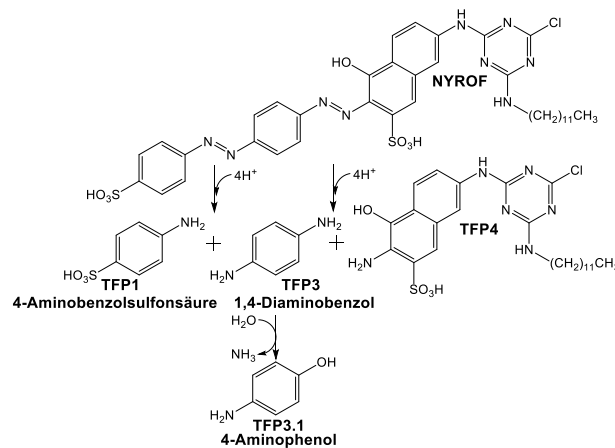


## Kurzzusammenfassung

Die Strukturidentifizierung von anaeroben und aeroben Transformationsprodukten der behandelten Azofarbstoffe C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Orange 107 und NYROF konnte mittels Kopplung von UPLC-ICP-QQQ-MS/ESI-Q-TOF-MS für postulierte, sulfonierte Verbindungen in Realmatrix erfolgen. Über erzeugte Produktionspektren konnten diese Transformationsprodukte zusätzlich abgesichert werden. Mittels zyklischer Voltammetrie wurde ein Zusammenhang zwischen den biologisch erforderlichen Reduktionspotentialen zur Entfärbung sowie für die Abbauraten gezeigt.

Die Bestimmung der Phytotoxizität über Dosis-Wirkungs-Beziehungen erfolgte mittels miniaturisiertem *Lemna minor* Wachstumshemmtest mit automatisierter Auswertung. Die Online-Erfassung der Toxizität in Echtzeit in den jeweiligen Behandlungsstufen mittels Biolumineszenzhemmung von *Vibrio fischeri* korrelierte mit respiratorischen Untersuchungen, womit die Auswirkung auf nachfolgende biologische Behandlungsstufen bestimmt werden konnte. C.I. Reactive Orange 107 zeigte für die vier untersuchten Azofarbstoffe die schnellsten Abbauraten mit der größtmöglichen Entfärbungsrate. Dieser Farbstoff zeigte zudem die geringste Toxizität vor und nach den Behandlungen. Insgesamt konnte eine Hemmung der Entfärbungsleistung bei der gleichzeitigen anaeroben Behandlung von mehreren Azofarbstoffen festgestellt werden, woraus sich eine Teilstrombehandlung unter reduktiven Bedingungen von einzelnen Azofarbstoffen als Verfahrensempfehlung ableiten lässt.



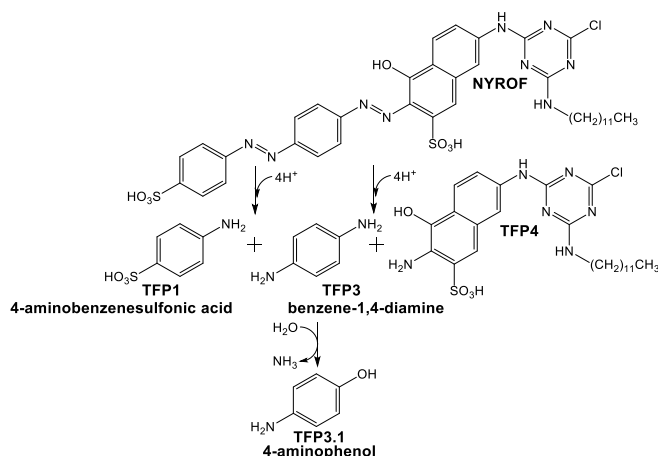
**Abb. 1:** Anaerobe Reduktion von NYROF mit Freisetzung von 4-Aminobenzolsulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 4-Aminophenol

Der Säurefarbstoff NYROF ließ sich biologisch am schlechtesten unter anaeroben und aeroben Bedingungen abbauen. Zudem wurde für diesen Azofarbstoff die höchste verbleibende Farbigkeit bestimmt. Bei keinem der untersuchten Azofarbstoffe konnten die vom Europäischen Parlament verbotenen aromatischen Amine identifiziert werden. Jedoch zeigte sich bei der anaeroben reduktiven Spaltung der Azogruppen von NYROF bei anschließender Hydrolyse, dass 4-Aminobenzolsulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol und 4-Aminophenol freigesetzt wurden, welche in der anaeroben Stufe akkumulierten (Abbildung 1). Diese Verbindungen besitzen aufgrund ihrer Bioverfügbarkeit und Bioakkumulationstendenz eine hohe Toxizität für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung und weisen karzinogene bzw. genotoxische Eigenschaften auf.

## Abstract

The chemical structures of anaerobic and aerobic transformation products from treated azo dyes C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Orange 107 and NYROF were examined using UPLC-ICP-QQQ-MS/ESI-Q-TOF-MS coupling for postulated, sulfonated compounds in matrix. Identified transformation products were also confirmed employing product ion spectra analysis. A correlation of the biological required reduction potential for decolorization and degradation kinetics was demonstrated utilizing cyclic voltammetry.

The evaluation of phytotoxicity by dose-response relationships was studied using miniaturized *Lemna minor* growth inhibition tests with automated analysis. The on-line toxicity monitoring measuring the inhibition of bioluminescence from *Vibrio fischeri* in the treatment stages correlated with respiration tests conducted to evaluate the impact for subsequent biological treatment steps. Amongst the four studied dyes, C.I. Reactive Orange 107 showed the most rapid degradation and decolorization rates. Furthermore this dye revealed the lowest toxicity before and after its treatments. Generally, an inhibition of decolorization during the combined treatment of multiple azo dyes was observed leading to a recommendation of single anaerobic azo dyes treatments.



**Fig. 1:** Anaerobic reduction of NYROF with release of 4-aminobenzenesulfonic acid, benzene-1,4-diamine, 4-aminophenol

The lowest degradation rates were observed for the acid dye NYROF under anaerobic and aerobic conditions. In addition, this dye also showed the most remaining color after the treatments. Aromatic amines, which have been banned by the European Parliament, were not detected during the transformations of the examined dyes. However, during the anaerobic, reductive cleavage of the azo groups of NYROF with a subsequent hydrolysis, 4-aminobenzenesulfonic acid, benzene-1,4-diamine and 4-aminophenol were released and accumulated in the anaerobic treatment step (figure 1). Due to their bioavailability and bioaccumulation tendency, these compounds indicated high sustainable toxicity for aquatic organisms and showed carcinogenic and genotoxic properties.