **2008**
- 50 D. Chad, Vecitis, Hyunwoong Park, Jie Cheng, Brian T. Mader, Michael R. Hoffmann: Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA), *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(2), **2009**, 129-151
- 51 V. Herrera, R. Alvarez, R. Arpadsomogyi, N. Jacobson, V. Wysocki, A. Field, A. Tucson: Reductive Defluorination of Perfluorooctane Sulfonate, *Environ. Sci. Technol.*, 42(9), **2008**, 3260-3264
- 52 T. Yamamoto, Yukionoma, S. Ichisakai, Y. Yukishibata: Photodegradation of Perfluorooctane Sulfonate by UV Irradiation in Water and Alkaline 2-Propanol, *Environ. Sci. Technol.*, 41, **2007**, 5660-5665
- 53 H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, R. Arakawa: Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches, *Environmental Science & Technology*, 38(22), **2004**, 6118-6124
- 54 J. Chen, P. Zhang: Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate, *Water Science & Technology*, 54(11-12), **2006**, 317- 325
- 55 J. Chen, P. Zhang, J. Liu: Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light, *Journal of Environmental Sciences*, 19(4), **2007**, 387-390
- 56 T. Yamamoto, Y. Noma, S. Sakai, Y. Shibata: Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol, *Environmental Science & Technology*, 41(16), **2007**, 5660-5665
- 57 Office of Pollution Prevention & Toxics, Docket AR226-0056, ed. Summary of Photolysis Studies using Simulated Sunlight on the Potassium Salt of Perfluorooctanesulfonic Acid. Washington DC, US Environmental Protection Agency, 17, **1978**
- 58 Office of Pollution Prevention & Toxics, Docket AR226-0490, ed. FC-143 Photolysis Study using Simulated Sunlight, Washington DC: US Environmental Protection Agency, 15, **1979**
- 59 H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kiatagawa, R. Arakawa: Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant, *Environmental Science & Technology*, 39(7), **2005**, 2383-2388
- 60 H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna: Efficient photochemical decomposition of long-chain perfluorocarboxylic acids by means of an aqueous/liquid CO<sub>2</sub> biphasic system. *Environmental Science & Technology*, 39(19), **2005**, 7692-7697
- 61 S. Kutsuna, H. Hori: Rate constants for aqueous-phase reactions of SO<sub>4</sub><sup>-</sup> with C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C(O)O- and C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>C(O)O- at 298 K, *International Journal of Chemical Kinetics*, 39(5), **2007**, 276-288
- 62 S.C. Panchangam, A. Lin, K.L. Shaik, C.F. Lin: Decomposition of perfluorocarboxylic acids

- (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium, *Chemosphere*, 77, **2009**, 242 - 248
- 63 S.C. Panchangam, A. Lin, J. Tsai, C. Lin: Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid, *Chemosphere*, 75, **2009**, 654 - 660
- 64 H. Park, C. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. Mader, M. Hoffmann: Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length, *Journal of Physical Chemistry A*, 113, **2009**, 690-696
- 65 M.H. Cao, B.B. Wang, H.S. Yu, L.L. Wang, S.H. Yuan, J. Chen: Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 179, **2010**, 1143-1146
- 66 J. Chen, P. Zhang, L. Zhang: Photocatalytic decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid, *Chemistry Letters*, 35(2), **2006**, 230-231
- 67 H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki: Decomposition of nonafluoropentanoic acid by heteropolyacid photocatalyst  $H_3PW_{12}O_{40}$  in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 211(1-2), **2004**, 35-41
- 68 S. Kutsuna, Y. Nagaoka, K. Takeuchi, H. Hori:  $TiO_2$ -induced heterogeneous photodegradation of a fluorotelomer alcohol in air, *Environmental Science & Technology*, 40, **2006**, 6824-6829
- 69 Q. Yuan, R. Ravikrishna, K. Valsaraj: Reusable adsorbents for dilute solution separation, 5. Photodegradation of organic compounds on surfactant-modified titania, *Separation and Purification Technology*, 24(1-2), **2001**, 309-318
- 70 H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao: Photocatalytic degradation of the hydrophobic pesticide permethrin in fluoro surfactant/ $TiO_2$  aqueous dispersions. *Chemosphere*, 25(11), **1992**, 1589-1597
- 71 TU Dortmund Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik, „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“, Abschlussbericht Phase 3, LANUV, **2008**
- 72 H. Schroder, R. Meesters: Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1082, **2005**, 110-119
- 73 K. Carter, J. Farrell: Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes, *Environmental Science & Technology*, 42, **2008**, 6111-6115
- 74 Z. Liao, J. Farrell: Electrochemical oxidation of perfluorobutane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, **2009**, 1993-1999
- 75 H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna: Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water, *Environmental Science & Technology*, 42, **2008**, 7438-7443
- 76 Y. Lee, S. Lo, P. Chiueh, Y. Liou, M. Chen: Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation, *Water Research*, 44, **2010**, 886 - 892
- 77 H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, Y. Maeda: Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, *Environmental Science & Technology*, 39(9), **2005**, 3388-3392
- 78 Y. Lee, S. Lo, P. Chiueh, D. Chang: Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate, *Water Research*, 43, **2009**, 2811-2816
- 79 L. Colosi, R. Pinto, Q. Huang, W. Weber: Peroxidase-Mediated Degradation of Perfluorooctanoic Acid; *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, **2009**, 264-271
- 80 H. Park: Photolysis of aqueous perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate, *Rev. Roum. Chim.*, 55(10), **2010**, 611-619

- 81 X. Li, P. Zhang, L. Jin, T. Shao, Z. Li, J. Cao: Efficient Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Indium Oxide and Its Mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, **2012**, 5528–5534
- 82 P. Sweetser: Decomposition of Organic Fluorine Compounds by Wickbold Oxyhydrogen Flame Combustion Method, *Analytical Chemistry*, **28**, **1956**, 1766-1768
- 83 R. Wickbold: Die Quantitative Verbrennung Fluor-Haltiger Organischer Substanzen, *Angewandte Chemie*, **66**, **1954**, 173 - 174
- 84 W. Tsang, D. Burgess, V. Babushok: On the incinerability of highly fluorinated organic compounds, *Combustion Science and Technology*, **139**, **1998**, 385-402
- 85 H. Schroder, R. Meesters: Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1082**, **2005**, 110-119
- 86 S. Panchangam, A. Lin, K. Shaik, C. Lin: Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium, *Chemosphere*, **77**, **2009**, 242 - 248
- 87 S. Panchangam, A. Lin, J. Tsai, C. Lin: Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid, *Chemosphere*, **75**, **2009**, 654 - 660
- 88 E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall: Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, **2007**, 1337 - 1344
- 89 C. Comninellis: Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste-Water Treatment, *Electrochimica Acta*, **39**, **1994**, 1857-1862
- 90 O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun: Photochemical Processes for Water-Treatment, *Chemical Reviews*, **93**, **1993**, 671 - 698
- 91 F. Ross, A. Ross: Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution, *National Standards and Reference Data Series*, **59**, **1977**, 126
- 92 K. Serrano, P. Michaud, C. Comninellis, A. Savall: Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochimica Acta*, **48**, **2002**, 431 - 436
- 93 T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y.Zhao: Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry*, **1**, **1994**, 91-95
- 94 A. Henglein, C. Kormann: Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water, *Int. J. Radiat. Biol.*, **48**, **1985**, 251-258
- 95 K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz: Chemical effects of ultrasound on aqueous-solutions\_Evidence for OH and H by spin trapping. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, **1982**, 3537 - 3539
- 96 R. Lerch, G. Sessler, D. Wolf: Technische Akustik, Grundlagen und Anwendungen, **2009**, ISBN 978-3-540-23430-2
- 97 A. Lühken: Ultraschall und Mikrowellenstrahlung im Chemieunterricht, Dissertation Universität Frankfurt **2005**
- 98 M. Schulz: Sonolytische Behandlung von Perfluorooctansulfonsäure, Masterthesis, FH Köln, **2009**
- 99 D. Ensminger: Ultrasonics - The Low- and High-Intensity Applications, Dekker Verlag, New York, **1973**, ISBN 0824711750
- 100 Römpp-Lexikon-Chemie, CD-ROM, Version 1.5, Thieme, Stuttgart **1998**
- 101 C. Horst, Y. Chen, U. Kunz, U. Hoffmann: Grundlagen für die Reaktionstechnik, die Auslegung und den Bau von Ultraschallreaktoren, Kolloquiumsband des SFB 180, 15.-16. Februar **1996**
- 102 M. Klink: Chemische Modifizierung und kovalenter Einbau von Multi Walled Carbon Nanotubes in Polymere, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**

- 103 J.W. Lord Rayleigh: *Philos. Mag.*, **34**, **1917**, 94
- 104 G. Portenlänger: Auslösung chemischer Reaktionen in Kohlenhydratlösungen durch Ultraschall und  $\gamma$ -Strahlung, Dissertation, Technische Universität München, **1996**
- 105 J. P. Lorimer, T. Mason: Sonochemistry, *Chem. Soc. Rev*, **16**, **1987**, 239-274
- 106 T. Mason: Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **93**, **1988**, 1150-1151
- 107 A. Crum, R. Roy: Sonoluminescence, *Science*, **266**, **1994**, 233
- 108 D. Peters, R. Miethchen: Applicatiopns of ultrasound in the synthesis of organofluorine compounds, *J. Prakt. Chem.*, **337**, **1995**, 615-627
- 109 S. Puttermann: Sonoluminescence - sound into light, *Scientific American*, **1995**, 33-37
- 110 K.S. Suslick: The Chemical Effects of Ultrasound, *Scientific American*, **260**, **1989**, 62-68
- 111 K.S. Suslick: Sonochemistry, *Science*, **247**, **1990**, 1439-1445
- 112 E. Fuchs: Vergleichende Untersuchungen zur chemischen Wirkung von Ultraschall und  $\gamma$ -Strahlung auf wässrige Kohlenhydratlösungen, Dissertation, Technische Universität München, **1994**
- 113 W.T. Richards, A. Loomis: The chemical effects of high frequency sound waves, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, **1927**, 3086
- 114 url: [http://www.sonosys.de/ultrasonic/function/view?set\\_language=en](http://www.sonosys.de/ultrasonic/function/view?set_language=en). (1.10.2012)
- 115 Y. T. Didenko, W. McNamara, K. Suslick: Hot spot conditions during cavitation in water, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, **1999**, 5817-5818
- 116 W. B. McNamara, Y. T. Didenko, K.S. Suslick: Pressure during sonoluminescence, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, **2003**, 7303 - 7306
- 117 B. Yim, H. Okuno, Y. Nagata, R. Nishimura, Y. Maeda: Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, **2002**, 209-213
- 118 C. D. Vecitis, Y. J. Wang, J. Cheng, H. Park, B. T. Mader, M. R. Hoffmann: Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams, *Environmental Science & Technology*, **44**, **2010**, 432 - 438
- 119 Von der Kavitation zur Sonotechnologie, Herausgeber Abteilung Zukünftige Technologien des VDI-Technologiezentrums im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF), Düsseldorf, **2000**
- 120 K. S. Suslick: Ultrasound, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, ISBN: 0895733285
- 121 X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag: OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter, *Ultrasonics Sonochemistry*, **3(1)**, **1996**, 57-63
- 122 url: <http://www.dscweb.de/pft.html> (25.10.2012)
- 123 Analysis of Perfluorochemicals (PFOA, PFOS) using LC-MS, SHIMADZU Application News, *C58*, url: [www2.shimadzu.com/applications/lcms/c058.pdf](http://www2.shimadzu.com/applications/lcms/c058.pdf) (26.10.2012)
- 124 T. Stahl: Neue Erkenntnisse über PFC, GDCh Vortrag, 18.12.2009
- 125 R. Reupert: Analytik von PFC in Wasser, Klärschlamm und Boden, Lanuv NRW, GDCh Fachvortrag, 18.12.2009
- 126 L. Ahrens: Bestimmung von polyfluorierten Alkylverbindungen in der Gas- und Partikelphase der küstennahen Atmosphäre mittels GC/MS, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH Geesthacht, **2006**, ISSN 0344-9629
- 127 W. M. Henderson, E. Weber, S. Duirk, J. Washington, M. Smith: Quantification of fluorotelomer-based chemicals in mammalian matrices by monitoring perfluoroalkyl chain fragments with GC-MS, *Journal of Chromatography B*, **846**, **2007**, 155-161
- 128 S. Chu, R. Letcher: Linear and branched perfluorooctane sulfonate isomers in technical product and environmental samples by in-port derivazation-gas-chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **81**, **2009**, 4256-4262
- 129 F. Orata, N. Quinete, R. Wilken: Long chain perfluorinated alkyl acids derivatisation and

- identification in biota and abiota matrices using gas chromatography, *Bull Environ Contam Toxicol*, 83(5), **2009**, 630- 635
- 130 J. Martin, D. Muir, C. Moody, D. Ellis, W. Kwan, K. Solomon, S. Mabury: Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem*, 74(3), **2002**, 584-590
- 131 A. Dreyer, C. Temme, R. Sturm, R. Ebinghaus: Optimized method avoiding solvent-induced response enhancement in the analysis of volatile and semi-volatile polyfluorinated alkylated compounds using gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1178, (**2008**), 199-205
- 132 J. Gandhi and N. Harihara Subramanian: Trace-level determination of perfluorinated compounds in water by suppressed ion chromatography with inline matrix elimination (Metrohm AG), url: [http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get\\_dms\\_document&docid=701060](http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=701060) (05.10.**2012**)
- 133 A. Kimura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, H. Fujiwara: <sup>19</sup>F Magnetic resonance imaging of perfluorooctanoic acid encapsulated in liposome for biodistribution measurement, *Magnetic Resonance Imaging*, 22(6), **2004**, 855-860
- 134 X. Han, T. Snow, R. Kemper, G. Jepson: Binding of Perfluorooctanoic Acid to Rat and Human Plasma Proteins, *Chem. Res. Toxicol.*, 16, **2003**, 775-781
- 135 J. F. Ellena, V. Obraztsov, V. Cumbea, C. Woods, D. Cafiso: Perfluorooctyl Bromide Has Limited Membrane Solubility and Is Located at the Bilayer Center. Locating Small Molecules in Lipid Bilayers through Paramagnetic Enhancements of NMR Relaxation, *J. Med. Chem.*, 45, **2002**, 5534-5542
- 136 A. J. McGoron: Perfluorocarbon Distribution to Liver, Lung and Spleen of Emulsions of Perfluorotributylamine (FTBA) in Pigs and Rats and Perfluorooctyl Bromide (PFOB) in Rats and Dogs by <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy, *Artificial cells, blood substitutes, and immobilization biotechnology*, 22(4), **1994**, 1243-1250
- 137 H. Zollinger: Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, Wiley VCH Weinheim, **2003**
- 138 J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 10. Auflage, **1999**
- 139 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 7. Auflage, **2005**
- 140 J. Sarsour: Reduzierung der Belastung des Textilveredlungs-abwassers durch eine kombinierte anaerobe/aerobe Behandlung hochkonzentrierter Abwasserteilströme, Dissertation, Universität Stuttgart, **2004**
- 141 B. Böhnke: Untersuchung zur weitergehenden Behandlung von gemeinsam mit häuslichem Abwasser biologisch vorbehandeltem Abwasser der Textilveredelung, Endbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Bo 615/1 und 615/2, RWTH Aachen, **1983**
- 142 U. Rott, R. Minke: Einsatz anaerober Verfahren bei der Behandlung von Abwässern und pastösen Abfällen der Textilveredlungsindustrie, Colloquium produktionsintegrierter Umweltschutz, Bremen, **1997**
- 143 ATV-Arbeitsberichte, ATV-Arbeitsgruppe 7.2.23 „Textilveredlungs-Industrie“, *Korrespondenz Abwasser*, **1999**
- 144 Römpp Chemielexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd.5, **1995**, 3804
- 145 M. Constapel: Untersuchungen zum Abbau ausgewählter Reaktivfarbstoffhydrolysate mit Ozon: Charakterisierung der Produkte durch LC-MS Analyse, Dissertation, Universität Wuppertal, **2004**
- 146 Herstellungsvorschrift Unternehmen Clariant, **2009**
- 147 ATV-Arbeitsbericht: Zur Farbigekeit von Abwasser der Textilver-edlungsindustrie, **1999**
- 148 Abwasserverordnung, Anhang 38 der dritten Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung, Stand 09/**2001**
- 149 A. F. Strickland, W. S. Perkins: Decolorization of continuous dyeing wastewater by

- ozonation, *Textile Chemist and Colorists*, 27, **1995**, 11-15
- 150 K. Müller, H. Schönberger: *Melliand Textilberichte*, 83, **2002**, 836-840
- 151 Normenausschuss Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 7997*, **1994**
- 152 E. Döpkens, R. Jonas, T. Jung, R. Krull: Rückführung von Abwasserteilströmen der Textilveredlung in den Produktionsprozess, In: GVC (Hrsg.), Preprints Colloquium Produktionsintegrierter Wasser-/Abwassertechnik, „Nachhaltige Produktion in der Textilveredlung“ und „Membrantechnik“, Bremen **2001**, B 143- B 157
- 153 E. Bojaxhiu: Untersuchung der Abbauprodukte der chemischen und elektrochemischen Reduktion ausgewählter Dispersionsfarbstoffe mittels LC- und GCxGC-(TOF)MS, Universität Wuppertal, Dissertation, **2008**
- 154 A. Rehorek, A. Plum, M. Senholdt, B. Gornacka, C. Györgyicze, B. Yildiz, J. Malov: Abschlussbericht für das MUNLV, Forschungsprojekt zur Verbesserung des Abbaus von Textilabwässern in einem anaerob/aeroben Reaktor zur Vorbehandlung von Abwasserkonzentraten, **2006**, ISBN 3-00-019432-0
- 155 H. Schönberger: Zur Abwasserfrage der Textilveredlungsindustrie, Dissertation, TU Berlin, **1996**
- 156 R. Krull: Produktionsintegrierte Behandlung industrieller Abwässer zur Schließung von Stoffkreisläufen, *ibvt - Schriftenreihe*, Band 15, Paderborn, **2003**
- 157 D. Knittel, E. Schollmeyer: Prevention of water pollution in dyeing processes of synthetic textiles, *European Water Pollution Control*, 6, **1996**, 6 - 10
- 158 J. Petek, P. Glavic: An integral approach to waste minimization in process industries, *Resources Conservation and Recycling*, 17, **1996**, 169 - 188
- 159 H. J. Förster, J. Lange: Reinigung und Wiederverwendung von Prozesswasser, *Textilveredlung*, 56, **2003**, 8 - 14
- 160 R. Minke, U. Rott: Prozesswasser-Rückgewinnung und Abwasser-Vorbehandlung in der Textilveredelungsindustrie, *Wasser und Abfall*, 6, **2000**, 20 - 25
- 161 S. Tsuda, M. Murakami, N. Matsusaka, K. Kano, K. Taniguchi, Y. F. Sasaki: DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice, *Toxicological Sciences*, 61, **2001**, 92 - 99
- 162 T. Platzek, C. Lang, G. Grohmann, U. S. Gi, W. Baltes: Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro, *Human and Experimental Toxicology*, 18, **1999**, 552 - 559
- 163 G. Oros, T. Cserhati, E. Forgacs: Strength and selectivity of the fungicidal effect of diazobenzene dyes, *Fresenius Environmental Bulletin*, 10, **2001**, 319 - 322
- 164 A. Reife, H. S. Freeman: Pollution prevention in the production of dyes and pigments; *Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter*, 32, **2000**, 56 - 60
- 165 H. T. Deo, A. I. Wasif, B. K. Desai, A. Chakraborty: Green technology in textile processing: Part IV - Eco-friendly dyeing of polyester cotton fabric, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 24, **1999**, 64 - 69
- 166 S. D. Desphande: Ecofriendly dyeing of synthetic fibres, *Indian Journal of fibre and textile research*, 26, **2001**, 136 - 142
- 167 R. Schulze-Rettmer: Abwässer der Textilindustrie, *Korrespondenz Abwasser*, 9, **1989**, 1074 - 1084
- 168 W. Höhn: Reinigungsmöglichkeiten für textile Abwässer im Überblick, *Melliand Textilberichte*, 9, **1998**, 647 - 649
- 169 M. G. Olthof, W. W. Eckenfelder: Colour removal from pulp and paper wastewaters by coagulation, *Water Research*, 9, **1975**, 853 - 856
- 170 G. Klose: Textilabwasseraufbereitung ohne Aufbereitungschemikalien mit dem Close-Cerox-System, *Färberkalender*, **1993**, 92 - 102
- 171 G. M. Walker, L. R. Weatherley: Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research*, 31, **1997**, 2093 - 2101

- 172 G. M. Walker, L. R. Weatherley: Kinetics of acid dye adsorption on GAC, *Water Research*, 33, **1999**, 1895 - 1899
- 173 U. Danis, A. Gurses, N. Canpolat: Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent, *Fresenius Environmental Bulletin*, 8, **1999**, 358 - 365
- 174 DIN EN 888: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Eisen(III)chlorid, **2005**
- 175 DIN EN 881: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Aluminiumchlorid (monomer), Aluminium-hydroxidchlorid (monomer) und Aluminiumhydroxidchloridsulfat (monomer), **2005**
- 176 O. Duggan, S. J. Allen: Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons, *Water Science and Technology*, 35, **1997**, 21 - 27
- 177 P. Kunz: Behandlung von Abwasser: emissionsarme Produktionsverfahren, mechanisch-physikalische, biologische, chemisch-physikalische Abwasserbehandlung, technische Realisierung, rechtliche Grundlagen; Vogel Verlag Würzburg, **1990**, 96
- 178 R. Gross, J. Janitza, T. Schäfer, J. Trauter: Nanofiltration von Färbereiabwasser, *Filtrieren und Separieren*, 13 (1), **1999**, 9 - 16
- 179 C. A. Buckley, O. O. Hart: Membrane technology in waste-water management - Proceedings of the international specialized conference held in Cape-Town, South-Africa, *Water Science and Technology*, 25, **1992**, R7 - R8
- 180 R. Rautenbach, R. Mellis: Hybrid processes involving membranes for the treatment of highly organic-inorganic contaminated waste-water, *Desalination*, 101, **1995**, 105 - 113
- 181 D. Tegtmeier: Möglichkeiten und Chancen einer membran-technischen Abwasserbehandlung in der Textilfärberei, *Melliand Textilberichte*, 74 (2), **1993**, 148 - 151
- 182 K. Treffrygoatley, C. A. Buckley, G. R. Groves: Reverse-osmosis treatment and reuse of textile dyehouse effluents, *Desalination*, 47, **1983**, 313 - 320
- 183 L. Bonomo: Nanofiltration and reverse osmosis treatment of textile dye effluents, *Recents progres en genie des procedes*, 20(6), **1992**, 327 - 336
- 184 W. Tongeren, W. Marwijk, D. Ravensbergen, A. Luiken: Beseitigung von Farbstoffen aus Textilabwässern, *Melliand Textilberichte*, 4, **2005**, 267 - 270
- 185 G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler: Uv-O<sub>3</sub>, Uv-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Uv-TiO<sub>2</sub> and the Photo-Fenton reaction - Comparison of advanced oxidation processes for waste-water treatment, *Chemosphere*, 28, **1994**, 1447 - 1454
- 186 A. Uygur: An overview of oxidative and photooxidative decolourisation treatments of textile waste waters, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 113, **1997**, 211 - 217
- 187 I. Arslan, I. A. Balcioglu, T. Tuhkanen: Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes, *Environmental Technology*, 20, **1999**, 921 - 931
- 188 R. Aplin, T. D. Waite: Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes, *Water Science and Technology*, 42, **2000**, 345 - 354
- 189 M. Tauber, G. Gübitz, A. Rehorek: Degradation of Azo Dyes by Oxidative Processes – Laccase and Ultrasound Treatment, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 4213-4220
- 190 W. J. Weber: Physicochemical processes for water quality control, Chapter 8, Chemical Oxidation, Wiley Interscience New York, **1972**
- 191 J. Hoigne, H. Bader: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water, *I. Water Research*, 17, **1983**, 173 - 183
- 192 Innovatives Prozesswasserrecycling durch gezielte oxidative Entfärbung von Färbereiabwasser, gestützt durch den Nachweis der chemischen Abbauprodukte und deren Wirkung auf die Veredlungsprozesse; Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt OXITEX (Förderkennzeichen 0339938), Universität Wuppertal, **2004**
- 193 R. Criegee: Ozon, *Chemiker-Zeitung*, 99(3), **1975**, 138-141
- 194 C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe: Ozonation of water and waste water, Wiley VCH Verlag Weinheim, **2000**

- 195 M. Kolb, B. Müller, B. Funke: Entfärbung von textilem Abwasser mit Ozon, *Vom Wasser*, 69, **1987**, 217 - 223
- 196 J. Staehelin, J. Hoigne: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science & Technology*, 19, **1985**, 1206 - 1213
- 197 L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul: A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Research*, 35, **2001**, 2129 - 2136
- 198 G. Schulz, H. Herlinger, F. U. Gähr, T. Lehr: Oxidative decomposition of dyestuffs by ozone: effluent decolourisation - reactions - decomposition products, *Textilpraxis International*, 47, **1992**, 1055 - 1062
- 199 A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, 1995, 523, ISBN 3110126419
- 200 W. B. Achwal: A new persulphate process for decoloration of reactive dyeing waste water, *Colourage*, **2000**, 38 - 39
- 201 J. Lange: Verringerung der Abwasserbehandlung durch technologische Optimierungen, *Textilveredlung*, 7/8, **2001**, 19 - 28
- 202 W. Sebb, J. Lange: Entfärbung von Reaktivfarbstoffen - Ein neues Verfahren mit Persulfaten, *Textilveredlung*, 7/8, **1999**, 10 - 16
- 203 M. Schellenträger: Untersuchungen zur oxidativen Entfärbung ausgewählter Reaktivfarbstoffe - Analyse der Abbauprodukte mittels hochauflösender LC-MS, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2006**
- 204 J. E. B. McCallum, S. A. Madison, S. Alkan, R. L. Depinto, R. U. R. Wahl: Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A, *Environmental Science & Technology*, 34, **2000**, 5157 - 5164
- 205 H. J. H. Fenton: The oxidation of tartraic acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society*, 65, **1894**, 899 - 905
- 206 W. G. Kuo: Decolorizing dye waste-water with Fenton reagent, *Water Research*, 26, **1992**, 881 - 886
- 207 U. Sewekow: Behandlung von reaktivfarbigem Abwasser mit Wasserstoffperoxid/ Eisen(II)sulfat, *Melliand Textilberichte*, 74(153), **1993**, 157
- 208 B. Funke, M. Kolb, P. Jaser, R. Braun: Treatment of aniline containing wastewater by Fentons reagent, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 22, **1994**, 6 - 9
- 209 K. H. Gregor: Oxidative Entfärbung von Textilabwässern mit Wasserstoffperoxid, *Melliand Textilberichte*, 71, **1990**, 976 - 979
- 210 M. Pittroff, K. H. Gregor: Entfärbung von Textilabwässern durch UV-Bestrahlung mit Wasserstoffperoxid, *Melliand Textilberichte*, 73, **1992**, 526 - 529
- 211 C. A. Martin, O. M. Alfano, A. E. Cassano: Water decolorization using UV radiation and hydrogen peroxide: a kinetic study, *Water Science and Technology*, 44, **2001**, 53 - 60
- 212 D. You, H. Xie, S. Dai: Photocatalytic decolourisation of reactive dyes, *Journal of Environmental Science*, 4, **1992**, 97 - 105
- 213 J. Luo, M. Hepel: Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO<sub>3</sub> film electrode, *Electrochimica Acta*, 46, **2001**, 2913 - 2922
- 214 M. Lindner, D. Bahnemann, B. Hirthe, W.-D. Griebler: Neue Katalysatoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung, *Wasser, Luft und Boden*, 11-12, **1994**, 38 - 44
- 215 T. Bechtold, C. Mader, J. Mader: Entfärbung von Reaktivfarbstoffen durch kathodische Reduktion, *Melliand Textilberichte*, 5, **2002**, 361 - 364
- 216 A. G. Vlyssides, M. Loizidou, P. K. Karlis, A. A. Zorpas, D. Papaioannou: Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 70, **1999**, 41 - 52
- 217 R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A. R. de Andrade, J. Reyes, N. Duran: Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B-Environmental*, 22, **1999**, 83 - 90

- 218 M. C. Gutierrez, M. Pepio, M. Crespi, N. Mayor: Control factors in the electrochemical oxidation of reactive dyes, *Coloration Technology*, 117, **2001**, 356 - 361
- 219 M. C. Gutierrez, M. Pepio, M. Crespi: Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application, *Coloration Technology*, 118, **2002**, 1 - 5
- 220 M. C. Gutierrez, M. Crespi: A review of electrochemical treatments for colour elimination, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 115, **1999**, 342 - 345
- 221 E. Fasani, T. Soldi, A. Albin, S. Pietra: Electrochemical and chemical oxidation of some azo dyes, *Gazzetta Chimica Italiana*, 120, **1990**, 109 - 114
- 222 S. J. Allen, K. Y. H. Khader, M. Bino: Electrooxidation of dyestuffs in wastewaters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, **1995**, 111 - 117
- 223 J. Jia, J. Yang: Discussion on treatment of dyes wastewater using activated carbon fiber electrodes, *Shanghai Huanjing Kexue*, 16, **1997**, 19 - 25
- 224 Y. L. Chen, T. C. Chou: Decolorization of methylorange in wastewater with in situ electrogenerated OH free radicals, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 58, **1997**, 237 - 249
- 225 R. Walker: The metabolism of azo compounds: A review of the literature, *Food and Cosmetics Toxicology*, 8, **1970**, 659 - 676
- 226 G. Fuchs: Welche Stoffe können nach heutigem Wissen anaerob abgebaut werden, *GWF-Wasser/Abwasser*, 131(9), **1990**, 511 - 515
- 227 W. Pfau, F. L. Martin, K. J. Cole, S. Venitt, D. H. Phillips, P. L. Grover, H. Marquardt: Heterocyclic aromatic amines induce DNA strand breaks and cell transformation, *Carcinogenesis*, 20, **1999**, 545 - 551
- 228 Y. Ono, I. Somiya, T. Kawaguchi, S. Mohri: Evaluation of toxic substances in effluents from a wastewater treatment plant, *Desalination*, 106, **1996**, 255 - 261
- 229 Y. Ono, I. Somiya, T. Kawaguchi: Genotoxicity of substances in the nightsoil and its biologically treated water, *Water Research*, 30, **1996**, 569 - 576
- 230 D. Brown, P. Laboureur: The aerobic biodegradability of primary aromatic amines, *Chemosphere*, 12, **1983**, 405 - 414
- 231 W. Haug, A. Schmidt, B. Nörtemann, D.C. Hempel, A. Stolz, H.-J. Knackmuss, Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, *Applied Environmental Microbiology*, 57, 1991, 3144-3149
- 232 S. Seshadri, P. L. Bishop, A. M. Agha: Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in waste-water, *Waste Management*, 14, **1994**, 127 - 137
- 233 A. Rehorek, A. Plum: Online LC-MS-MS process monitoring for optimization of biological treatment of wastewater containing azo dye concentrates, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, **2006**, 1123 - 1128
- 234 A. Rehorek, J. Malov, M. Bongards: Fuzzy-Regelung des Redoxpotentials an einer anaerob/aeroben Abwasserteilstrom-behandlungsanlage für Azofarbstoffkonzentrate, *Wasserwirtschaft-Wassertechnik Special*, 9(9), **2007**, 8-13
- 235 H. A. Erkurt: The Handbook of environmental chemistry, Biodegradation of Azodyes, Vol. 9, Springer, **2010**, ISBN 978-3-642-11846-3
- 236 D. Bock, U. Rott, *Journal of Environmental Science and Health Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2003, 38 (9), 1889-1901
- 237 A. Rehorek, A. Plum: Characterization of sulfonated azo dyes and aromatic amines by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, **2007**, 1653-1662
- 238 A. Plum, G. Braun, A. Rehorek: Process monitoring of anaerobic azo dye degradation by high-performance liquid chromatography-diode array detection continuously coupled to membrane filtration sampling modules, *Journal of Chromatography A*, 987(1-2), **2003**, 395-402
- 239 F. P. van der Zee: Anaerobic azo dye reduction, Promotion, van Wageningen Universiteit, **2002**

- 240 J. E. Huheey: Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**
- 241 P. Karlson: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**
- 242 G. Gottschalk: Bacterial Metabolism, Springer-Verlag, New York, **1986**
- 243 E. S. Yoo: Biological and chemical mechanism of reductive decolorization, Dissertation, TU Berlin, **2000**
- 244 J.A. Libra, E.S. Yoo, M. Borchert, U. Wiesmann, 7. Kolloquium des Sonderforschungsbereiches 193, Treatment of wastewater from textile processing, TU Berlin, *Biologische Abwasserreinigung*, 9, **1997**, 245-266
- 245 A. Keck, J. Klein, M. Kudlich, A. Stolz, H.J. Knackmuss, R. Mattes: Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas* sp. strain BN6, *Applied Environmental Microbiology*, 63(9), **1997**, 3684-90
- 246 B. Böhnke, C.F. Seyfried, W. Bischofsberger: Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm, Springer Verlag Berlin, **1993**, ISBN 3-540-56410-1
- 247 U. Wanda: Untersuchungen zum Aufwuchs anaerober Bakterien in Festbettreaktoren für die Abwasserreinigung, Dissertation, Hochschule Paderborn, **1988**
- 248 M. Saake: Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungsverfahren und in Festbettreaktoren, Dissertation, Universität Hannover, **1986**
- 249 A. Glässer, U. Liebelt, D.C. Hempel: Anaerob-Aerob Abbau von Farbstoffen, *Colloquium produktionsintegrierter Umweltschutz Bremen, Preprints 1*, **1993**, 293-303
- 250 C. F. Seyfried: Die biologische Behandlung schwieriger Industrie-Abwässer – Beispiele aus Forschung und Praxis, *Korrespondenz Abwasser*, **1985**, 932-939
- 251 I. Pascik: Versuche zur anaeroben Behandlung von Kommunalabwässern mit immobilisierten Mikroorganismen, *KA Korrespondenz Abwasser*, 34(10), **1987**, 1053-57
- 252 I. Pascik: Modified polyurethane carriers for biochemical waste water treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 22(1/2), **1990**, 33-42
- 253 M. Loidl, J. Stockinger, C. Hinteregger, F. Streichsbier: Evaluation of the effects of a Polyurethane carrier on the degradation of chlorinated anilines by *Pseudomonas acidovorans* CA50, *Acta Biotechnol.*, 14(1), **1994**, 3-12
- 254 I. Pascik, S. Kiiskinen: Nitrifikation von kommunalen Abwässern mit an adsorbierenden Trägern fixiertem belebtem Schlamm in Wirbelbettreaktoren, *Kommunale Abwasserbehandlung, KA Korrespondenz Abwasser*, 55(11), **2008**, 1212-1219
- 255 I. Pascik: Environmental biotechnology: immobilization of microorganisms on adsorbing PUR supports, *WLB Wasser, Luft und Boden*, **2001**, 45(1-2), 30-34
- 256 U. Austermann-Haun, P. Fischer, H.J. Jordening, H. Kroiss, I. Pascik, K.H. Rosenwinkel, C.F. Seyfried, U. Strotmann, K. Svoldal, U. Temper: Practical recommendation and reference of anaerobic plants, *KA Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, **2002**, 49(12), 1708-1714
- 257 url: <http://www.levapor.com/> (29.10.2012)
- 258 J. C. Young: Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters, *Water Science and Technology*, 24(8), **1991**, 133-156
- 259 C. Brilon: Bakterieller Abbau von sulfonierten Naphthalinen, Dissertation, Universität Göttingen, **1979**
- 260 C. Brilon, W. Beckmann, H. J. Knackmuss: Catabolism of naphthalenesulfonic acids by *Pseudomonas* sp. A3 and *Pseudomonas* sp. C22, *Applied and Environmental Microbiology*, 42, **1991**, 44-45
- 261 R. Krull: Reinigung von naphthalinsulfonsäurehaltigen Abwässern mit Hilfe Trägerfixierter Spezialkulturen, Dissertation, Universität Paderborn, **1992**
- 262 A. Rehorek, K. Urbig, R. Meurer, C. Schäfer, A. Plum, G. Braun: Monitoring of azo dye degradation processes in a bioreactor by on-line high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 949, **2002**, 263-268
- 263 T. Thurnheer: Mikrobieller Abbau von substituierten Benzolsulfonsäuren, Dissertation, Universität Zürich, **1988**

- 264 T. Ohe, Y. Watanabe: Degradation of 2-Naphthylamine-1-sulfonic Acid by *Pseudomonas* Strain TA-1, *Agric. Biol. Chem.*, 50 (6), **1986**, 1419-1426
- 265 F. Chen, S. Yu, X. Dong, S. Zhang: High-efficient treatment of wastewater contained the carcinogen naphthylamine by electrochemical oxidation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported MnO<sub>2</sub> and Sb-doped SnO<sub>2</sub> Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 227, **2012**, 474– 479
- 266 T. Storm: Aromatische Sulfonate - Untersuchungen zum Stoffverhalten in Industrieabwasser und aquatischer Umwelt mit HPLC-MS, Dissertation, Universität Berlin, **2002**
- 267 M. Stüber: Vorkommen und Verhalten von Naphthalinsulfonaten in der biologischen Abwasserbehandlung, Dissertation, Universität Berlin, **2005**
- 268 H.G. Rast, Bayer AG, unveröffentlichte Untersuchung
- 269 W. Haug, A. Schmidt, B. Nörtemann, D.C. Hempel, A. Stolz, H.-J. Knackmuss, Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, *Applied Environmental Microbiology*, 57, **1991**, 3144-3149
- 270 Patent 0288917B1/ 88106457.0 von **1988**
- 271 N. C. G. Tan: Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes, Dissertation, Universität Wageningen, **2001**, ISBN 90-5808-374-8
- 272 B. J. Feigel, H. J. Knackmuss: Bacterial catabolism of sulfanilic acid via catechol-4-sulfonic acid, *Microbiology Letters*, 55, **1988**, 113-118
- 273 M. A. Kertesz, A. M. Cook, T. Leisinger: Microbial metabolism of sulfur- and phosphorous-containing xenobiotics, *Microbiology Reviews*, 15(2-3), **1994**, 195-215
- 274 H. Kneifel, K. Elmendorff, E. Hegewald C.J. Soeder: Biotransformation of 1-naphthalenesulfonic acid by the green alga *Scenedesmus obliquus*, *Archives of Microbiology*, 167(1), **1997**, 32-37
- 275 H. H. Locher, T. Leisinger, A. M. Cook: 4-Sulfobenzoate 3,4-dioxygenase: Purification and properties of a desulfonative two-component enzyme system from *Comamonas testosteroni* T-2, *Biochemical Journal*, 274(3), **1991**, 833-842
- 276 P. Lens, L. Hulshoff Pol, N. C. G. Tan, J. A. Field: Environmental technologies to treat sulfur pollution, chapter Biodegradation of sulfonated aromatic compounds, *Principles and engineering*, IWA publishing London, **2000**, 377-392
- 277 T. Thurnheer, D. Zurrer, O. Hoglinger, T. Leisinger, A. M. Cook: Initial steps in the degradation of benzenesulfonic acid, 4-toluenesulfonic acids, and orthanilic acid in *Alcaligenes* sp. strain O-1, *Biodegradation*, 1(1), **1990**, 55-64
- 278 D. Zurrer, A. M. Cook, T. Leisinger: Microbial desulfonation of substituted naphthalenesulfonic acids and benzenesulfonic acids, *Applied and Environmental Microbiology*, 53(7), **1987**, 1459-1463
- 279 N. Harada: Biodegradation of s-Triazine herbicides by soil microorganisms and their application for in situ bioremediation, *Niigata Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku*, 60(1), **2007**, 1-7
- 280 L. P. Wackett, M. J. Sadowsky, B. Martinez, N. Shapir: Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies, *Appl Microbiol Biotechnol.*, 58(1), **2002**, 39-45
- 281 H. Grossenbacher: Biodegradation von s-Triazin-Herbizid-Derivaten, Dissertation, Universität Zürich, **1986**
- 282 T. Kodama, L. Ding, M. Yoshida, M. Yajima: Biodegradation of an s-triazine herbicide, simazine, *Journal of Molecular Catalysis B*, 11 **2001**, 1073–1078
- 283 M. Farré, J. Fernandez, M. Paez, L. Granada, L. Barba, H. Gutierrez, C. Pulgarin, D. Barceló: Analysis and toxicity of methomyl and ametryn after biodegradation, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 373(8), **2002**, 704
- 284 D. Telke, D. Kalyani, J. Jadhav, S. Govindwar: Kinetics and mechanism of Reactive Red 141 degradation by a bacterial isolate *Rhizobium radiobacter* MTCC 8161, *Acta Chimica Slovenica*, 55(2), **2008**, 320-329

- 285 S. Lin, Y. Wang, C. Yen, B. Chen: Kinetic Theory of biostimulation for azo dye decolorization using immobilized cell system, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**, **2012**, 399-408
- 286 B. Y. Chen, C. Y. Yen, C. C. Hsueh: Cost-effective biostimulation strategy for waste-water decolorization using immobilized-cell systems, *Bioresour Technol*, **100**, **2009**, 2975-81
- 287 B. Y. Chen, W. M. Chen, H. Y. Kuo, C. C. Hsueh: Comparative assessment upon dye removal capability of indigenous bacterial strains from Lanyang Plain in northeast Taiwan, *J Hazard Material*, **161**, **2009**, 526-33
- 288 B. Y. Chen, W. M. Chen, F. L. Wu, P. K. Chen, C.Y. Yen: Revealing azo-dye decolorization of indigenous *Aeromonas hydrophila* from fountain spring in northeast Taiwan, *J Chin Inst Chem Eng*, **39**, **2008**, 495-501
- 289 B. Y. Chen, C. Y. Yen, W. M. Chen, C. T. Chang, C. T. Wang, Y. C. Hu: Exploring threshold operation criteria of biostimulation for azo dye decolorization using immobilized cell systems, *Bioresour Technol*, **100**, **2009**, 5763-70
- 290 P.S. Bailey: Ozonation in organic chemistry, *Academic Press Inc.*, **2**, **1982**
- 291 W. Dreher: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Sonderforschungsbereich (Sfb) 193, Technische Universität Berlin, **11**, **1999**, 3-23
- 292 A. Plum: Prozessanalytische und verfahrenstechnische Methodenentwicklung zur Optimierung der biologischen Entfärbung azofarbstoffhaltiger Textilabwasserkonzentrate, Dissertation, Universität Leipzig, **2005**
- 293 J. Böcker: Chromatographie, Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, Vogel Verlag, **1997**, ISBN 3802315820
- 294 W.R. Jost, R. Spatz, R. Ditz, F. Eisenbeiss, *LaborPraxis*, **10**, **1984**, 1018
- 295 N. E. Skelly: Separation of inorganic and organic anions on reversed-phase liquid chromatography column, *Analytical Chemistry*, **54**(4), **1982**, 712-715
- 296 A. P. Bruins: Mechanistic aspects of electrospray ionization, *Journal of Chromatography A*, **794**, **1998**, 345-357
- 297 S. J. Gaskell: Electrospray: Principles and Practice, *Journal of Mass Spectrometry*, **32**, **1997**, 677-688
- 298 url: [http://www.vias.org/tmanalytik\\_germ/hl\\_ms\\_quadrapol.html](http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_quadrapol.html) (1.11.2012)
- 299 P. H. Dawson: Quadrupol Mass Spectrometry and its application, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **81**(8), **1976**, 777
- 300 Brubaker, 14th National Symposium, *Am. Vac. Soc.*, **1967**, 23
- 301 Fachbericht Balzers BG 800003, Das Funktionsprinzip des Quadrupol Massenspektrometers, **1990**
- 302 H.R Christen, F. Vögtle: Organische Chemie, 2. Aufl., Salle Verlag, Frankfurt/Main, **1992**
- 303 T. Mason, J. Lorimer, Applied Sonochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, ISBN 3-527-30205-0
- 304 url: <http://www.oc.uni-koeln.de/nmr/spektrometer.html#AVII300ac> (06.11.2012)
- 305 F. Steiner, S. Lamotte: HPLC: Entwicklungen bei den Umkehrphasen, *Nachrichten der Chemie*, **2003**, 1199-1200
- 306 G. Socher, R. Nussbaumer, K. Rissler, E. Lankmayr: Analysis of sulfonated compounds by reversed phase ion pair chromatography mass spectrometry with on-line removal of non volatile tetrabutyl ammonium ion pairing agents, *Chromatographia*, **54**, **2001**, 65-70
- 307 G. Socher, R. Nussbaum, K. Rissler, E. Lankmayr: Analysis of sulfonated compounds by ion-exchange high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, *J Chrom A*, **912** (1), **2001**, 53-60
- 308 K. H. Bauer, T. P. Knepper, A. Maes, V. Schatz, M. Voihsel: Analysis of polar organic micropollutants in water with ion chromatography electrospray mass spectrometry, *J Chrom A*, **837**, **1999**, 117-128
- 309 url: <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNO/322/Applied-Biosystems/API-2000> (07.11.2012)

- 310 B. K. Matuszewski, M. L. Constanzer, C. M. Chavez-Eng: Strategies for assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS, *Anal. Chem.*, **75**(13), **2003**, 3019-3030
- 311 R. Bonfiglio, R. C. King, T. V. Olah, K. Merkle: The effects of sample preparation methods on the variability of the electrospray ionization response for model drug compounds, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **13**(12), **1999**, 1175-1185
- 312 T. Reemtsma: Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants, *J Chrom A*, **1000**, **2003**, 477-501
- 313 M. Stüber, T. Reemtsma: Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, **2004**, 910-916
- 314 C. Müller, P. Schäfer, M. Stortzel, S. Vogt, W. Weinmann: Ion suppression effects in liquid chromatography-electrospray-ionisation transport collision induced dissociation mass spectrometry with different serum extraction methods for systematic toxicological analysis with mass spectra libraries, *J Chrom B*, **773**(1), **2002**, 47-52
- 315 Gangl, E. T., Annan, M., Spooner, N., Vouros, P., Reduction of Signal Suppression Effects in ESI-MS Using a Nanosplitting Device, *Anal. Chem.*, **73**, 2001, 5635-5644
- 316 L. Alder, S. Lüderitz, K. Lindtner, H.-J. Stan: The ECHO technique – the more effective way of data evaluation in liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis, *J Chrom A*, **1058**(1-2), **2004**, 67-79
- 317 B. K. Matuszewski, M. L. Constanzer, C. M. Chavez-Eng: Strategies for assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS, *Anal. Chem.*, **75**(13), **2003**, 3019-3030
- 318 R. Bonfiglio, R. C. King, T. V. Olah, K. Merkle: The effects of sample preparation methods on the variability of the electrospray ionization response for model drug compounds, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **13**(12), **1999**, 1175-1185
- 319 T. Reemtsma: Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants, *J Chrom A*, **1000**, **2003**, 477-501
- 320 J. Malov: Fuzzy-kontrollierte Regelung des Redoxpotentials im anaeroben Bioreaktor zur Behandlung von Textilabwasser, Diplomarbeit, FH Köln, **2006**
- 321 F. Ashu, J. Lawrence, D. Velasco: Implementation and optimization of controlling systems for an industrial laboratory-wastewater treatment plant, Masterprojekt, FH Köln, **2010**
- 322 M. Schulz: Neuaufbau der TPA-Dosimetrie und Bestimmung der Hydroxylradikalbildungsraten bei verschiedenen Frequenzen, Masterprojekt, FH Köln, **2008**
- 323 J. Thiel: Masterthesis, FH Köln, **2010**
- 324 Q. Ahmad: TPA Dosimetrie und sonochemischer Abbau eines biologisch behandelten Ultrafiltrats, Bachelorprojekt, FH Köln, **2011**
- 325 H. Budzikiewicz, M. Schäfer: Massenspektrometrie: Eine Einführung, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, ISBN: 3527308229
- 326 F. W. McLafferty, F. Turecek: Interpretation von Massenspektren, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**, ISBN: 3860251481
- 327 A. Rehorek, M. Tauber, G. Gübitz: Application of power ultrasound for azo dye degradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, **2004**, 177-182
- 328 M. Tauber, G. M. Gübitz, A. Rehorek: Degradation of Azo Dyes by Laccase and Ultrasound Treatment, *Applied and environmental microbiology*, **71**(5), **2005**, 2600-2607
- 329 A. Rehorek, P. Hoffmann, A. Kandelbauer, G. M. Gübitz: Sonochemical substrate selectivity and reaction pathway of systematically substituted azo compounds, *Chemosphere*, **67**, **2007**, 1526-1532

# 11. Verzeichnisse

## 11.1. Abbildungen

ABB. 1: ANZAHL DER "PEER-REVIEWED" LITERATUR ÜBER TOXIKOLOGISCHE EFFEKTE UND KONZENTRATIONEN IN DER UMWELT VON POLY- UND PERFLUORIERTEN SUBSTANZEN, BASIEREND AUF DIE "KEYWORDS" IN CAPLUS UND MEDLINE FÜR „C8, C10, PFOS, PFOA, PERFLUORINATED, AND PERFLUOROALKYL" [39] .....	13
ABB. 2: FLUORTELOMERISIERUNG .....	15
ABB. 3: ELEKTROCHEMISCHE FLUORIERUNG .....	15
ABB. 4: DRUCK- UND DICHTEVERLAUF BEI EINER SCHALLWELLE [97] .....	20
ABB. 5: BLASENWACHSTUM UND -IMPLOSION NACH DER HOT-SPOT THEORIE [98] .....	21
ABB. 6: UNSYMMETRISCH KOLLABIERENDE KAVITATIONSBLASE MIT AUSBILDUNG EINES MICROJET) [97] .....	22
ABB. 7: HOCHGESCHWINDIGKEITS-BLITZLICHT-MIKROAUFNAHME DER IMPLOSION EINER KAVITÄTSBLASE [114] .....	22
ABB. 8: SONOCHEMISCHE EFFEKTE DER KAVITATION [98] .....	23
ABB. 9: ALLGEMEINER AUFBAU VON REAKTIVFARBSTOFFEN [137] .....	32
ABB. 10: AZOBINDUNG .....	32
ABB. 11.: MONOCHLORTRIAZIN REAKTIVANKER [144] .....	32
ABB. 12: NUKLEOPHILE SUBSTITUTION (S <sub>N</sub> 2) ZUR BINDUNG VON REAKTIVFARBSTOFFEN AN CELLULOSEFASERN [144] ..	33
ABB. 13: HERSTELLUNG VON AZOFARBSTOFFEN .....	33
ABB. 14: SCHEMATISCHE EINORDNUNG DER GRUPPEN DES MOLEKÜLS DRIMARO (NACH [137, 146]) .....	34
ABB. 15: REDUKTIVE SPALTUNG DER AZOBINDUNG .....	41
ABB. 16.: MECHANISMEN DER ANAEROBEN AZOFARBSTOFF-REDUKTION (RM = REDOX MEDIATOR; ED = ELEKTRONEN DONOR; B = BAKTERIEN, ENZYME) [239] .....	42
ABB. 17: MECHANISMUS FÜR DIE REDUKTION VON AZOFARBSTOFFEN DURCH AZOREDUKTASEN [245] .....	43
ABB. 18: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME VON LEVAPOR-C [257] .....	46
ABB. 19: MECHANISMEN AEROBER DESULFONIERUNG VON SULFONIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN [271-278] .	48
ABB. 20: ABBAUMECHANISMUS VON REACTIVE RED 141 DURCH RHIZOBIUM RADIOBACTER [284] .....	49
ABB. 21: LC-ANALYSEVERFAHREN IN ABHÄNGIGKEIT DER POLARITÄT [292, 293] .....	50
ABB. 22: AUFBAU VON MASSENSPEKTROMETERN .....	51
ABB. 23: QUADRUPOLE [298] .....	53
ABB. 24: FLIEßBILD ZUR ERMITTLUNG DER RADIKALBILDUNGSRATE .....	55
ABB. 25: SYNTHESE VON HYDROXYTEREPHTHALSÄURE[93] .....	55
ABB. 26: RI FLIEßBILD VERSUCHSAUFBAU, E-1: KRYOSTAT (LAUDA), E-2: ULTRASCHALLREAKTOR (MEINHARDT), E-3: KOLBENPUMPE (MERCK HITACHI), E-4: FLUORESZENZDETEKTOR, E-5: PEEK-KAPILLARE, E-6: ARGONSPÜLUNG.	56
ABB. 27: VERSUCHSAUFBAU MIT MEINHARDT MEHRFREQUENZ-HOCHLEISTUNGS-SYSTEM .....	56
ABB. 28: RADIKALISCHE REAKTION VON TPA ZU HTA .....	57
ABB. 29: RADIKALISCHE REAKTION VON TPA ZU HPA MIT NEBENREAKTIONEN [121] .....	57
ABB. 30: LEISTUNGSCHARAKTERISIERUNG VON ULTRASCHALLSYSTEMEN [303] .....	58
ABB. 31: BRUKER AVANCE II 300 [304] .....	59
ABB. 32: ONLINE MF-IPC-DAD-SUPRESSOR-ESI-MS <sup>n</sup> MESSSYSTEM [154] .....	60
ABB. 33: BLOCKFLIEßBILD DER OFFLINE/ ONLINE MF-IPC-DAD-SUPRESSOR-ESI-MS <sup>n</sup> MESSUNG .....	62
ABB. 34: C18 RP-PHASE MIT ENDCAPPING [305] .....	63
ABB. 35: KIESELGEL MIT IONENPAARREAGENZ TBAAC [154] .....	64
ABB. 36: MASSENSPEKTROMETER QTRAP 2000 VON AB-SCIEX [309] .....	64
ABB. 37: API 2000 QTRAP MASSENSPEKTROMETER (AB SCIEX) .....	65
ABB. 38: DARSTELLUNG DER ZWEI VERSCHIEDENEN MESSMODI EMS, EPI .....	65
ABB. 39: VERFAHRENSFLIEßBILD DES ANAEROB-AEROB BIOREAKTORSYSTEMS, STAND 2006 [154] .....	67
ABB. 40: ANAEROB-AEROB BIOREAKTOR .....	69
ABB. 41: GEKOPPELTE NOTFALL-AUSSCHALTUNG DER pH-WERT REGELUNG BEI AUSFALL DER UMWÄLZPUMPE [321] .....	70
ABB. 42: LABVIEW BEDIENUNGSOBERFLÄCHE FÜR DEN ANAEROB-AEROB BIOREAKTOR [22] .....	71
ABB. 43: FLUORESZENZKALIBRIERUNG HYDROXYTEREPHTHALSÄURE .....	73
ABB. 44: SÄTTIGUNGSKONZENTRATION BEI MITTLERER INTENSITÄT, V = 250ML .....	76
ABB. 45: FLUORESZENZMESSUNG BEI 378KHZ UND MITTLERER INTENSITÄT, V = 250ML .....	77
ABB. 46: FLUORESZENZMESSUNG BEI 378KHZ UND MITTLERER INTENSITÄT MIT KORREKTURFAKTOR, V = 250ML .....	77
ABB. 47: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PFOA MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	84
ABB. 48: KONZENTRATIONSBESTIMMUNG DES PRODUKTS MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	85

ABB. 49: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PFOS MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	85
ABB. 50: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PERFLUORBUTANSÄURE MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	86
ABB. 51: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PFOA MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	87
ABB. 52: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PERFLUORBUTANSÄURE MIT NMR ZU MEHREREN ZEITPUNKTEN .....	87
ABB. 53: PH-WERT ÄNDERUNG WÄHREND DER BEHANDLUNG VON PFOA FÜR 90MIN.....	88
ABB. 54: PH-WERT ÄNDERUNG UND EINSTELLUNG MIT NAOH, BEHANDLUNG VON PFOA: V1 (BLAU) UND V2 (ROT) ....	89
ABB. 55: VOLUMEN 0,1M NAOH ZUR PH-WERT EINSTELLUNG AUF PH 9,0 .....	89
ABB. 56: KONZENTRATIONSMESSUNG VON PFOA MIT NMR, BIS T = 90MIN MITTELWERT VON ZWEI VERSUCHEN .....	90
ABB. 57: SCHRITTE DES SONOCHEMISCHEN ABBAUS VON PFOS [12, 52, 303] .....	94
ABB. 58: ABBAUMECHANISMUS FÜR DEN SONOCHEMISCHEN, RADIKALISCHEN ABBAU VON PFOA .....	95
ABB. 59: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES DISAZOFARBSTOFFS DRIMARO, R1 UND R: -SO <sub>3</sub> H ODER H [146].....	97
ABB. 60: HPLC GRADIENT .....	98
ABB. 61: DAD-CHROMATOGRAMM VON DRIMARO (1MM) .....	100
ABB. 62: DAD-CONTOURPLOT CHROMATOGRAMM DES FINISH PRODUCT .....	101
ABB. 63: WELLENLÄNGENSPEKTRUM DER HAUPTKOMPONENTEN .....	101
ABB. 64: DRIMARO 1MM EMS SCAN .....	101
ABB. 65: VERLAUF DER FARBZAHLMESSUNGEN IM ANAEROBEN UND IM AEROBEN BIOREAKTOR SOWIE IM JEWEILIGEN ULTRAFILTRAT DER REAKTOREN BEI DER BATCH BEHANDLUNG.....	103
ABB. 66: VERLAUF VON SAK 436, 525, 620 UND REDOXPOTENTIAL IM ANAEROBEN BIOREAKTOR .....	104
ABB. 67: LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DER FZ ABNAHME BEI BATCH-VERSUCHEN MIT DRIMARO .....	104
ABB. 68: CSB VERLAUF IM ANAEROBEN UND IM AEROBEN REAKTOR .....	105
ABB. 69: VERGLEICH DER DAD-CHROMATOGRAMME DER ANAEROBE BATCH-BEHANDLUNG, 0,5MMOL/REAKTORVOLUMEN (OBEN: DRIMARO UNBEHANDELT, UNTEN: NACH 12 TAGEN) .....	106
ABB. 70: DAD-CONTOURPLOT DER UNBEHANDELTEN PROBE SOWIE EINER ONLINE-PROBE WÄHREND DES KONTINUIERLICHEN ANAEROBEN VERSUCHS.....	109
ABB. 71: DAD-TWC (OBEN) UND EMS-TIC (UNTEN) ONLINE-MESSUNG WÄHREND DES KONTINUIERLICHEN ANAEROBEN VERSUCHS .....	110
ABB. 72: IDENTIFIKATION NEUER INTERMEDIATE BEI KONTINUIERLICHEM REAKTORBETRIEB .....	111
ABB. 73: ONLINE LC-MS MESSUNG DER KONTINUIERLICHEN BEHANDLUNG DES AZOFARBSTOFFS DRIMARO.....	112
ABB. 74: ONLINE MESSDATEN IM ANAEROBEN BIOREAKTOR VOM 04.08.2010 BIS 25.11.2010 .....	113
ABB. 75: OXIDATIONSZAHLEN DER ATOME IN DRIMARO.....	119
ABB. 76: REDUKTIVE MECHANISMEN DES ANAEROBEN ABBAUS VON DRIMARO.....	123
ABB. 77: OXIDATIVE ÖFFNUNG DER AMINOBINDUNG .....	125
ABB. 78: OXIDATIVE ÖFFNUNG DER BINDUNG ZWISCHEN TRIAZIN UND DIAMINOETHAN .....	126
ABB. 79: OXIDATIVE VERÄNDERUNG DER SUBSTITUIERTEN TRIAZINE.....	126
ABB. 80: MINERALISIERUNG DER TRIAZINE .....	127
ABB. 81: OXIDATIVER ABBAU VON NICHT SUBSTITUIERTEN TRIAZINEN .....	128
ABB. 82: OXIDATIVER ABBAU SUBSTITUIERTE NAPHTALINE I .....	129
ABB. 83: OXIDATIVER ABBAU SUBSTITUIERTER NAPHTALINE II.....	129
ABB. 84: OXIDATIVER ABBAU SUBSTITUIERTER NAPHTALINE III .....	130
ABB. 85: OXIDATIVER ABBAU SUBSTITUIERTER NAPHTALINE IV.....	131
ABB. 86: VERLAUF VON CSB (ROT) UND FARBZAHL (BLAU) IM ULTRAFILTRAT VOM ANAEROBEN REAKTOR BEI DER BATCH BEHANDLUNG VON DRIMARO, NYROF UND CABVBF.....	132
ABB. 87: METABOLITE DER BATCH BEHANDLUNG VON DRIMARO, NYROF UND CABVBF.....	133
ABB. 88: ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE VON DRIMARO .....	136
ABB. 89: ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE VON DRIMARO BEI VERSCHIEDENEN PH-WERTEN .....	137
ABB. 90: VERLAUF VON REDOX- UND PH-WERT IM ANAEROBEN BIOREAKTOR .....	139
ABB. 91: VERTEILUNG DES REDOXPOTENTIALS IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT. DATEN VOM 01.11.'09 BIS 01.12.'10 .....	140

## 11.2. Tabellenverzeichnis

TAB. 1: BEISPIELE FÜR VERSCHIEDENE PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN [22] *FÜR SÄUREN IST DIE CAS NR. DIE PROTONIERTE FORM .....	8
TAB. 2: STRUKTUREN VON SPEZIELLEN PERFLUORIERTEN VERBINDUNGEN .....	9
TAB. 3: VERWENDUNG VON PERFLUORIERTEN VERBINDUNGEN [27] .....	10
TAB. 4: GESCHÄTZTER PFOS-VERBRAUCH IN DER EU PRO JAHR (OECD 2005).....	14
TAB. 5: ÜBERSICHT ÜBER DEN ABBAU VON PFOS [48, 50] .....	17
TAB. 6: CHEMISCHE REAKTIONSZENTREN EINER KOLLABIERENDEN KAVITATIONSBLASE [119].....	24
TAB. 7: EINFLUSSPARAMETER DER KAVITATION UND AQAUSONOLYSE [120].....	25
TAB. 8: ÄNDERUNG DER ABSORPTION [137] .....	29
TAB. 9: FARBSTOFFKLASSEN UND IHR VERBRAUCH IN DER BRD, 1999 [143].....	31
TAB. 10: REDOXHALBPOTENZIALE FÜR VERSCHIEDENE RELEVANTE STOFFE.....	42
TAB. 11: INDUSTRIELLE ANAEROBE REAKTORTYPEN [246] .....	45
TAB. 12: VOR- UND NACHTEILE VON EIN- UND ZWEISTUFIGEN ANAEROBEN VERFAHREN [246] .....	45
TAB. 13: SÄULE FÜR DIE IONENPAARCHROMATOGRAPHIE, *PEP = POLAR ENDCAPPED PHASE.....	63
TAB. 14: ERMITTLUNG DES FLUORESCENZANSTIEGS BEI MITTLERER INTENSITÄT UND 378KHZ BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN .....	75
TAB. 15: RADIKALBILDUNGSRATEN BEI 378KHZ UND MITTLERER FREQUENZ .....	79
TAB. 16: RADIKALBILDUNGSRATEN BEI 378KHZ UND MAX. FREQUENZ .....	79
TAB. 17: LEISTUNGSPARAMETER DER ULTRASCHALLERZEUGUNG BEI 378 KHZ, V = 250ML.....	80
TAB. 18: SONOCHEMISCHE PARAMETER .....	81
TAB. 19: DURCHFÜHRTE VERSUCHE BEI 378KHZ.....	82
TAB. 20: BERECHNUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN K UND DER HALBWERTSZEIT AUS DEM PROZENTUALEN ABBAU PRO ZEITEINHEIT VON C = 0,5 MM/L UND V = 250ML .....	91
TAB. 21: HALBWERTSZEIT AUS DEM PROZENTUALEN ABBAU PRO ZEITEINHEIT VON C = 0,5 MM/L UND V = 250ML REAKTIONSFLÜSSIGKEITEN, 180MIN BEHANDLUNGSDAUER .....	91
TAB. 22: HALBWERTSZEIT AUS DEM PROZENTUALEN ABBAU PRO ZEITEINHEIT VON C = 0,5 MM/L UND V = 250ML REAKTIONSFLÜSSIGKEIT, 1180MIN BEHANDLUNGSDAUER, 260MIN BEHANDLUNGSDAUER.....	92
TAB. 23: HALBWERTSZEIT AUS DEM PROZENTUALEN ABBAU PRO ZEITEINHEIT VON C = 0,5 MM/L UND V = 250ML REAKTIONSFLÜSSIGKEIT, 1180MIN BEHANDLUNGSDAUER, 290MIN BEHANDLUNGSDAUER.....	92
TAB. 24: HALBWERTSZEIT AUS DEM PROZENTUALEN ABBAU PRO ZEITEINHEIT VON C = 0,5 MM/L UND V = 250ML REAKTIONSFLÜSSIGKEIT, 1180MIN BEHANDLUNGSDAUER, 290MIN BEHANDLUNGSDAUER.....	92
TAB. 25: LEISTUNGSEINTRAG FÜR DEN ABBAU, 1 PH=9,0.....	93
TAB. 26: BERECHNUNG DER MS-TIC-NACHWEISGRENZE DER HAUPTKOMPONENTE DES FINISH PRODUCT .....	99
TAB. 27: BERECHNUNG DER DAD-TWC-NACHWEISGRENZE DER HAUPTKOMPONENTE DES FINISH PRODUCT .....	99
TAB. 28: SUMMENPARAMETER DES DISAZOFARBSTOFFS DRIMARO .....	102
TAB. 29: BERECHNUNG DER SUBSTRATKONZENTRATIONEN VON DRIMARO .....	103
TAB. 30: REAKTIONSKONSTANTEN UND HALBWERTSZEITEN DER DRIMARO BATCH-VERSUCHE BEI VERSCHIEDENEN BELADUNGEN .....	105
TAB. 31: EPI DER MOLEKÜLE MIT DEN MASSES 223 G/MOL UND 303 G/MOL.....	107
TAB. 32: VERSCHIEBUNG DES ABSORPTIONSMAXIMUM.....	108
TAB. 33: IDENTIFIZIERTE INTERMEDIATE DES ANAEROBEN ABBAU .....	116
TAB. 34: NICHT PROGNOSTIZIERTE MOLEKÜLSTRUKTUREN IM ANAEROBEN BEHANDLUNGSSCHRITT .....	116
TAB. 35: IM ULTRAFILTRAT DES AEROBEN BEHANDLUNGSSCHRITTS IDENTIFIZIERTE INTERMEDIATE.....	117
TAB. 36: MÖGLICHKEITEN DER OXIDATIONSZAHLEN DER IN DRIMARO ENTHALTENEN ELEMENTE.....	119
TAB. 37: ULTRASCHALLBEHANDLUNG DER INTERMEDIATE.....	135
TAB. 38: ERMITTELTE REDUKTIONSSSTUFEN VERSCHIEDENER AZOFARBSTOFFE DURCH ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE .....	137
TAB. 39: VERGLEICH REDUKTIONSSSTUFEN DER FARBSTOFFE ZWISCHEN CYCLISCHER VOLTAMMETRIE (*) UND BMR (**)	138

## 11.3. Formelverzeichnis

FORMEL 1: GEWICHTETE FARBZAHL [152] .....	36
FORMEL 2: REZIRKULATIONSRATE IN ANAEROBEN FESTBETTREAKTOREN ZUR ABWASSERBEHANDLUNG [258] .....	46
FORMEL 3: RADIKALBILDUNGSRATE [93] .....	72
FORMEL 4: FLUORESZENZINTENSITÄT [93] .....	73
FORMEL 5: KALIBRIERFAKTOR FLUORESZENZ .....	73
FORMEL 6: AUSBEUTE (UMSETZUNGSGRAD) .....	77
FORMEL 7: AUSBEUTE (UMSETZUNGSGRAD) .....	77
FORMEL 8: RADIKALBILDUNGSRATE [93] .....	78
FORMEL 9: AKUSTISCHE BETRIEBSLAST .....	80
FORMEL 10: AKUSTISCHER WIRKUNGSGRAD .....	80
FORMEL 11: FLÄCHENBEZOGENER WIRKUNGSGRAD .....	81
FORMEL 12: VOLUMENBEZOGENER WIRKUNGSGRAD .....	81
FORMEL 13: SONOCHEMISCHE AUSBEUTE .....	81
FORMEL 14: KONZENTRATIONSÄNDERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZEIT .....	82
FORMEL 15: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE K FÜR REAKTIONEN NULLTER ORDNUNG .....	90
FORMEL 16: HALBWERTSZEIT FÜR REAKTIONEN NULLTER ORDNUNG .....	90
FORMEL 17: GLEICHUNG FÜR DEN LOGARITHMISCHEN FARBZAHLVERLAUF .....	104
FORMEL 18: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE K FÜR REAKTIONEN NULLTER ORDNUNG .....	105
FORMEL 19: HALBWERTSZEIT FÜR REAKTIONEN NULLTER ORDNUNG .....	105

## 11.4. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AbwV	Abwasserverordnung
AF	anaerobic filter
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
APLI	Atmospheric pressure laser ionization
APPI	Atmospheric pressure photo ionization
BRD	Bundesrepublik Deutschland
C.I.	Color Index (
CID	Stoßinduzierte Kollision
CSTR	continous stirred tank reactor
d.h.	das heisst
DFFR	downflow fixed film reactor
DSFF	Downflow-stationary fixed film reactor
DSFZ	Durchsichtigkeitsfarbzahl
EI	Elektronenbeschuß
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESI	Elektrospray ionization
FAB	Fast Atom Bombardment
FAD <sup>+</sup>	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FMN <sup>+</sup>	Flavinmononucleotid
FZ	Farbzahl
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HPA	2-Hydroxyterephthalsäure
HPLC	High Performance Liquid chromatography
IC	Ionenchromatographie
IC	Ion chromatography
ICR	Ionencyclotronresonanz-Spektrometer
IPC	Ionpair chromatography
kHz	Kilohertz
LC	Liquid chromatography
LC/MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
m/z	Verhältnis Masse/Ladung
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MCP	Microchannelplates
mHz	Megahertz
mM	Konzentrationsangabe Millimolar $10^{-3}\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
NAD <sup>+</sup>	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid
NDIR	Nicht-dispersiven Infrarotdetektor
nM	Konzentrationsangabe Millimolar $10^{-9}\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$

nmol	Nanomol
OH Rate	Hydroxylradikalbildungsrate
P <sub>ac</sub>	Leistungseintrag in Watt
P <sub>EL</sub>	Leistungsaufnahme
PFAS	Perfluorierten Alkylsulfonate
PFCA	Perfluorierten Carbonsäuren
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansäure
PFT	Perfluorierte Tenside
P <sub>G</sub>	Grundlast
Q	Quadrupolfilter
q	Quistor
RP	Reversed-Phase
RPC	Reversed phase chromatography
s.	siehe
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
S <sub>N</sub>	Nukleophile Substitution
Tab.	Tabelle
TBAAc	Tetrabutylammoniumacetat
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TOF	Flugzeitspektrometer „Time of flight“
TPA	Terephthalsäure
UAC	Upflow anaerobic contact
UAF	Upflow anaerobic filter
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket reactor
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
z.T.	zum Teil
μM	Konzentrationsangabe Mikromolar 10 <sup>-6</sup> Mol*L <sup>-1</sup>
μmol	Mikromol

## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie- abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Griesbeck betreut worden.

14.06.2013

A handwritten signature in black ink, reading "Jochen Ohrem". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping underline that extends to the left.

**Datum**

**Unterschrift**

# Jochen Ohrem



## Persönliche Informationen

16/02/1981 | Geboren in Frechen (Germany)

## Studium

09/2009 – 01/2013 | Kooperative Promotion in Chemie an der Universität zu Köln und der Fachhochschule Köln

03/2007 – 06/2009 | Masterstudium Anlagen- und Verfahrenstechnik an der Fachhochschule Köln

10/2001 – 11/2006 | Diplomstudium Bioingenieurwesen an der Fachhochschule Aachen (Abteilung Jülich)

## Kontakt

jochenohrem@arcor.de