

Bestimmung und Beurteilung der mikrobiellen Abbaubarkeit von organischen Einzelstoffen bei umweltrelevanten Konzen- trationen in Gewässern

IAWR/VCI-Forschungsvorhaben

**Bestimmung und Beurteilung der
mikrobiellen Abbaubarkeit von
organischen Einzelstoffen bei
umweltrelevanten Konzentrationen
in Gewässern**

Abschlußbericht

2003

Klaus Lindner

Arbeitsgemeinschaft
Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW)
Postfach 10 15 43
50455 Köln

Thomas P. Knepper
Jutta Müller

ESWE-Institut für Wasserforschung und
Wassertechnologie GmbH
Kurfürstenstrasse 6
65203 Wiesbaden

Friedhelm Karrenbrock
Ocke Rörden
Hans Juchem

GEW RheinEnergie AG
Parkgürtel 24
50823 Köln

Heinz-Jürgen Brauch
Frank Sacher

DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2	ORGANISATION DES FORSCHUNGSVORHABENS.....	4
3	LITERATURRECHERCHE	5
3.1	Durchführung	5
3.2	Ergebnisse	5
4	SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ADAPTATION VON MIKROORGANISMEN BEI NIEDRIGEN KONZENTRATIONEN.....	9
4.1	Experimentelles.....	9
4.2	Einfluss des Entnahmezeitpunkts des Rheinwassers auf den Abbau relevanter Verbindungen	12
4.3	Abbau in verschiedenen Wässern.....	14
4.4	Untersuchung des Einflusses einer Vordotierung auf den Abbau von IPU	16
4.5	Dotierung von Gemischen.....	19
4.6	Nährstoff- und Nährsalzgehalt.....	22
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	29
5	BESTIMMUNG VON SCHWELLENWERTEN FÜR DIE MIKROBIELLE ABBAUBARKEIT BEI NANOMOLAREN KONZENTRATIONEN.....	9
5.1	NTA.....	31
5.2	EDTA	32
5.3	Isoproturon	32
5.4	THNA	35
5.5	TPPO und DPPO	35

5.6	HPS.....	36
5.7	Diuron	38
5.8	Bisphenol A.....	39
5.9	Diclofenac	40
5.10	BIOL-Isomere.....	40
5.11	Zusammenfassung und Beurteilung der Resultate	41
6	UNTERSUCHUNGEN MIT WÄSSERN AUS DEM LÄNGS- UND QUERPROFIL DES RHEINS.....	31
6.1	Versuche mit verschiedenen Wässern aus dem Längsprofil des Rheins.....	43
6.2	Versuche mit verschiedenen Wässern aus dem Querprofil des Rheins.....	55
7	UNTERSUCHUNGEN MIT MISCHUNGEN VERSCHIEDENER WÄSSER... 58	
8	UNTERSUCHUNGEN ZUR HEMMUNG DES MIKROBIELLEN ABBAUS IM TESTFILTER DURCH AUSGEWÄHLTE ARZNEIMITTEL- WIRKSTOFFE	64
9	UNTERSUCHUNGEN ZUM PRIMÄR- UND GESAMTABBAU VON ISOPROTURON	69
10	UNTERSUCHUNGEN ZUM TPPO-ABBAU	76
10.1	Identifizierung des DPPO	76
10.2	Bildung und Abbau von DPPO	77
11	NEUE UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE ZU DEN STYROL/ACRYL NITRIL-OLIGOMEREN.....	81
12	UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON CHLORACETO- PHENONEN.....	85
13	AUFTRETEN AUSGEWÄHLTER EINZELSTOFFE IM RHEIN	90

13.1	Organische Komplexbildner	90
13.2	Triphenylphosphinoxid (TPPO)	91
13.3	Sarkosin-N-(phenylsulphonyl) (SPS).....	92
13.4	Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP)	93
13.5	Isoproturon	94
14	DISKUSSION UND BEURTEILUNG DER ERGEBNISSE	96
15	ZUSAMMENFASSUNG	99
16	ANHANG	102
16.1	Literatur	102
16.2	Liste der untersuchten Einzelverbindungen	106
16.3	Abkürzungsverzeichnis	107
16.4	Verzeichnis der Bilder	108
16.5	Verzeichnis der Tabellen.....	114

Vorwort

BITTE HIER DIE VORLAGE EINFÜGEN !!!

1 Einführung und Zielsetzung

Die beiden in den Jahren 1993 bis 1995 bzw. 1997 bis 1999 durchgeführten Forschungsvorhaben „*Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein*“ (1. ARW/VCI-Forschungsvorhaben) sowie „*Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen aus Sicht der Wasserversorgung*“ (2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben), die zu gleichen Teilen von der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW) und dem Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI) gefördert wurden, haben wesentliche Ergebnisse für die Beurteilung von organischen Einzelstoffen aus Sicht der Wasserversorgung gebracht [1, 2]. Im Rahmen des 2. ARW/VCI-Forschungsvorhabens wurden neben der Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen an Aktivkohle Untersuchungen über den mikrobiellen Abbau von organischen Einzelstoffen bei niedrigen Konzentrationen durchgeführt.

Bei der Untersuchung der mikrobiellen Abbaubarkeit mit Hilfe eines neuentwickelten Testfilters wurde festgestellt, dass in verschiedenen Laboratorien vergleichbare Ergebnisse erhalten werden und dass unerwünschte Nebeneffekte wie Adsorptionsercheinungen oder das „Ausbluten“ von Filtern bei der gewählten Versuchsanordnung vernachlässigt werden können. Beim mehrmaligen Dotieren einer Verbindung wie beispielsweise Isoproturon wurde allerdings ein beschleunigter Abbau mit jeder weiteren Dotierung festgestellt. Untersuchungen mit Rheinwasser aus unterschiedlichen Entnahmestellen (Karlsruhe, Wiesbaden und Köln) zeigten darüber hinaus, dass auch die Adaptation der Mikroorganismen im Gewässer einen großen Einfluß auf den Abbau im Testfilter hat. So konnte mit dotiertem Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln stets ein Primärabbau für Isoproturon festgestellt werden, während mit Rheinwasser aus Karlsruhe in der Regel kein Abbau festzustellen war.

Die im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben entwickelte Methode ermöglichte erstmals die Untersuchung des mikrobiellen Abbaus bei niedrigen Konzentrationen und unter umweltnahen Bedingungen und ist zum Studium der Abbauvorgänge in den Gewässern und bei der Uferpassage gut geeignet. Es ergaben sich aber auch neue Fragestellungen und Zielsetzungen, die in dem neuen 3. Forschungsvorhaben bearbeitet wurden:

- ***Systematische Untersuchungen zur Adaptation von Mikroorganismen bei niedrigen Konzentrationen:***

Die Adaptation von Mikroorganismen bei niedrigen Konzentrationen sollte mit Hilfe des im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben entwickelten Testfilterkonzepts systematisch untersucht werden. Dabei galt es, die Einflüsse von Entnahmestelle des Wassers, Zeitpunkt der Entnahme, Nährstoffgehalt und Konzentrationen weiterer organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Adaptation festzustellen. Die Versuche sollten mit verschiedenen Einzelstoffen durchgeführt werden, die sich in ihrer mikrobiellen Abbaubarkeit unterscheiden. Die Auswahl orientierte sich an den Ergebnissen der bisherigen ARW/VCI-Forschungsvorhaben, umfasste aber auch Einzelstoffe wie Bisphenol A oder Triphenylphosphinoxid (TPPO). Die Versuche sollten weiterhin mit niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden, um eine möglichst realitätsnahe Beurteilung des mikrobiellen Abbaus zu erhalten. Gleichzeitig wurden Rohwässer verschiedener Rheinwasserwerke in die Untersuchungen einbezogen, um die spezifischen Bedingungen einzelner Wasserversorgungsunternehmen berücksichtigen zu können.

- ***Bestimmung von Schwellenwerten für die mikrobielle Abbaubarkeit bei niedrigen Konzentrationen:***

Bislang wurden Adaptationsprozesse im Testfilter bei Konzentrationen von wenigen µg/l nachgewiesen. Die Ergebnisse, die mit Wässern von verschiedenen Entnahmestellen am Rhein erhalten wurden, legten den Schluß nahe, dass möglicherweise bereits wesentlich geringere Konzentrationen einer Einzelsubstanz ausreichen, um eine Adaptation von Mikroorganismen und einen nachfolgenden mikrobiellen Abbau zu bewirken. Es war deshalb ein weiteres Ziel dieses Forschungsvorhabens, für einige ausgewählte Einzelstoffe diejenige Konzentration zu ermitteln, ab der keine Adaptation und kein mikrobieller Abbau im betrachteten Untersuchungszeitraum mehr stattfindet.

Darüber hinaus sollten Untersuchungen durchgeführt werden, in denen geprüft wird, ob auch bei hohen Einzelstoffkonzentrationen Effekte auftreten, die den mikrobiellen Abbau beeinträchtigen. Bei Testfilteruntersuchungen mit dem Korrosionsschutzmittel HPS war bei hohen Konzentrationen ein verlangsamter Abbau beobachtet worden, der auf eine hemmende Wirkung eines gebildeten Metaboliten hingedeutet hatte. Aus diesem Grund sollten ebenfalls Untersuchungen zu möglichen oberen Schwellenwerten durchgeführt werden.

- ***Untersuchungen zur Beeinflussung der mikrobiellen Abbaubarkeit bei niedrigen Konzentrationen***

Mit Hilfe des Testfilters sollten Laborexperimente zur Beeinflussung und Steuerung des Abbaus organischer Einzelstoffe durchgeführt werden. Hierbei sollte insbesondere untersucht werden, wie die Abbaubarkeit von trinkwasserrelevanten Verbindungen verbessert werden kann (z.B. durch Zugabe von Nährsalzen).

- ***Weitergehende Untersuchungen***

Es wurden auch im Rahmen des neuen Vorhabens gezielte analytische Untersuchungen durchgeführt. Schwerpunkte waren dabei die begleitende Analytik zu den Testfilteruntersuchungen, Messungen an den Abläufen der Industriekläranlagen sowie Untersuchungen zu Vorkommen und Bildung von Metaboliten des mikrobiellen Abbaus gewesen.

2 Organisation des Forschungsvorhabens

Die Laufzeit des Projektes betrug 2,5 Jahre (01.01.2001 bis 30.06.2003). Das Vorhaben wurde zu gleichen Teilen von der IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet) und dem VCI bezuschußt. Darüber hinaus wurden von den beteiligten Laboratorien Eigenleistungen erbracht.

Die Projektleitung wurde von der ARW übernommen. Mit der Durchführung des Projekts waren drei Laboratorien betraut:

- das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe,
- das ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH in Wiesbaden und
- die GEW RheinEnergie AG in Köln.

Die beteiligten Industrieunternehmen waren:

- die BASF AG in Ludwigshafen,
- die Bayer AG in Leverkusen und
- die Infracore GmbH & Co. Höchst KG in Frankfurt/Main.

Zur Abstimmung und wissenschaftlichen Begleitung des Forschungsvorhabens wurde eine Projektgruppe gebildet. Ihr gehörten je ein Vertreter der drei mit der Durchführung des Vorhabens beauftragten Laboratorien, der drei beteiligten Industrieunternehmen sowie der ARW, der IAWR und des VCI an. Die Projektgruppe tagte

- am 18.12.2000 bei der GEW RheinEnergie AG in Köln,
- am 19.06.2001 beim VCI in Frankfurt,
- am 16.01.2002 beim TZW in Karlsruhe,
- am 03.06.2002 bei der Infracore GmbH & Co. Höchst KG in Frankfurt-Höchst,
- am 28.01.2003 beim ESWE-Institut in Wiesbaden und
- am 17.06.2003 bei der BASF AG in Ludwigshafen.

3 Literaturrecherche

3.1 Durchführung

Um den aktuellen Stand der Kenntnisse über Adaptationsvorgänge bei Mikroorganismen – speziell im Hinblick auf den Abbau von organischen Mikroverunreinigungen in der Wasserphase – bei umweltrelevanten Konzentrationen zu dokumentieren, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Zusätzlich sollten aus der Literatur weitere Informationen über einen möglichen Schwellenwert (threshold value) beim mikrobiellen Abbau erhalten werden. Für die Literaturrecherche über gängige Datenbanken, wie z.B. Current Contents, oder Internet-Suchmaschinen wurden die folgenden Suchbegriffe – einzeln und in verschiedenen Kombinationen – ausgewählt:

- Microorganisms
- Degradation (aerobic; anaerobic; abiotic; anoxic)
- Environment (aquatic; soil)
- Metabolism
- Low concentrations
- Adaptation
- Bioremediation
- Organic pollutants (persistent; recalcitrant; polar; water-soluble)
- Analysis
- Isoproturon (IPU)
- Linear alkylbenzenesulfonates (LAS)
- Pesticides
- Halogenated compounds

3.2 Ergebnisse

Zur Beschreibung von Adaptationsprozessen von Mikroorganismen beim Abbau von organischen Schadstoffen in der Umwelt wurde eine Reihe von Publikationen gefunden. Einige Autoren haben sich mit dem Thema bereits intensiv befaßt. Allerdings wurden die Phänomene hauptsächlich im Boden und dort in Konzentrationen im mg/kg-Bereich beschrieben. Zum Abbau bei umweltrelevanten Konzentrationen un-

terhalb von 10 µg/l in der Wasserphase konnten keine Informationen gefunden werden. Recherchiert werden konnten nur Literaturstellen, in denen über Konzentrationen im mittleren mg/l-Bereich berichtet wurde. Einige wenige Arbeitsgruppen beschäftigten sich auch mit dem Auftreten von Adaptationsprozessen in Kläranlagen. Über das Auftreten von Adaptationsvorgängen bei niedrigen Konzentrationen und in Oberflächengewässern gab es in der Literatur keine Hinweise.

Im Boden wurden speziell beim Abbau von Isoproturon (IPU) ähnliche Beobachtungen zur Adaptation beschrieben, wie sie im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben für den Rhein erhalten wurden [2]. Systematische Untersuchungen zur Ermittlung der Faktoren, welche eine Adaptation bewirken, wie z. B. der Konzentrationsbereich des Schadstoffs sowie die Expositionsdauer, fehlen allerdings.

Bereits 1987 wurde vermutet, dass Abbauprozesse von organischen Mikroverunreinigungen, wie z.B. 1,2-Dibromethan, im Grundwasserleiter schneller vorangehen, wenn bereits zuvor eine Belastung vorgelegen hatte [3]. Bei der Suche nach Literatur zum Thema des mikrobiellen Abbaus organischer Schadstoffe bei niedrigen Konzentrationen wurden lediglich einige Studien zum Abbau von z.B. halogenierten Anilinen oder Phenolen im Konzentrationsbereich unterhalb von 100 µg/l gefunden [4-6]. Alle weiteren Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau wurden im mg/l-Bereich durchgeführt [7,8].

Der Bioabbau von 0,01 µg C/ml 2,4-Dichlorphenol unter Zugabe von Glukose ließ vermuten, dass unter den gewählten niedrigen Konzentrationen ein mikrobieller Abbau nur unter gleichzeitiger Zugabe von Co-Substraten erfolgt [5].

In vielen Fällen, in denen Belebtschlamm für Abbauprozesse verwendet wurde, konnten die Autoren speziell bei Untersuchungen im niedrigen Konzentrationsbereich nicht mehr zwischen Abbau und Adsorption unterscheiden [4].

Adaptationsprozesse während des Bioabbaus wurden in vielen Fällen beobachtet [9-13] und treten typischerweise dann auf, wenn sie einen physiologischen Vorteil für das Wachstum der Mikroorganismen haben.

Aufgrund der im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben beschriebenen Adaptationsprozesse für IPU wurde in einer Recherche gezielt nach Literatur zu Adaptationsprozessen beim Abbau von Phenylharnstoffen im Boden gesucht. In Laborversuchen zum Abbau von IPU im Boden wurde ein wesentlich schnellerer Abbau mit solchen Böden erzielt, welche zuvor regelmäßig mit IPU behandelt worden waren [14,15]. Besien et al. führten Transport- und Abbauprozesse von IPU bei etwa 1,5 mg/l in Bodensäulen

mit sterilem und nicht-sterilem Grundwasser durch [16]. Dabei wurde IPU in den Säulen mit nicht-sterilem Grundwasser wesentlich schneller abgebaut, was die Autoren darauf zurückführten, dass die im Grundwasser vorhandenen Mikroorganismen diesen Abbau beschleunigten. Aufgrund der Tatsache, dass IPU in England im Grundwasser in Konzentrationen bis 0,3 µg/l gefunden wurde, untersuchten Johnson et al. den Abbau und das Verhalten von IPU unter aeroben Bedingungen im Boden und Grundwasser [17]. Weiterhin wurde das Abbaupotential von 100 µg/l IPU unter Laborbedingungen in einem sog. Mikrokosmos untersucht, wobei von den Autoren angezweifelt wurde, dass bei der hohen Konzentration die Prozesse widerspiegelt werden, welche auch tatsächlich in der Umwelt stattfinden. Es wurde keine signifikante Mineralisierung des aromatischen Rings beobachtet und nur ein Primärabbau der Seitenkette vermutet.

In einer weiteren Studie von Johnson et al. wurde der aerobe Abbau von IPU, Atrazin und Mecoprop bei einer Konzentration von jeweils 100 µg/l in einem Mikrokosmos untersucht [18]. Während IPU abgebaut wurde, konnte für die beiden anderen untersuchten Herbizide kein Abbau innerhalb von 200 Tagen festgestellt werden. Beim IPU-Abbau wurden erhebliche Unterschiede abhängig vom verwendeten Grundwasser aus verschiedenen, nicht weit entfernt voneinander liegenden (10 - 300 m) Bohrlöchern erzielt. Die Abbauraten bei einer Konzentration von 100 µg/l variierten zwischen 83 und 425 ng/Tag und in manchen Proben wurde überhaupt kein Abbau beobachtet. Als Hauptmetabolit wurde Monodesmethyl-IPU detektiert. Bei einer IPU-Konzentration von 0,9 µg/l konnte auch nach 300 Tagen noch kein Abbau beobachtet werden. Somit wurde von den Autoren ein Co-Metabolismus ausgeschlossen, da dieser konzentrationsunabhängig ist.

Der Abbau von Diuron im Boden unter aeroben Bedingungen wird beschrieben als schrittweise Demethylierung der Harnstoffgruppe mit anschließender Hydrolyse zum 3,4-Dichloranilin. Cullington und Walker berichten in einem Artikel über die zufällige Entdeckung des ungewöhnlich raschen Abbaus von Diuron in einer Bodenprobe [19]. Die Autoren beschreiben erstmals den zunehmend schnelleren Abbau von Diuron nach mehrmaligem Dotieren von Diuron zum Boden, also einen Adaptationsprozess. Die für den Abbau von Diuron verantwortlichen Mikroorganismen haben nur eine sehr geringe Aktivität für IPU.

In einer weiteren Feldstudie dieser Arbeitsgruppe wurde ein örtlich sehr unterschiedlicher Abbau von IPU im Boden beobachtet [20]. Böden, welche sich durch einen schnellen Abbau auszeichneten, hatten gemeinsam, dass sie eine größere Biomasse sowie eine höhere Biodiversität aufwiesen.

Neueste Untersuchungen zeigen, dass der schnelle IPU-Abbau im Boden mit der Proliferation von IPU-abbauenden Mikroorganismen einhergeht [21]. Die Mikroorganismen wurden als Stamm F35 bezeichnet, welcher den *Spingomonaden* zugeordnet werden kann. Ein langsamer IPU-Abbau wurde entweder einer langsameren Proliferation dieses Stammes oder einem Co-Metabolismus zugeschrieben.

4 Systematische Untersuchungen zur Adaptation von Mikroorganismen bei niedrigen Konzentrationen

4.1 Experimentelles

Im Rahmen des 2. ARW/VCI-Forschungsvorhabens war ein standardisierter Testfilter zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen entwickelt worden [2]. Diese Testfilter wurden in den drei beteiligten Labors aufgebaut und jeweils Einzel- bzw. Vergleichsuntersuchungen durchgeführt.

- **Aufbau des Testfilters**

Der Aufbau der Testfilter ist in Bild 4.1 dargestellt.

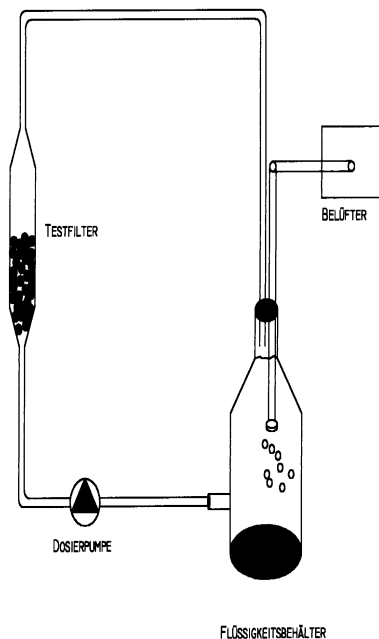


Bild 4.1: Aufbau der Testfilter

Als Vorratsbehälter dient eine 10 l-Steilbrustflasche mit Schliff, die mit einem Bodenauslauf versehen ist. Der Schliffaufsatz enthält vier Durchführungen für Luftzufuhr, Rücklauf des Versuchswassers, Einsatz von Messsonden und Entlüftung. Das Wasser wird mit Hilfe einer regelbaren Membranpumpe (CFG Prominent, Heidelberg) von unten nach oben im Kreislauf durch die Filtersäule gepumpt, die ein Leervolumen von ca. 465 ml aufweist. Das Filterbett wird von einem Lochboden aus Glas getragen. Als Material für alle Schlauchverbindungen und Hähne wurde PTFE eingesetzt. Die Belüftung erfolgt mit gereinigter Luft. Die Schütthöhe der Filtermaterialien beträgt 18 cm. Das Filterbett wurde mit einem Volumenstrom von ca. 17 ml/min durchströmt.

Alle Testfilter wurden bei Raumtemperatur betrieben. Die Probenahmen erfolgten an einem Dreiwegehahn. Als Filtermaterial wurde ein SIRAN-Carrier (Nr. 023/02/300, Schott Engineering GmbH, Mainz) eingesetzt. Dieser besteht aus offenporigem Sinter-Glas mit einer definierten Porengrößenverteilung. Das Material wird speziell zur Immobilisierung von Mikroorganismen für biotechnologische Anwendungen eingesetzt. Die verwendeten SIRAN-Carrier haben einen Durchmesser von 2 bis 3 mm und eine Oberfläche von 80 m²/l bzw. 0,2 m²/g. Das Material weist ein hohes Porenvolumen von 55 bis 60% auf, wobei der Porendurchmesser 60 bis 300 µm beträgt. Die Schüttdichte liegt bei 450 g/l. Die SIRAN-Carrier sind chemisch beständig, leicht zu reinigen und mit Heißdampf sterilisierbar.

- **Reinigung der Testfilter**

Um eine Adaptation der Mikroorganismen nach Mehrfachdotierung auszuschließen und damit reproduzierbarere Ergebnisse zu erhalten, wurden die Testfilter nach jedem Versuch mit 5%iger Salzsäure, Trinkwasser und destilliertem Wasser gespült. Teilweise wurde auch eine 5%ige Wasserstoffperoxidlösung über Nacht durch das gesamte System gepumpt und anschließend ebenfalls mehrfach und gründlich mit Trinkwasser und destilliertem Wasser gespült. Die SIRAN-Carrier wurden analog behandelt und zusätzlich bei 110 °C über Nacht ausgeheizt.

- **Entnahmestellen**

Für die Testfilterversuche wurden unfiltrierte Wasserproben von den folgenden Probenahmestellen eingesetzt:

- Bodenseewasser aus der Entnahmestelle Konstanz-Universität, Limnologisches Institut
- Rheinwasser aus Stein am Rhein (Rhein-km 18)
- Rheinwasser unterhalb Basel (Rhein-km 185)
- Rheinwasser aus Karlsruhe (Rhein-km 359)
- Rheinwasser aus Worms (Rhein-km 443; linksrheinisches Ufer, linksrheinisches Ufer + 100 m, rechtsrheinisches Ufer + 100 m, rechtsrheinisches Ufer; zur Lage der Probenahmestellen siehe auch Bild 6.17)
- Rheinwasser unterhalb Wiesbaden (Rhein-km 507)
- Rheinwasser aus Köln (Rhein-km 686)
- Rheinwasser aus Bimmen (Rhein-km 865)

- Wasser aus dem Ijsselmeer bei Andijk
- Wasser aus einem kleinen unbelasteten Bach in einem Naturschutzgebiet im Taunus bei Wiesbaden (Rabengrund). Eine industrielle oder landwirtschaftliche Belastung ist nicht vorhanden.
- Uferfiltrat aus dem Gewinnungsgebiet Weisser Bogen, Köln

- **Durchführung der Abbauversuche**

In die gereinigten und befüllten Testfilter wurden die zu untersuchenden Einzelsubstanzen dotiert. Die Konzentrationen lagen in der Regel bei 10 µg/l. Dieses nanomolare Konzentrationsniveau erlaubt eine ausreichend sichere analytische Verfolgung der Abbauvorgänge und liegt nahe an den Konzentrationen, die für einige organische Einzelstoffe im Rhein gefunden werden. Die Abbauversuche wurden jeweils über einen Zeitraum von 21 und teilweise bis zu 126 Tagen verfolgt. Die den Testfiltern in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben (Probenvolumen i.d.R. 200 ml) wurden mit 2 ml einer 37%igen wäßrigen Fomaldehydlösung oder mit ca. 100 mg/l Natriumazid stabilisiert und bis zur Probenvorbereitung bei 5 °C gelagert. Die Dotierlösungen wurden aus Reinsubstanzen, im Falle von HPS und THNA aus im Rahmen des Forschungsvorhabens isolierten oder eigens synthetisierten Substanzen in Trink- oder Grundwasser ohne Zugabe von Lösungsvermittlern angesetzt.

- **Analytik**

Die Analytik der untersuchten Einzelverbindungen ist im Abschlußbericht zum 1. ARW/VCI-Forschungsvorhaben [1] und in [22] beschrieben.

Die Analytik der Herbizide Isoproturon, Diuron, etc. erfolgte bei den vom ESWE-Institut durchgeführten Versuchen nach Derivatisierung mit Methyljodid/Natriumhydrid mittels GC/MS [23], bei TZW und GEW mittels HPLC/DAD [24]. Nach diesem Verfahren wurden auch TPPO und DPPO bestimmt. Für die Quantifizierung von IPU lag die Bestimmungsgrenze im ESWE-Institut bei 0,03 µg/l und die Nachweisgrenze bei 0,005 µg/l. Bei GEW und TZW lag die Bestimmungsgrenze bei 0,05 µg/l, und die Nachweisgrenze bei 0,02 µg/l.

Die Analytik von Diclofenac und Carbamazepin erfolgte mittels GC/MS nach Festphasenanreicherung an RP-C18-Material und anschließender Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid [25].

4.2 Einfluss des Entnahmezeitpunkts des Rheinwassers auf den Abbau relevanter Verbindungen

Der Entnahmezeitpunkt des Rheinwassers kann einen Einfluss auf den Abbau organischer Verbindungen haben, wie am Beispiel von IPU deutlich wird. IPU ist ein Herbizid, das vor allem im Weizenanbau eingesetzt wird. Die Hauptanwendungszeiten liegen im Frühjahr und Herbst. In diesen Zeiträumen werden erhöhte Konzentrationen im Rhein und einigen Nebenflüssen festgestellt (siehe Bilder 13.9 und 13.10). Der unterschiedliche Eintrag resultiert aus diffusen und Punktquellen (u.a. Abspülungen von Feldern und Eintrag über Kläranlagen durch Reinigung der Spritzgeräte) [26].

Bei der mehrmaligen Dotierung von IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden auf gereinigte Testfilter konnten, abhängig von der IPU-Anwendung in der Landwirtschaft, verschiedene Abbauzeiten ermittelt werden (siehe Bild 4.2).

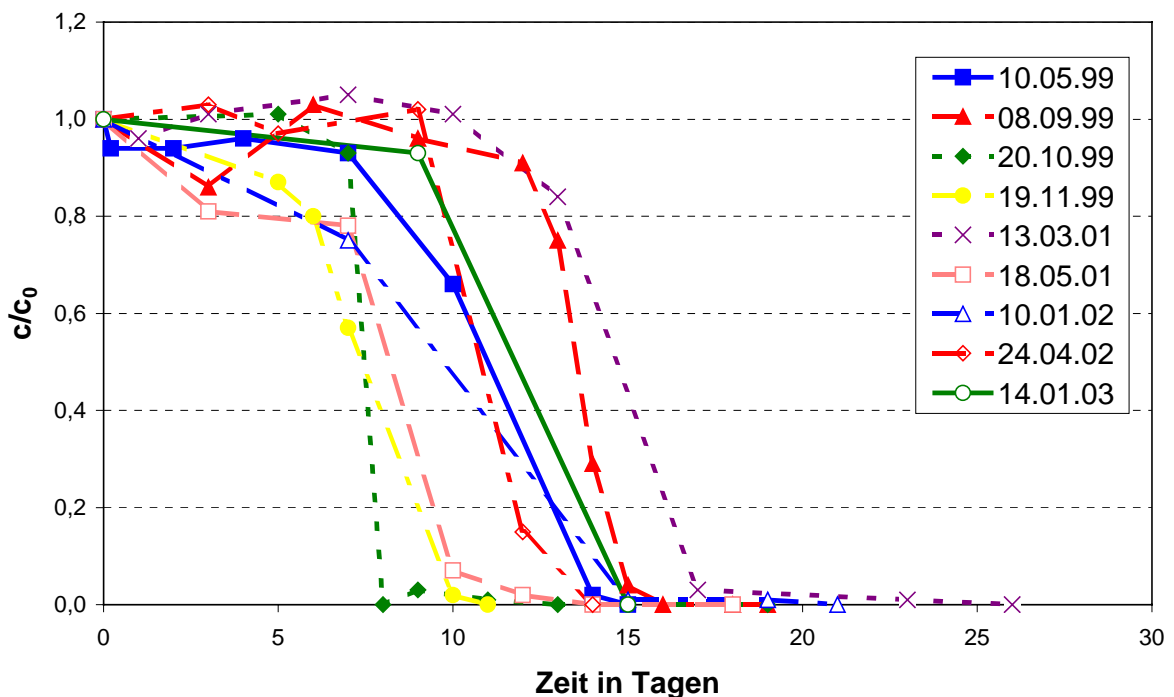


Bild 4.2: Abbau von IPU zu verschiedenen Zeiten in Rheinwasser aus Wiesbaden

Die zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Abbauversuche ergaben einen 50%igen Primärabbau von IPU während der Hauptanwendungszeit, also im Oktober und November von $7,5 \pm 0,5$ Tagen und im März und Beginn September, also ca. 4 Monate nach den Anwendungszeiten von $14 \pm 0,5$ Tagen. In den weiteren fünf durchgeführten Abbauversuchen im Januar, April und Mai erfolgte der 50%ige Primärabbau nach 10 ± 1 Tagen. Der Unterschied zwischen der Abbaurate während der Hauptanwen-

dungszeit und dem Zeitraum von ca. 4 Monaten nach Beendigung der IPU-Anwendung beträgt somit fast 100% (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Abbau von IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden

Datum der Dotierung	Zeit bis zu einem 50%igen Primärabbau in Tagen
10.05.99	11
08.09.99	13,5
20.10.99	8
19.11.99	7
13.03.01	14,5
18.05.01	8,5
10.01.02	9,5
24.04.02	10,5
14.01.03	11,5

Außer im September war IPU stets im Rhein bei Wiesbaden oberhalb der Nachweisgrenze von 5 ng/l nachweisbar. Auch in allen weiterhin durchgeführten Versuchen war der Primärabbau von IPU im Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln stets zu beobachten. Vergleicht man die Zeiten bis zu einem 50%igen Primärabbau, dann erscheint ein Abbau schneller nach Zeiten erhöhter Belastung zu sein.

Im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben war bei IPU-Abbauversuchen mit Rheinwasser aus Karlsruhe im September und Oktober 1999 kein Abbau in einem Zeitraum von über 25 Tagen erfolgt. Im November 1999 erwies sich IPU dagegen auch mit Rheinwasser aus Karlsruhe als abbaubar [2]. Bei den erneuten Dotierungen von IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe fand im März und Juni 2001 kein IPU-Abbau statt, während hingegen im Mai, Oktober und November 2001 sowie im Januar und März 2002 IPU in 9 bis 12 Tagen zu 50% metabolisiert wurde und der Primärabbau in allen Fällen nach 14 Tagen abgeschlossen war. IPU konnte in keinem der Rheinwässer bei einer Nachweisgrenze von 0,02 µg/l detektiert werden. Alle Daten zum IPU-Abbau in Rheinwasser aus Karlsruhe sind in Bild 4.3 zusammengestellt.

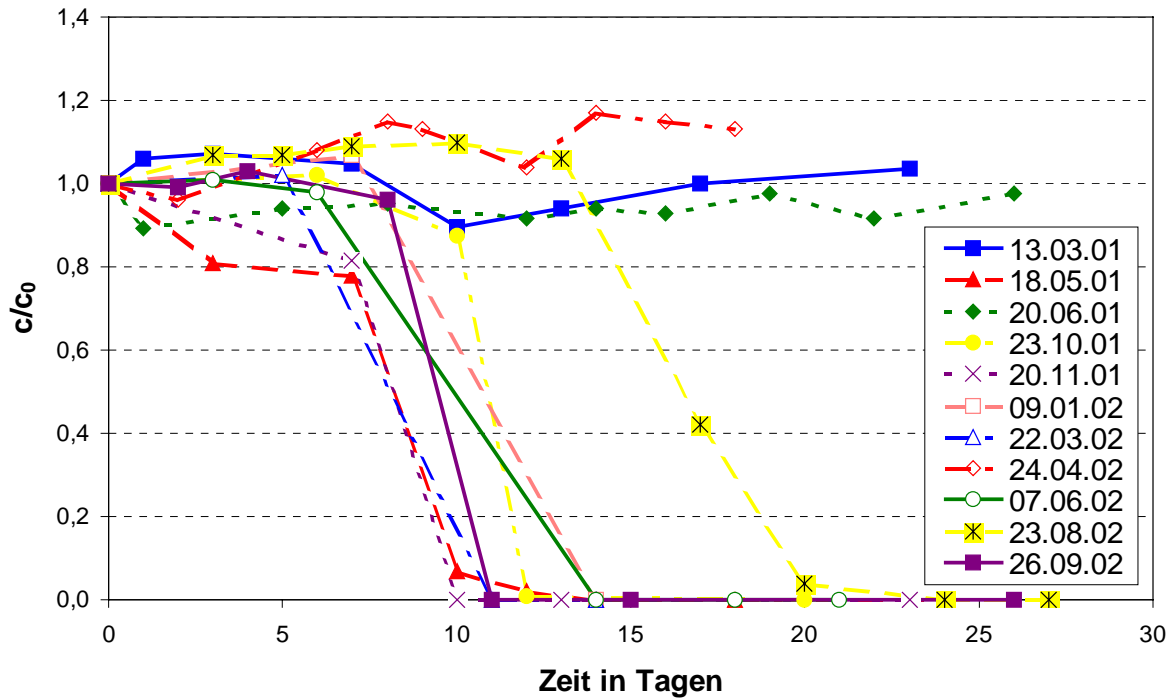


Bild 4.3: Abbau von IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe

4.3 Abbau in verschiedenen Wässern

Die Belastung von Fließgewässern mit organischen Mikroverunreinigungen nimmt in der Regel von der Quelle bis zur Mündung zu. Anthropogene Einträge können die physikalisch-chemische und bakteriologische Beschaffenheit des Wassers lokal stark beeinflussen. Entnahmestellen können daher aufgrund unterschiedlicher örtlicher Biozönosen verschieden sein. Somit kann die Entnahmestelle des Flusswassers einen Einfluss auf den mikrobiellen Abbau haben.

- **Dotierung von IPU in Bodenseewasser**

Wie bereits zuvor beschrieben, konnten bei der Dotierung von IPU auf nicht adaptierte Testfilter in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln Unterschiede im Abbauverhalten beobachtet werden. Im Juni 2001 wurden jeweils 10 µg/l IPU in Bodenseewasser aus Konstanz auf zwei gereinigte Testfilter dotiert. Ein 50%-IPU-Primärabbau fand nach 15 ± 3 Tagen, also signifikant langsamer als in Wiesbaden und Köln statt. Die breite Schwankungsbreite der Abbaukurven kann durch die Probenahme (nicht homogene Schöpfproben in Ufernähe) erklärt werden. IPU wurde bei einer Nachweisgrenze von 5 ng/l im Bodenseewasser nicht gefunden.

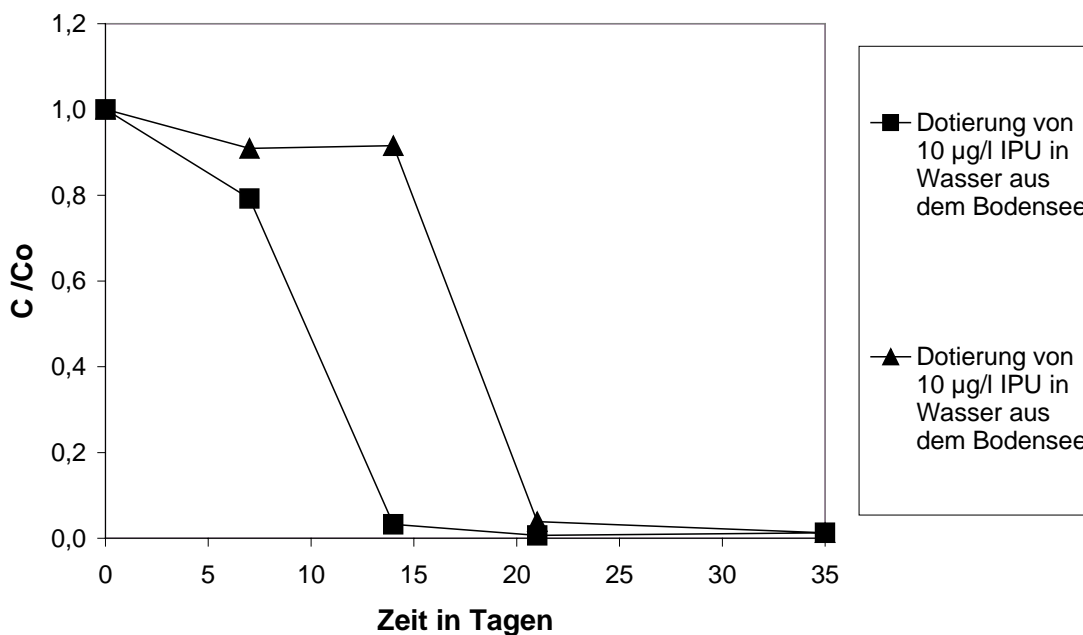


Bild 4.4: Primärabbau von 10 µg/l IPU in Bodenseewasser (Juni 2001)

- **Dotierung von IPU in Rheinwasser und Wasser aus einem unbelasteten Bach**

Analog zu den Versuchen zum IPU-Abbau in Bodenseewasser wurde in zwei zusätzlichen Versuchen der Abbau von 10 µg/l IPU in Wasser aus dem Rabengrund untersucht. Im Gegensatz zu den Abbauprobungen von IPU in Rheinwasser bei Wiesbaden und Köln und in Bodenseewasser konnte in dem anthropogen kaum beeinflussten Bach kein IPU-Abbau innerhalb von 21 Tagen festgestellt werden.

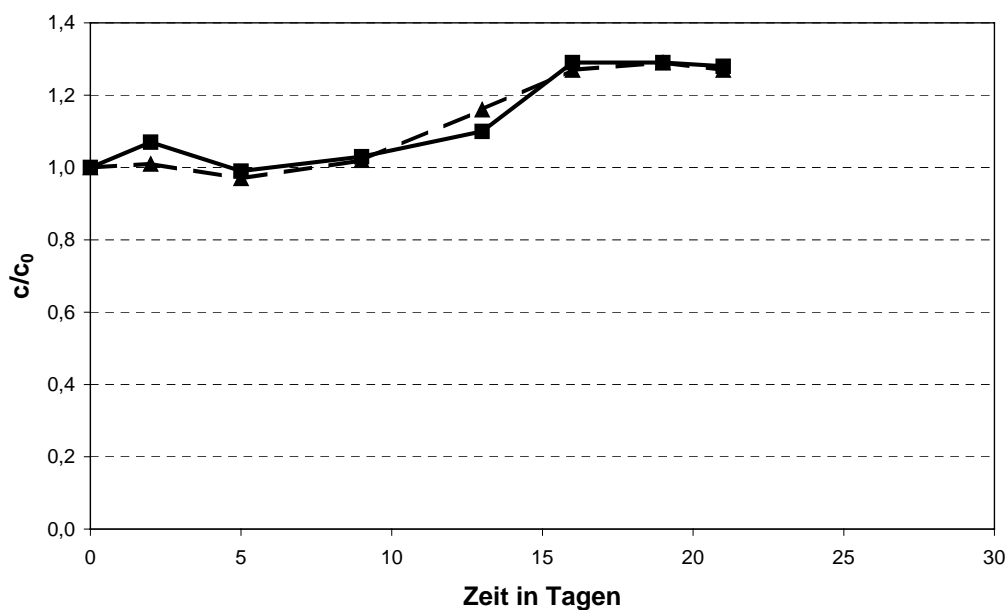


Bild 4.5: Dotierung von 10 µg/l IPU in Wasser aus dem Rabengrund (April 2001)

- **Dotierung von HPS in Rheinwasser und Wasser aus einem unbelasteten Bach**

Der Primärabbau von HPS im Wasser aus dem Rabengrund bei Wiesbaden und im Rhein sind zeitlich fast gleich, was auf die ubiquitär vorhandenen Mikroorganismen der β -Oxidation zurückzuführen ist und bereits für den Abbau von LAS gezeigt werden konnte [27]. Jedoch trat, im Unterschied zu den Abbauversuchen im Rheinwasser die BPS- und SPS-Bildung im Wasser aus dem Rabengrund verzögert auf; SPS wurde im Wasser aus dem Rabengrund auch nach mehr als 90 Tagen im Unterschied zu Rheinwasser nicht abgebaut (Bild 4.6) (siehe [1]).

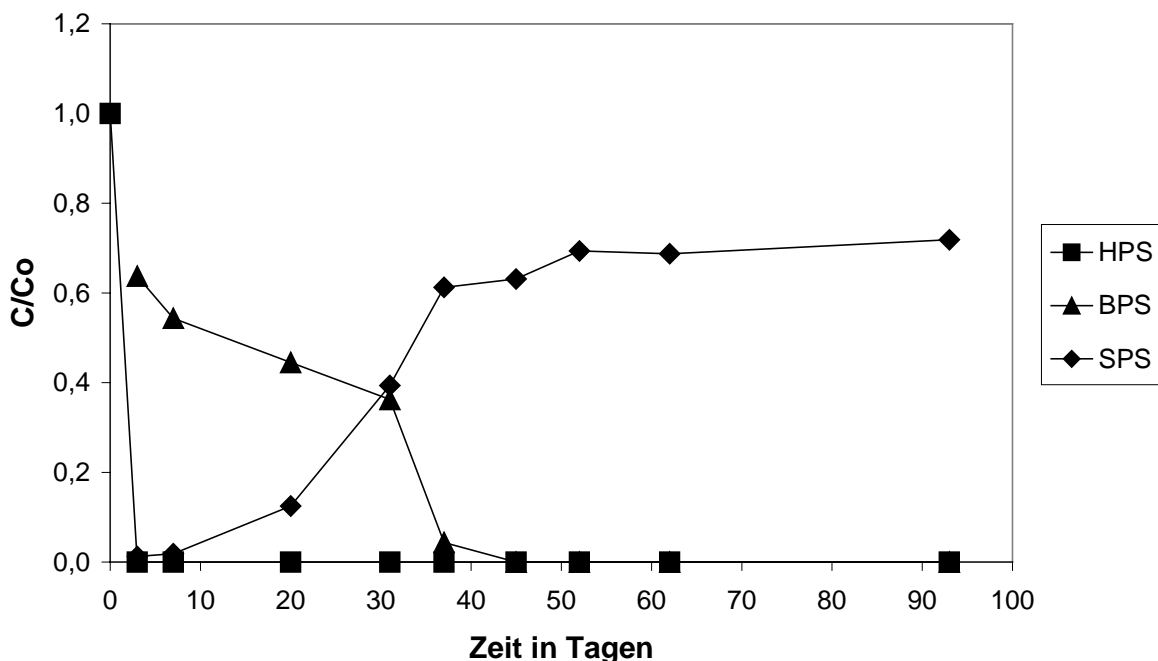


Bild 4.6: Primärabbau von HPS und Bildung von SPS über BPS in Wasser aus dem Rabengrund, einem unbelasteten Bach bei Wiesbaden (Januar 2003)

- **Dotierung von NTA in Rheinwasser und Wasser aus einem unbelasteten Bach**

Analog dem ubiquitären Abbau von HPS wurde auch NTA in allen untersuchten Wässern sehr schnell abgebaut. Auch war wiederum im Wasser aus dem Rabengrund ein verlangsamter Abbau im Vergleich zum Rheinwasser zu beobachten (Bild 7.2).

4.4 Untersuchung des Einflusses einer Vordotierung auf den Abbau von IPU

Zur Klärung der Fragen, ob

- a) schon geringe Konzentrationen von IPU im Wasser potentiell vorhandene IPU-abbauende Mikroorganismen stimulieren und eine Adaptation bewirken oder
- b) die Fähigkeit der IPU-abbauenden Mikroorganismen nach dem Verschwinden von IPU aus dem Wasser wieder verloren geht,

wurden verschiedene Adaptationsversuche durchgeführt: Zuerst wurden verschiedene Wässer, in denen IPU nicht nachweisbar war (Rabengrundwasser, Bodenseewasser und Rheinwasser aus Karlsruhe außerhalb der Hauptanwendungszeit von IPU), mit 0,05 µg/l IPU dotiert, was einer IPU-Konzentration im Rhein während der Hauptanwendungszeit (siehe Bild 13.9) entspricht.

Von zwei gereinigten Testfilter wurde Testfilter A mit IPU im jeweiligen Wasser dotiert („Vordotierung“) und Testfilter B als Vergleich undotiert parallel dazu betrieben. Die IPU-Konzentration wurde zu Versuchsbeginn und nach 28 Tagen bestimmt und kein Abbau festgestellt. Nach 28 Tagen wurden beide Testfilter ohne Entfernung des Biofilms mit frisch entnommenem Wasser der gleichen Probenahmestelle befüllt und mit jeweils 10 µg/l IPU dotiert.

- ***Dotierung von IPU in Rheinwasser***

Mit Rheinwasser aus den Entnahmestellen Stein am Rhein und unterhalb von Basel wurden im Januar und Februar 2001 Abbauversuche durchgeführt. In beiden Wässern konnte bei einer Nachweisgrenze von 5 ng/l zum Zeitpunkt der Probenahme kein IPU detektiert werden. Ein Abbau der geringen dotierten IPU-Konzentration von 0,5 µg/l fand innerhalb von 28 Tagen nicht statt. Nach Austausch des Wassers und Zudotierung von jeweils 10 µg/l IPU konnten für den IPU-Abbau in beiden Testfiltern nur geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Die Zeiten bis zu einem 50%igen Primärabbau lagen bei 15 ± 2 Tagen (Bild nicht aufgeführt).

- ***Dotierung von IPU in Rabengrundwasser***

In unbelastetem Bachwasser aus einem Naturschutzgebiet im Taunus bei Wiesbaden (Rabengrund) wurden im April und Mai 2001 IPU-Abbauversuche durchgeführt. Im Bachwasser konnte kein IPU oberhalb der Nachweisgrenze von 5 ng/l detektiert werden. Weder bei einer geringen IPU-Konzentration von 0,03 µg/l noch nach einer darauffolgenden Dotierung von 10 µg/l IPU ohne vorangehende Reinigung des Testfilters fand in einem der beiden Testfilter ein Abbau statt (Bild 4.5). Dies deutet darauf hin, dass in dem unbelasteten Bach keine IPU-abbauenden Mikroorganismen vorhanden waren. Zusammenfassend zeigen diese Versuche, dass eine geringe Vorbe-

lastung an Mikroverunreinigungen keinen signifikanten Einfluss auf den Abbau der untersuchten Analyte hatte.

- **Dotierung von IPU in verschiedene Wässer nach unterschiedlich langen Adaptations- und Entwöhnungsphasen**

Im Januar 2003 wurden gleichzeitig jeweils 10 µg/l IPU in verschiedene gereinigte Testfilter dotiert. Als Wässer kamen Rheinwasser sowie unterschiedliche Mischungen aus Rhein- und Rabengrundwasser zum Einsatz. Untersucht wurde der Primärabbau von IPU bis zu einem Zeitraum von 73 (Testfilter A und B) bzw. 93 Tagen (Testfilter C). Nach einem Spülschritt der Testfiltersysteme mit Rabengrundwasser von 7 (Testfilter A und B) bzw. 1 Tag (Testfilter C) wurden die Testfilter erneut mit 10 µg/l IPU in Rabengrundwasser dotiert und die Entwöhnungszeit der Mikroorganismen mit der Primärabbaurate für IPU korreliert.

Bild 4.7 zeigt die Dotierungen von 10 µg/l IPU in Rheinwasser sowie unterschiedlichen Mischungen aus Rhein- und Rabengrundwasser mit verschiedenen langen Entwöhnungsphasen der zuvor adaptierten Mikroorganismen.

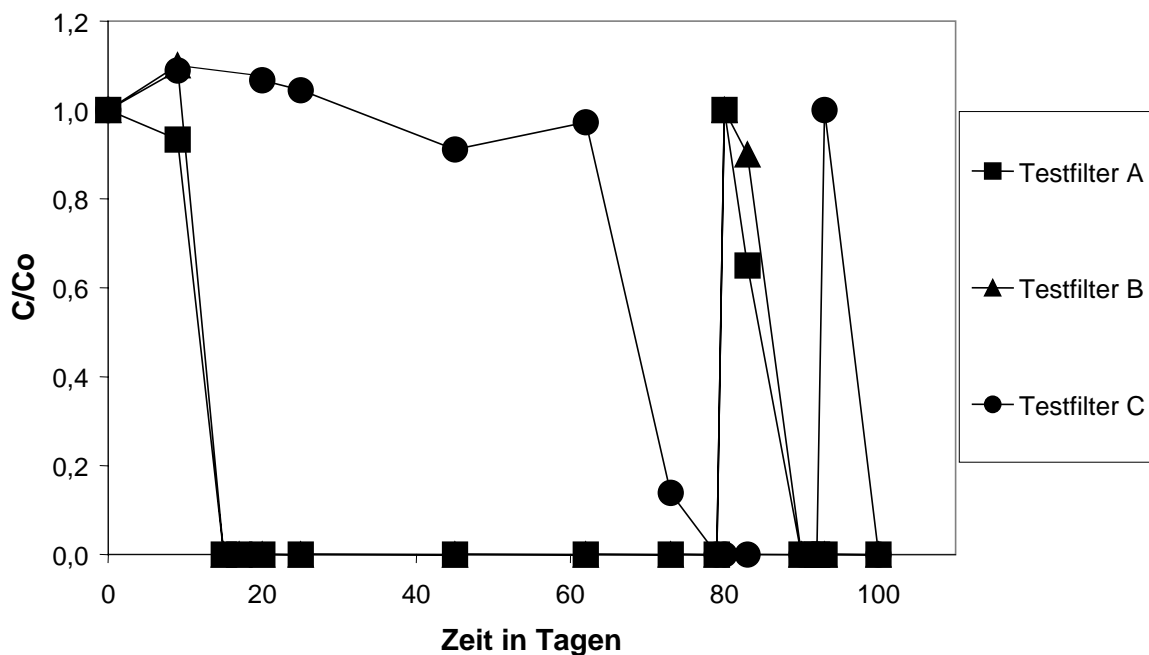


Bild 4.7: Dotierung von 10 µg/l IPU in Rheinwasser sowie unterschiedlichen Mischungen aus Rhein- und Rabengrundwasser mit verschiedenen langen Entwöhnungsphasen der zuvor adaptierten Mikroorganismen; Versuchsbedingungen siehe unten (A bis C)

A) Dotierung von 10 µg/l IPU in Rheinwasser (Wiesbaden) nach Testfilterreinigung (t_0 14.01.03); Spülschritt mit Rabengrundwasser (28.03.-04.04.03); Dotierung von 10 µg/l IPU in Rabengrundwasser (t_0 04.04.03);

- B) Dotierung von 10 µg/l IPU in 10% Rheinwasser (Wiesbaden) in Wasser aus einem unbelasteten Bach (Rabengrund, Wiesbaden) nach Testfilterreinigung (t_0 14.01.03); Spülschritt mit Rabengrundwasser (28.03.-04.04.03); Dotierung von 10 µg/l IPU in Rabengrundwasser (t_0 04.04.03);
- C) Dotierung von 10 µg/l IPU in 5% Rheinwasser (Wiesbaden) in Wasser aus einem unbelasteten Bach (Rabengrund, Wiesbaden) nach Testfilterreinigung (t_0 14.01.03); Spülschritt mit Rabengrundwasser (17.04.03); Dotierung von 10 µg/l IPU in Rabengrundwasser (t_0 17.04.03)

Der Primärabbau von IPU in den Testfiltern A und B war nach 15 Tagen abgeschlossen. Die Testfilter wurden weitere 58 Tage ohne Zugabe von Nährsalz oder IPU betrieben. Zwischen Tag 73 und Tag 80 erfolgte ein Spülschritt mit Rabengrundwasser. Das dann dotierte IPU wurde in beiden Testfiltern nach 7 Tagen vollständig abgebaut. Die IPU-abbauenden Mikroorganismen waren somit trotz einer Entwöhnungsphase von über neun Wochen weiterhin adaptiert und bauten das dotierte IPU sogar im Rabengrundwasser ab. Im Testfilter, dessen Biofilm aus nicht gemischtem Rheinwasser stammte, erfolgte der Abbau schneller als in dem Testfilter, der ursprünglich mit 10% Rheinwasser in Rabengrundwasser betrieben wurde. Bei Testfilter C lagen zwischen dem IPU-Primärabbau und der Neudotierung nur 2 Wochen. Auch hier konnte ein Abbau von IPU in Rabengrundwasser nach 7 Tagen beobachtet werden.

4.5 Dotierung von Gemischen

Um das Abbauverhalten mehrerer Substanzen simultan in den Testfiltern zu studieren, wurden Gemische unterschiedlich abbaubarer Substanzen untersucht. Ausgewählt wurden das sehr gut primär abbaubare HPS, das abbaubare IPU sowie das schwer abbaubare Bentazon und als weitere relevante Substanz Diuron.

- ***Dotierung eines Gemisches aus HPS, Bentazon, IPU und Diuron in verschiedene Rheinwässer***

Im März 2001 wurden jeweils 10 µg/l der Einzelsubstanzen HPS, Bentazon, IPU und Diuron in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln dotiert und das Abbauverhalten des Gemischs auf den Testfiltern beobachtet. Jedes Labor führte den Versuch im jeweiligen Rheinwasser als Doppelbestimmung durch. In allen drei Labors konnten die Doppelversuche reproduzierbar durchgeführt werden. In Bild 4.8 ist exemplarisch das Ergebnis eines Abbauersuchs mit Rheinwasser aus Wiesbaden dargestellt. Die Resultate des zweiten Testfilterversuchs in Wiesbaden und der Versuche in Karlsruhe und Köln entsprachen weitgehend den dargestellten Daten.

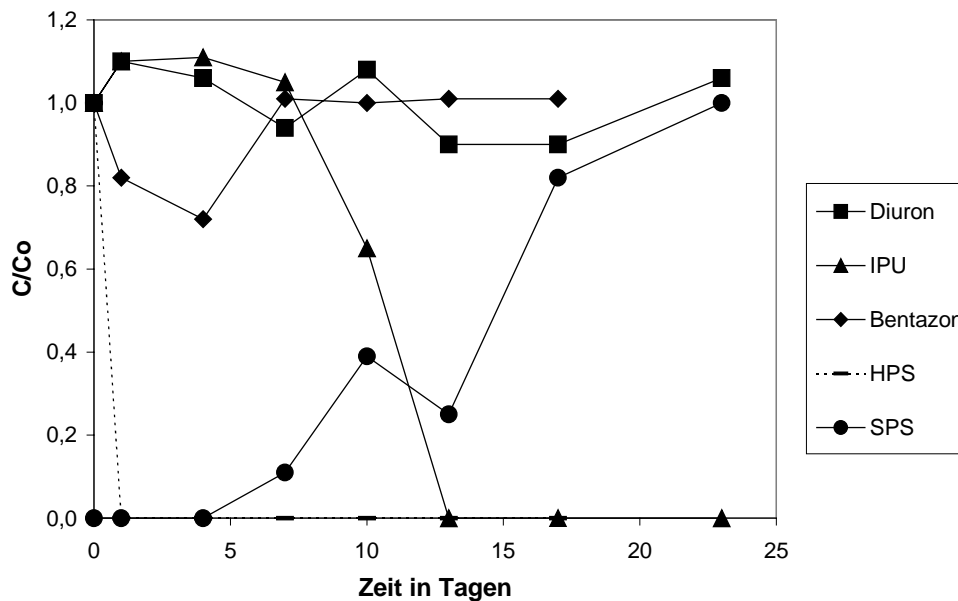


Bild 4.8: Dotierung eines Gemischs aus HPS, Bentazon, IPU und Diuron in Rheinwasser aus Wiesbaden (März 2001)

Bentazon wurde auch im Gemisch in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln nicht abgebaut. Auch Diuron war in diesem Versuch nicht mikrobiell abbaubar. HPS wurde auch in der Mischung schnell in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln abgebaut. Dabei fand eine Metabolisierung über BPS zu SPS statt. Eine SPS-Bildung konnte in allen Wässern, ein SPS-Abbau dagegen innerhalb der Versuchsdauer von 24 Tagen nicht beobachtet werden. BPS wurde nicht bestimmt. IPU wurde auch in der Mischung in Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln abgebaut, in Wasser aus Karlsruhe fand kein Abbau statt. In Rheinwasser aus Wiesbaden lag die Zeit bis zum 50%igen Abbau zwischen 12 und 15 Tagen, in Rheinwasser aus Köln zwischen 8 und 11 Tagen. In den drei Rheinwässern aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln wurde kein IPU nachgewiesen.

- ***Dotierung eines Gemischs aus HPS und IPU in verschiedene Rheinwässer***

Um die Vergleichbarkeit der Testfilter-Ergebnisse zwischen den drei beteiligten Laboratorien zu überprüfen, wurde im Mai 2001 ein Austausch von Rheinwasser durchgeführt. Anschließend wurden in jedem Labor jeweils 10 µg/l der Einzelsubstanzen HPS und IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln dotiert und das Abbauverhalten des Gemischs auf den Testfiltern beobachtet. In den Bildern 4.9 und 4.10 sind beispielhaft die erhaltenen Abbaukurven eines Labors für HPS und IPU dargestellt.

HPS wurde analog zu den Einzeldotierungen in allen drei Rheinwässern relativ schnell abgebaut. Eine SPS-Bildung konnte ebenfalls in allen Fällen beobachtet wer-

den. Ein SPS-Abbau konnte innerhalb der Versuchsdauer von 24 Tagen nicht nachgewiesen werden (Bild 4.9).

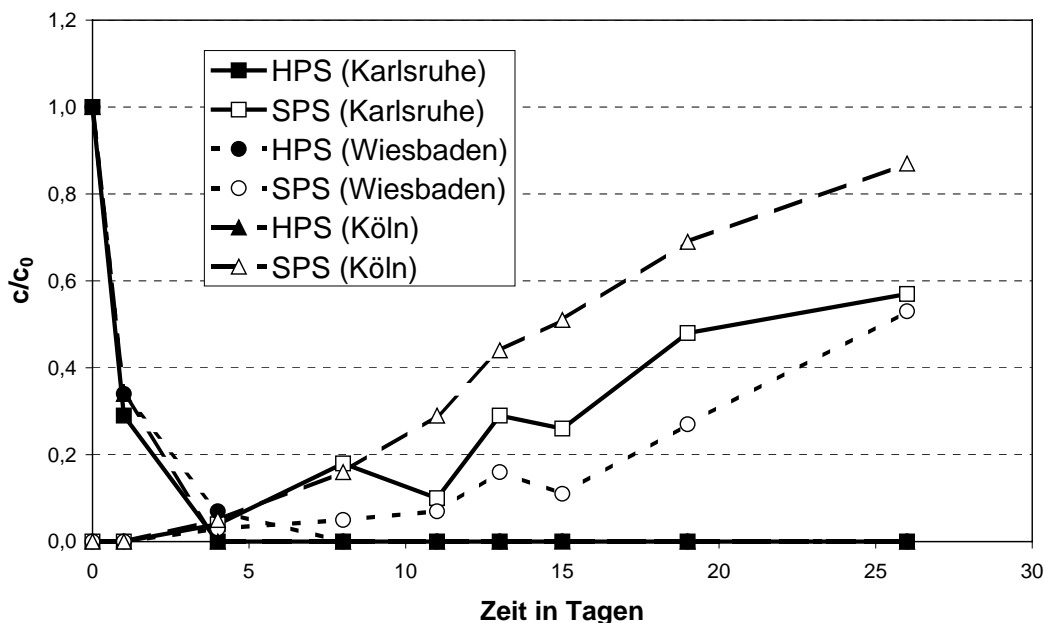


Bild 4.9: Abbau von HPS und Bildung von SPS bei Dotierung eines Gemischs aus HPS und IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln (Mai 2001)

IPU wurde im Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln abgebaut (Bild 4.10). Die Zeit bis zu einem 50%igen Abbau lag in allen Fällen bei ca. 9 Tagen. Im Rheinwasser aus Karlsruhe und Wiesbaden wurden $0,05 \mu\text{g/l}$ IPU und im Wasser aus Köln $0,1 \mu\text{g/l}$ IPU nachgewiesen.

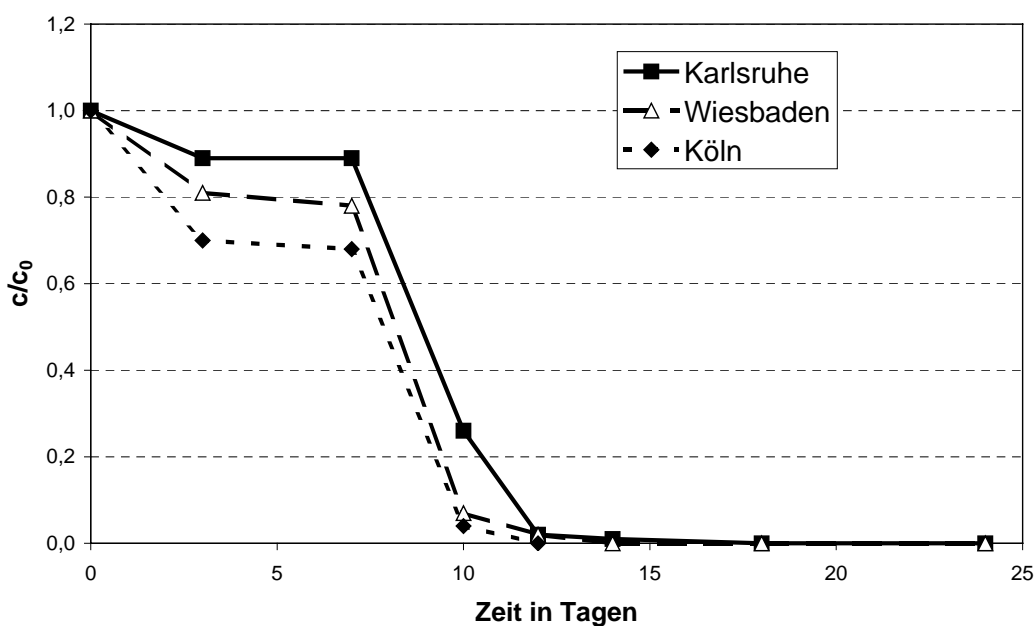


Bild 4.10: Primärabbau IPU bei Dotierung einer HPS/IPU-Mischung in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln (Mai 2001)

Durch die Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Mehrfachdotierung einzelner Substanzen zu einem beschleunigten Abbau der Verbindungen führt, was als Adaptation bezeichnet wird. Adaptierte Mikroorganismen können auch ohne Substrat auf dem Testfilter über einen längeren Zeitraum (Wochen bis Monate) ihre Fähigkeit zum Abbau beibehalten.

4.6 Nährstoff- und Nährsalzgehalt

Um die Abhängigkeit des mikrobiellen Abbaus im Testfilter von Randbedingungen wie den Gehalten an Nährsalzen oder weiteren verwertbaren organischen Verbindungen überprüfen zu können, wurden verschiedene Versuche durchgeführt, bei denen eine künstliche Nährsalzlösung oder DOC-haltiges Wasser dem Flusswasser, in dem der Abbaubersuch stattfand, zugesetzt wurde. Die verwendete Nährsalzlösung orientierte sich an den Vorgaben der OECD-Richtlinie 301. Sie wurde in deionisiertem Wasser angesetzt und hatte die folgende Zusammensetzung.

KH_2PO_4	8,5 mg/l
K_2HPO_4	21,8 mg/l
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,4 mg/l
NH_4Cl	1,7 mg/l
MgSO_4	22,5 mg/l
CaCl_2	27,5 mg/l
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25 mg/l

Eine Dotierlösung mit einem DOC-Gehalt von ca. 10 mg/l wurde durch 24-stündiges Rühren einer Torfprobe mit deionisiertem Wasser hergestellt. Von dieser Lösung wurde 1 l auf 10 l Versuchswasser dotiert.

Die Versuche wurden zum einen mit gut abbaubaren Verbindungen wie den LAS durchgeführt zum anderen aber auch mit schwer abbaubaren Stoffen wie TPPO oder den Chloralkylphosphaten.

- **Dotierung von linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS)**

Im Januar 2001 wurden 100 mg/l eines homologenreinen C-12-LAS in Rheinwasser aus Wiesbaden ohne Nährsalzzugabe dotiert. Für die LAS lagen die Konzentration somit um einen Faktor 10.000 über den sonst üblichen Konzentrationsbereichen. Anhand der analytischen Verfolgung der gebildeten Metabolite sollte somit der Einfluss des Nährstoffgehaltes bestimmbar sein.

Nach 8 Tagen, einhergehend mit dem Einsetzen des Primärabbaus des LAS (Daten nicht aufgeführt), konnte auch die Bildung der geradkettigen SPC-Metabolite nachgewiesen werden (Bild 4.11).

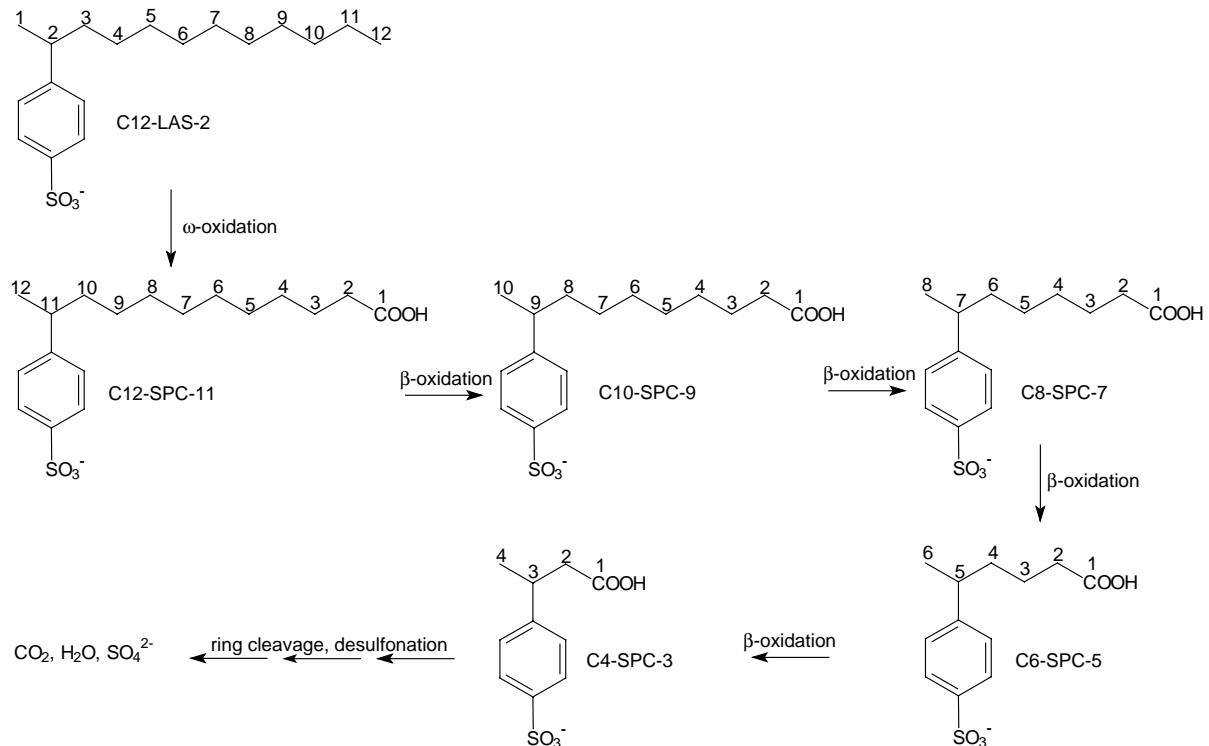


Bild 4.11: Mechanismus der Bildung geradkettiger SPC-Metabolite aus C12-LAS bei aerobem Abbau

Während die längerkettigen SPC-Metabolite (C12-C8-SPC) nur in geringen Konzentrationen gebildet und weiter metabolisiert wurden (Daten nicht gezeigt), konnte für C6-SPC ein permanenter Anstieg der Konzentration bis zum Erreichen eines Plateaus ab dem 30sten Tag festgestellt werden. Da in den darauffolgenden 12 Tagen weder eine weitere Bildung noch ein Abbau dieses Metaboliten erfolgte, wurde dem Gemisch nach 42 Tagen eine Nährsalzlösung zugegeben (Bild 4.12a). Schon nach weiteren 2 Tagen erfolgte ein Abbau des C6-SPCs, wobei die Konzentration des nächstkürzeren Metaboliten, dem C4-SPC, nur leicht zunahm.

Um den Einfluss der Nährsalzzugabe auf den LAS-Abbau bei den hohen Konzentrationen von 100 mg/l zu verifizieren, wurde ein erneuter Versuch unter ähnlichen Bedingungen, jedoch unter Zugabe von Nährsalzen bereits zu Beginn des Versuchs durchgeführt.

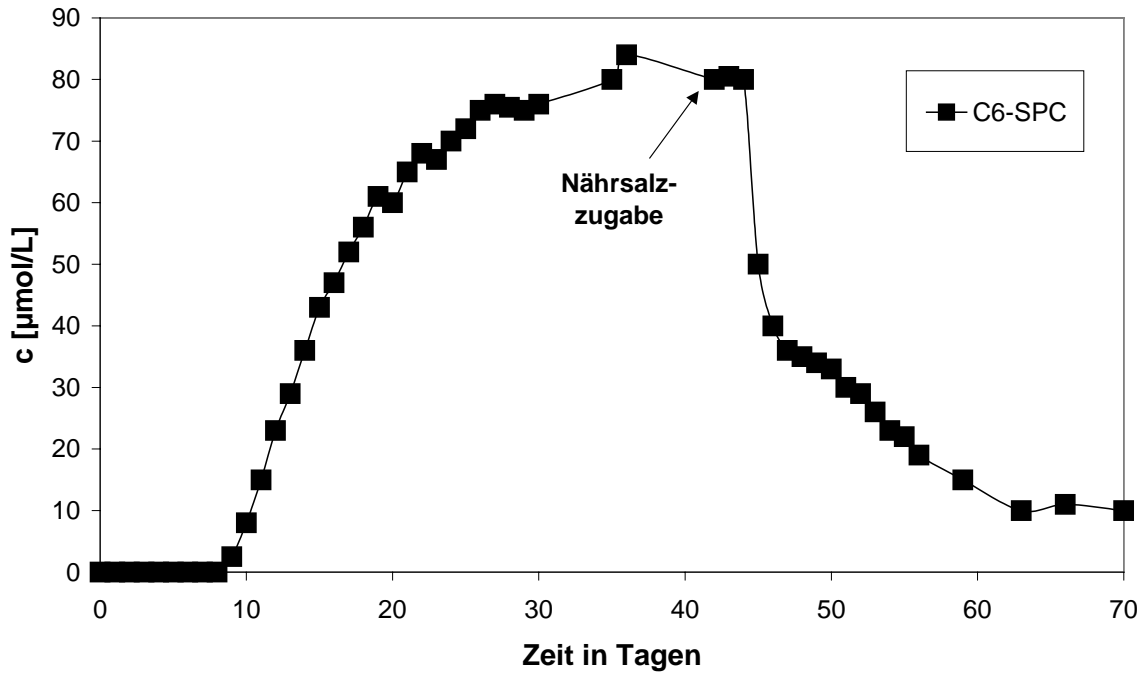


Bild 4.12a: Konzentrationsprofil des C6-SPCs nach Dotierung von 100 mg/l C12-LAS auf einen Testfilter mit Rheinwasser aus Wiesbaden; nach 42 Tagen erfolgte die Nährsalzzugabe

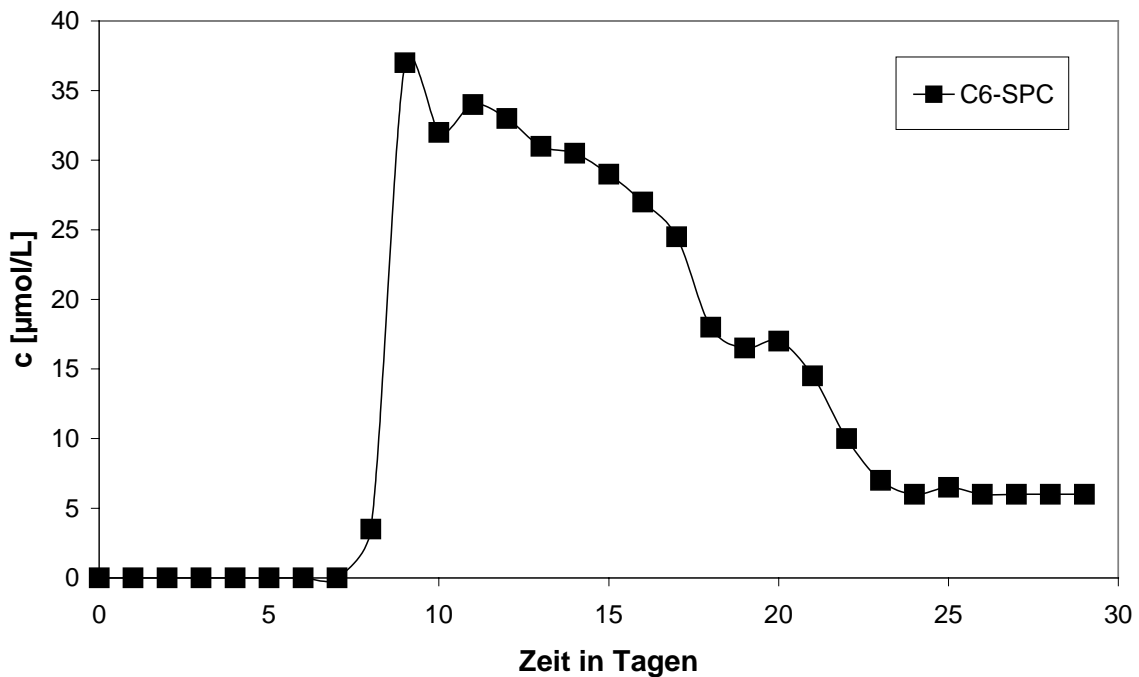


Bild 4.12b: Konzentrationsprofil des C6-SPCs nach Dotierung von 100 mg/l C12-LAS und direkter Nährsalzzugabe auf einen Testfilter mit Rheinwasser aus Wiesbaden

Wie in Bild 4.12b zu erkennen ist, hat die direkte Nährsalzzugabe keinen Einfluss auf den Beginn des LAS-Abbaus, jedoch auf den zeitlichen Ablauf des nahezu vollständigen Abbaus der gebildeten Metabolite. Es wird kein Plateau für die Konzentrationen

des gebildeten C6-SPC, die relativ betrachtet die höchsten sind, erreicht. Der Abbau beginnt direkt nach der Bildung des C6-SPC.

Selbst bei gut abbaubaren Verbindungen wie dem LAS ist der mikrobielle Abbau bei hohen Konzentrationen (100 mg/l) im Testfilter nicht vollständig. Hier ist eine Nährsalzzugabe notwendig, damit die Bakterien über einen Zeitraum von mehr als 20 Tagen zum Abbau fähig sind.

Bei den wesentlich niedrigeren Konzentrationen und den Versuchszeiten von unter 30 Tagen, welche im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersucht werden, scheint die Konzentration der ursprünglich im Rheinwasser vorliegenden Nährsalze dagegen ausreichend zu sein. Ist die Koloniezahl der abbauenden Mikroorganismen aufgrund von Verdünnungen zu niedrig und wird dadurch die Abbaugeschwindigkeit auf über 30 Tage verlängert, so hat die Zugabe von Nährsalzen auch hier einen positiven Einfluss auf den Abbau (Bild 7.1).

Im März 2001 wurden 10 µg/l IPU in Rheinwasser aus Köln mit und ohne Nährsalzzugabe dotiert (Bild 4.13).

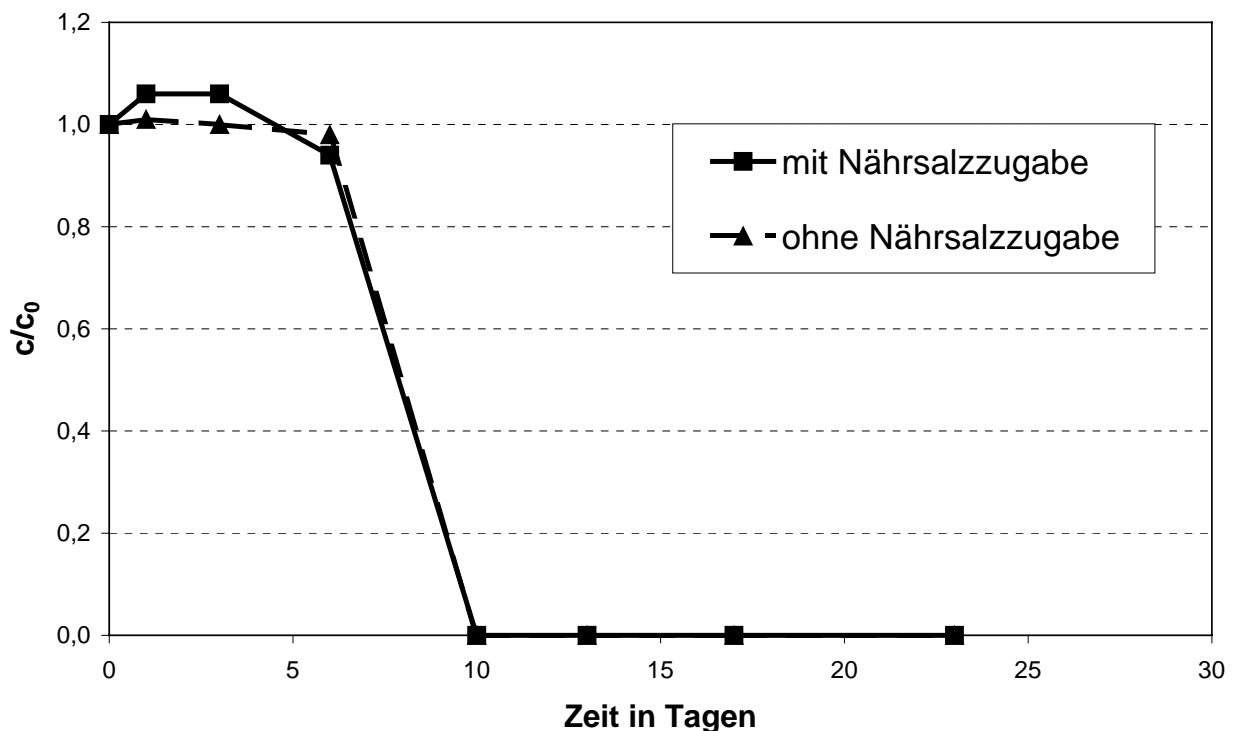


Bild 4.13: Dotierung von 10 µg/l IPU in Rheinwasser aus Köln mit und ohne Nährsalzzugabe

Man erkennt, dass mit und ohne Nährsalzzugabe IPU nach etwa 8 Tagen zu 50% abgebaut wurde. Dieses Resultat zeigt, dass bei mikrobiell abbaubaren Stoffen wie

IPU die Nährsalzgehalte im Rheinwasser ausreichend sind und durch weitere Nährsalzzugabe kein verbesserter Abbau bewirkt wird.

- **Dotierung eines Gemischs aus Carbamazepin, TPPO, TCEP und TCPP in Rheinwasser aus Karlsruhe**

Im Januar 2001 wurde in vier Testfilter jeweils ein Gemisch aus 10 µg/l Carbamazepin, TPPO, TCEP und TCPP in Rheinwasser aus Karlsruhe dotiert. Nach etwa vier Wochen wurde in allen vier Testfiltern das Wasser gewechselt und erneut das o.g. Gemisch dotiert. Zusätzlich wurde in einen Testfilter die Nährsalzlösung, in einen zweiten Testfilter die DOC-Lösung und in einen weiteren Testfilter die Nährsalzlösung und die DOC-Lösung gegeben. Nach weiteren vier Wochen wurde das Wasser erneut gewechselt und wiederum das Substanzgemisch aus Carbamazepin, TPPO, TCEP und TCPP sowie die Nährsalz- und DOC-Lösung zugegeben.

Die erhaltenen Ergebnisse für die untersuchten Einzelstoffe sind in den Bildern 4.14 bis 4.17 dargestellt. Den Verlauf der DOC- und SAK(254 nm)-Werte in den vier Testfiltern zeigen die Bilder 4.18 und 4.19.

Man erkennt, dass Carbamazepin, TPPO, TCEP und TCPP in keiner der Versuchsvarianten abgebaut wurde. Durch die Zugabe von Nährsalzen wurde also bei den untersuchten schlecht abbaubaren Verbindungen kein verbesserter Abbau erreicht.

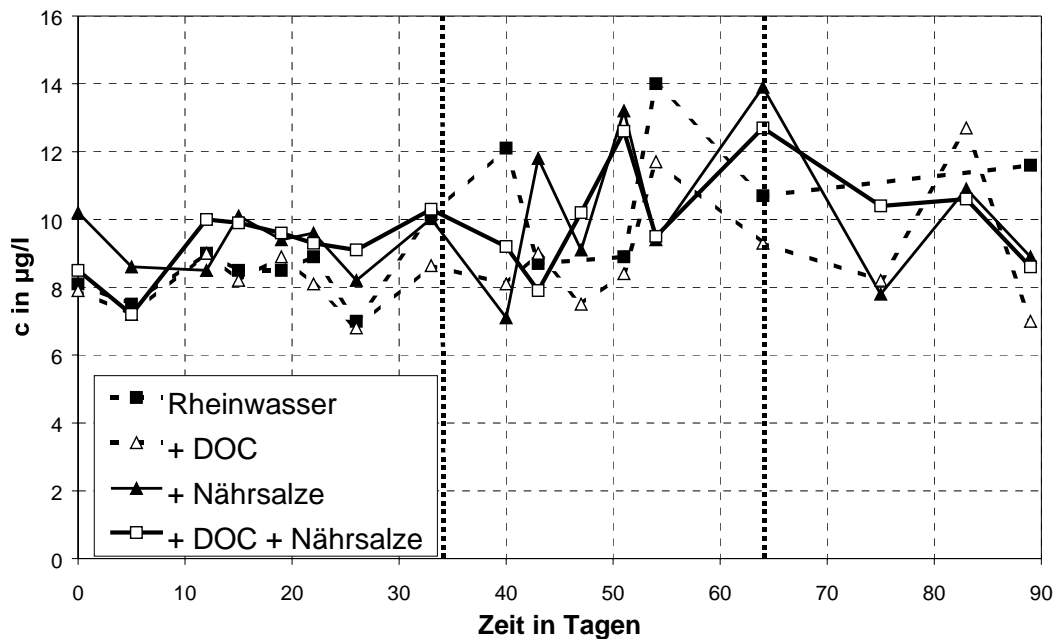


Bild 4.14: Verhalten von Carbamazepin in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

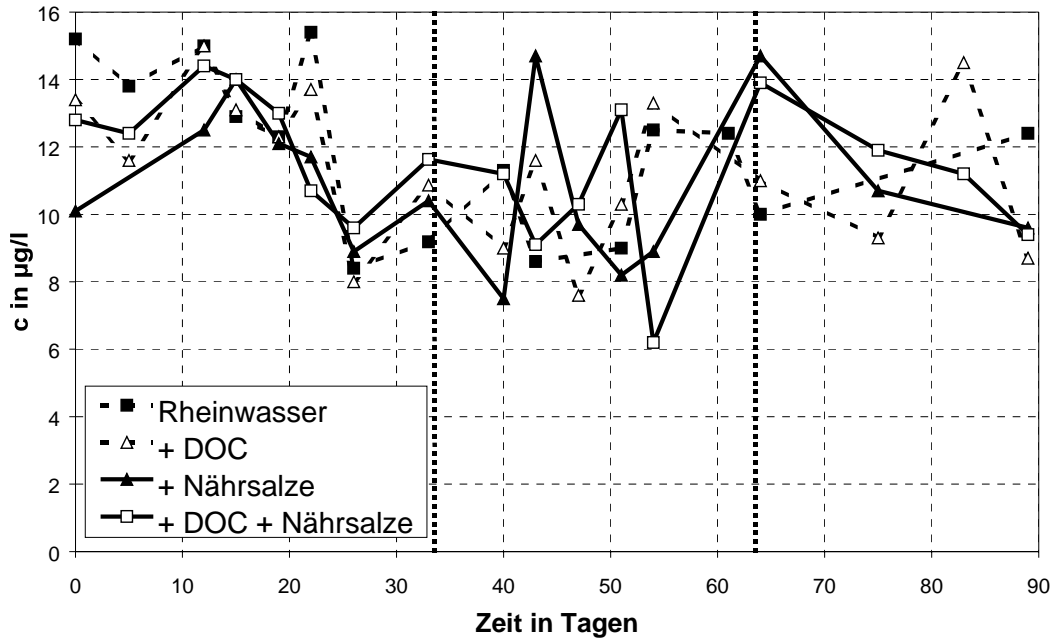


Bild 4.15: Verhalten von TPPO in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

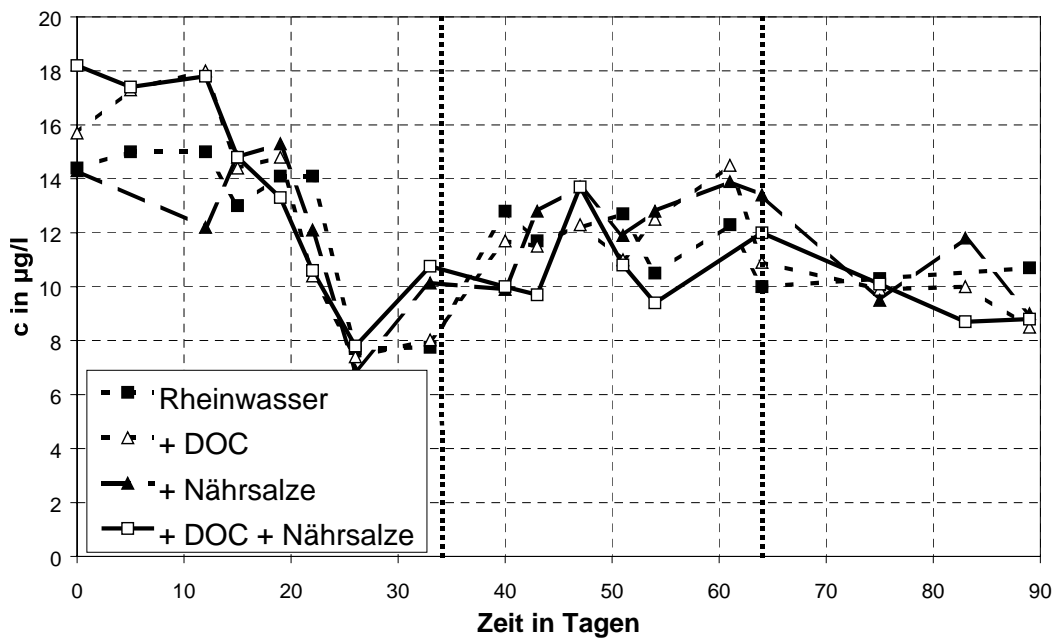


Bild 4.16: Verhalten von TCEP in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

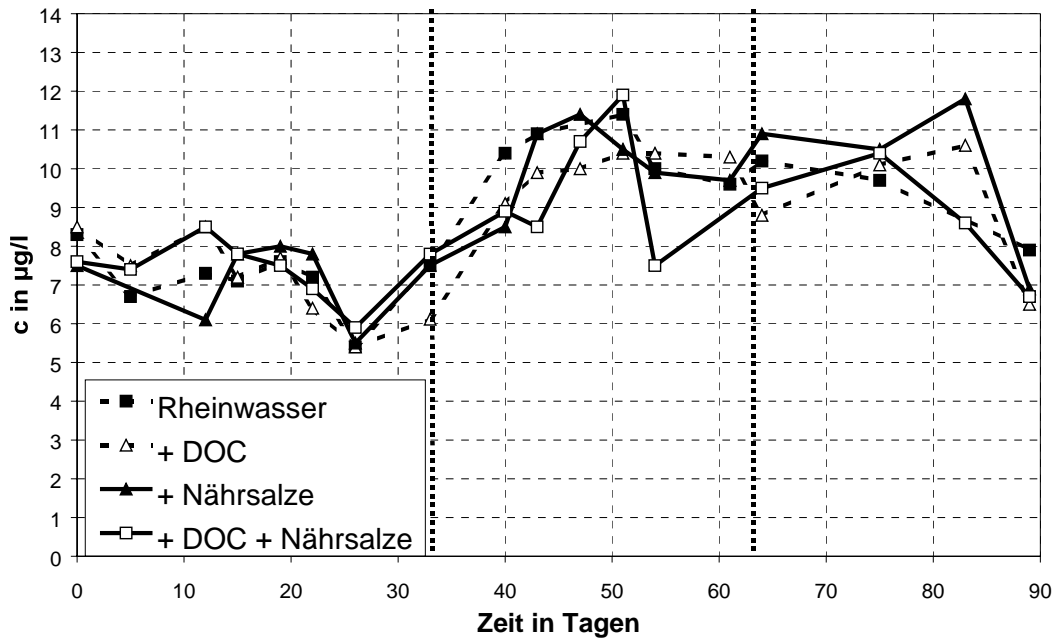


Bild 4.17: Verhalten von TCPP in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

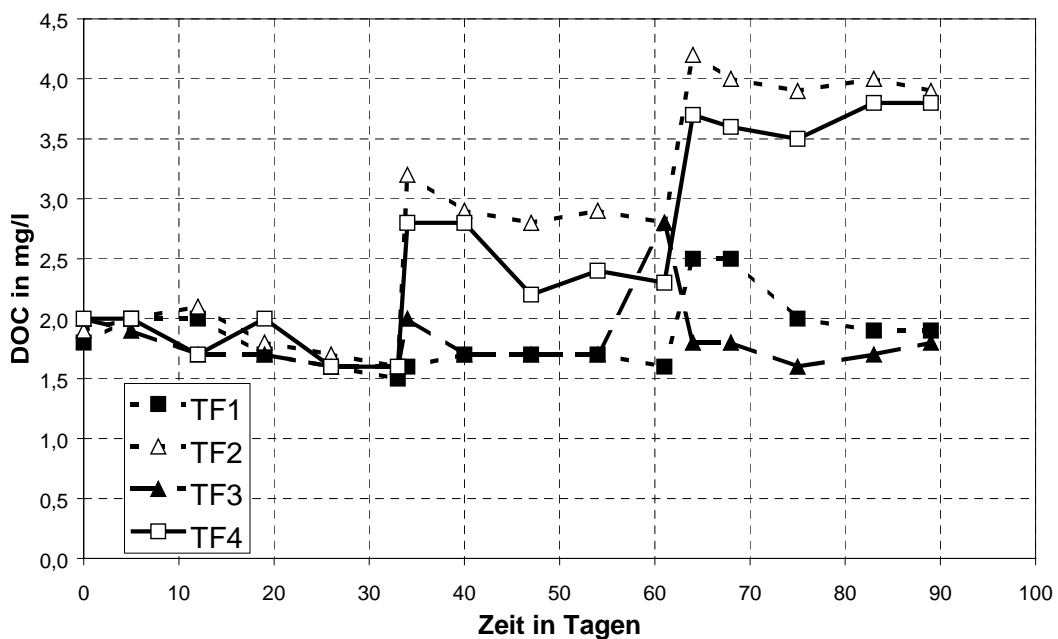


Bild 4.18: Verlauf der DOC-Gehalte in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

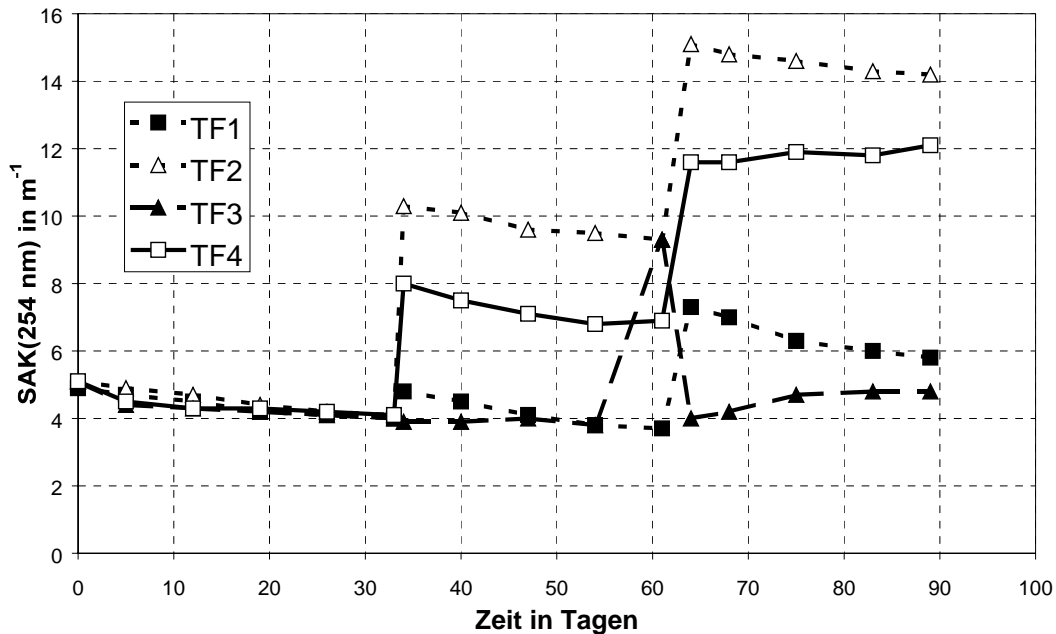


Bild 4.19: Verlauf des SAK(254 nm) in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der mikrobielle Abbau und das Auftreten von Adaptation im Testfilter wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen untersucht. Am Beispiel des IPU und des TPPO konnte gezeigt werden, dass die Vorbelastung, also der Ort und der Zeitpunkt der Entnahme einer Wasserprobe einen Einfluss auf den mikrobiellen Abbau im Testfilter haben kann.

Es scheint, als ob zu Zeiten, zu denen IPU im Rheinwasser nachgewiesen werden kann, ein schnellerer Abbau auftritt. Auch die Entnahmestelle beeinflusst den mikrobiellen Abbau im Testfilter. Während in Wasser aus dem Rabengrund, einem anthropogen nicht belasteten Bach, kein IPU-Abbau beobachtet wurde, wird IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden oder Köln stets abgebaut. Es ist anzunehmen, dass die nicht ubiquitär vorkommenden Spezialisten über Kläranlagen in die Gewässer punktuell eingetragen werden. Eine Adaptation kann über einen längeren Zeitraum hinweg beibehalten werden. Adaptierte Mikroorganismen können auch ohne Substrat auf dem Testfilter (Entwöhnungsphase) über einen längeren Zeitraum (Wochen bis Monate) ihre Fähigkeit zum Abbau beibehalten.

Eine Vordotierung der Testfilter mit wenigen ng/l an IPU führte nicht zu einer signifikanten Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus und auch durch den Zusatz von Nährsalzen oder weiteren organischen Verbindungen konnte bei den im Rahmen des

Forschungsvorhabens gewählten niedrigen Einzelstoffkonzentrationen keine wesentliche Beeinflussung des mikrobiellen Abbaus erreicht werden. Auch wurde keine Beeinflussung der Einzelstoffspezifischen Abbauraten durch Abbauversuche in Gemischen beobachtet.

5 Bestimmung von Schwellenwerten für die mikrobielle Abbaubarkeit bei nanomolaren Konzentrationen

Die bisherigen Untersuchungen zur Bestimmung der Abbaubarkeit organischer Einzelverbindungen im Testfilter wurden i.d.R. bei einer Anfangskonzentration von 10 µg/l durchgeführt. Dies stellt einen guten Kompromiss zwischen den vorliegenden Gehalten der Stoffe im Rhein und der notwendigen analytischen Erfassbarkeit dar. Um Informationen über das Abbauverhalten bei geringeren Konzentrationen zu erhalten und Aussagen zu eventuell vorhandenen Schwellenwerten treffen zu können, wurden NTA, EDTA, IPU, TPPO, DPPO, THNA, Carbamazepin, Diuron, Bisphenol A, Diclofenac und HPS in unterschiedlichen Konzentrationen im Testfilter untersucht.

5.1 NTA

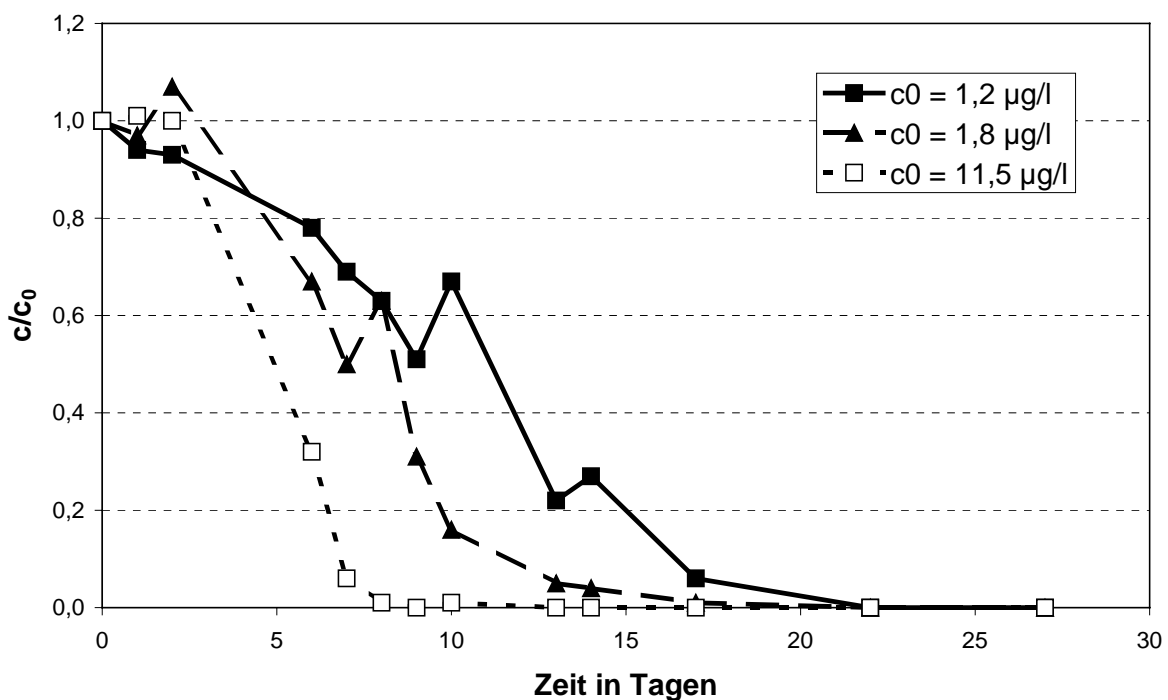


Bild 5.1: Abbauprobungen für **NTA** bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (Februar 2002)

In Rheinwasser aus Karlsruhe wurden zum bereits vorhandenen Gehalt an NTA von 0,8 µg/l weitere 0,5, 1,0 und 10 µg/l NTA dotiert. Die resultierenden Abbaukurven sind in Bild 5.1 dargestellt. Wie man erkennt, werden alle drei Konzentrationen bereits nach einer Zeit zwischen 5 und 12 Tagen zur Hälfte abgebaut, wobei bei höheren Konzentrationen ein schnellerer Abbau erfolgte. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den bisher erhaltenen Ergebnissen zum Abbauverhalten von NTA.

5.2 EDTA

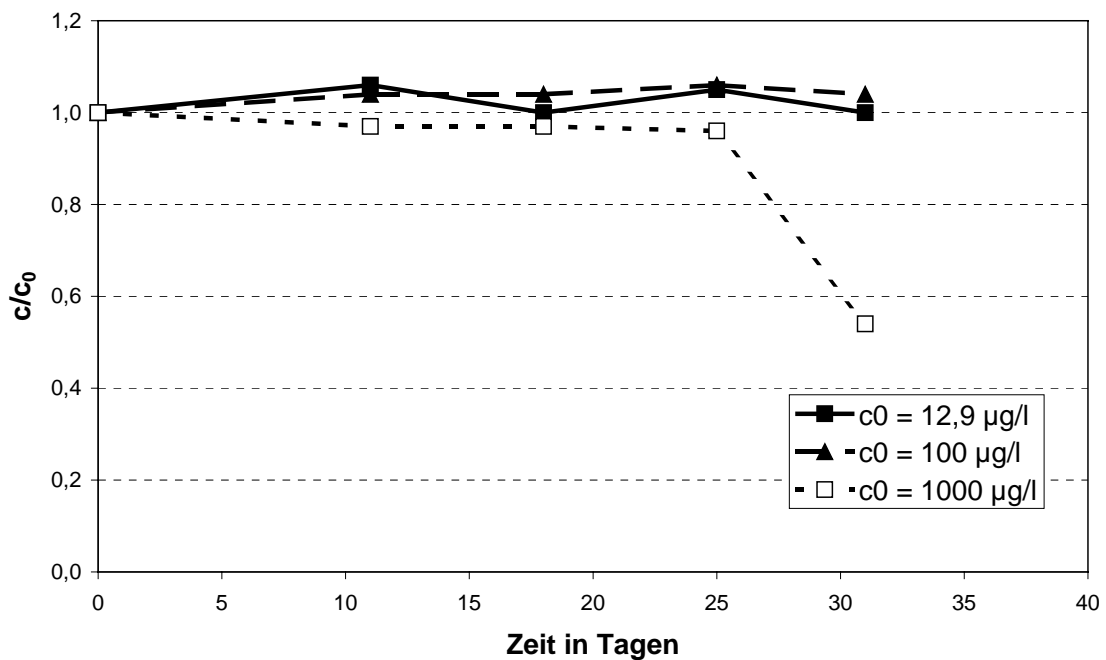


Bild 5.2: Abbauprobungen für **EDTA** bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (März 2002)

Es wurden jeweils 10, 100 und 1000 µg/l EDTA dotiert. Ein Abbau deutet sich nur im Testfilter mit 1000 µg/l nach einer Versuchszeit von über 30 Tagen an.

5.3 Isoproturon

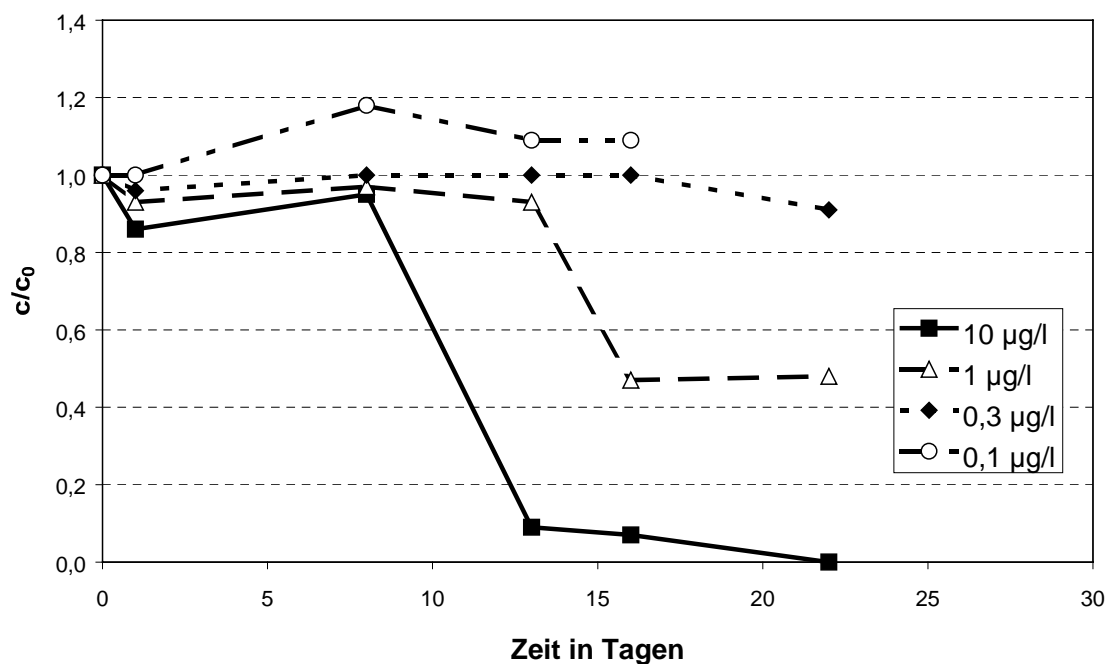


Bild 5.3: Abbauprobungen für **Isoproturon** bei vier unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (August 2001)

Zur weiteren Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des mikrobiellen Abbaus wurde Rheinwasser aus Köln mit jeweils 0,1, 0,3, 1,0 und 10 µg/l IPU dotiert. In dem verwendeten Rheinwasser konnte IPU nicht nachgewiesen werden.

Bei einer Konzentration von 10 µg/l zeigte sich nach etwa 12 Tagen ein Primärabbau von 50%. Bei 1 µg/l wurde eine Reduzierung auf 50% erst nach 17 Tagen beobachtet, ohne dass die Konzentration danach weiter abnahm. Bei 0,1 und 0,3 µg/l konnte auch nach 22 Tagen kein Abbau festgestellt werden. Zur Absicherung dieser Befunde und zur genaueren Ermittlung einer eventuell vorhandenen Abbauschwelle wurde der Versuch wiederholt durchgeführt, wobei der Versuch mit 1 µg/l sogar doppelt angesetzt wurde. Die Resultate sind in Bild 5.4 dargestellt.

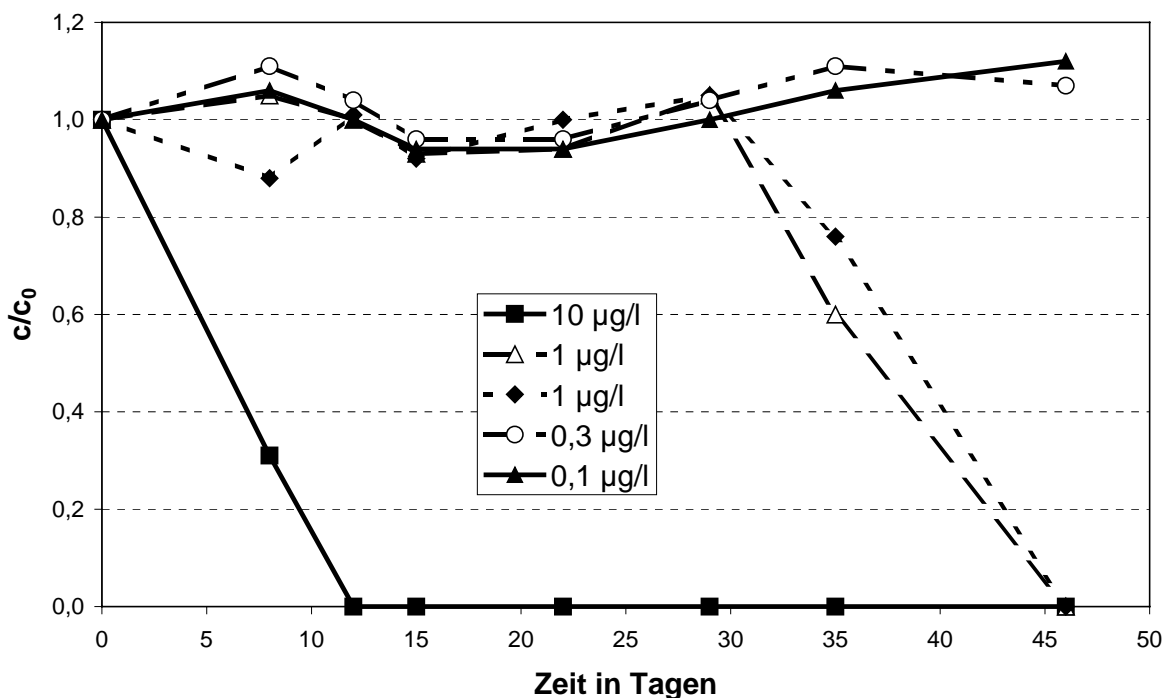


Bild 5.4: Wiederholung des Abbaueversuchs für *Isoproturon* bei vier unterschiedlichen Anfangskonzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Oktober 2001)

Bei einer Anfangskonzentration von 10 µg/l zeigte sich der schon oft beobachtete Abbau des IPU nach etwa 12 Tagen. Der Abbau bei einer Konzentration von 1 µg/l setzte erst nach mehr als 30 Tagen ein und war nach 46 Tagen abgeschlossen. Der Verlauf war in zwei parallel betriebenen Testfiltern identisch. Im Gegensatz hierzu konnte bei Ausgangskonzentrationen von 0,1 µg/l und 0,3 µg/l auch nach 46 Tagen kein Abbau beobachtet werden.

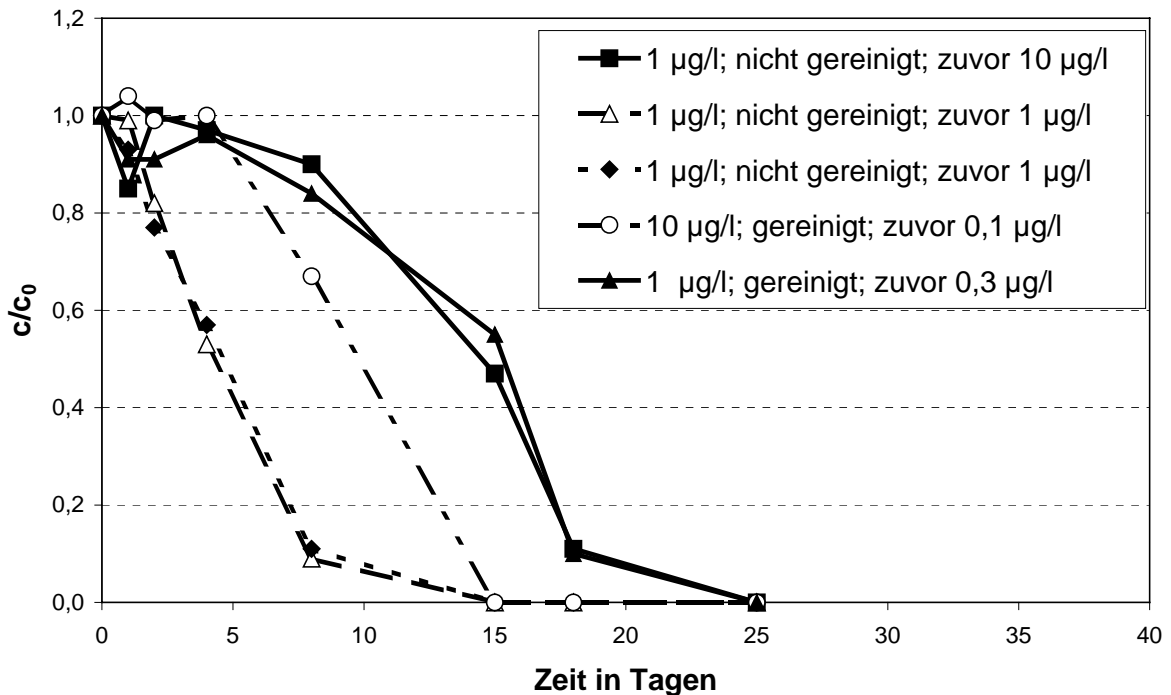


Bild 5.5: Weiterführung der in Bild 5.4 dargestellten Versuche (Details siehe Text; Dezember 2001)

Direkt im Anschluss an die in Bild 5.4 dargestellte Versuchsreihe wurden die Testfilter erneut wie folgt dotiert:

- die beiden zuvor mit 1 µg/l beaufschlagten Testfilter wurden ohne Reinigung erneut mit 1 µg/l versetzt. Im Unterschied zum vorherigen Versuch wurde IPU in beiden Testfiltern übereinstimmend bereits nach 5 Tagen zu 50% abgebaut. Hier zeigt sich deutlich die Adaptation der Mikroorganismen bei einer Ausgangskonzentration von 1 µg/l.
- Der im Ausgangsversuch mit 10 µg/l dotierte Testfilter wurde ohne Reinigung mit 1 µg/l IPU dotiert. Hier erfolgte der Abbau deutlich verzögert nach 15 Tagen zu 50% und war erst nach mehr als 20 Tagen abgeschlossen. Obwohl hier aufgrund der zuvor dotierten Menge IPU eine Adaptation zu erwarten wäre, erfolgte der Abbau verzögert. Offensichtlich liegt der Zeitpunkt der Adaptation zu weit zurück als dass noch eine ausreichende Menge an adaptierten Mikroorganismen vorliegen würde.
- Parallel hierzu wurde ein Abbauersuch mit 1 µg/l und 10 µg/l durchgeführt. Der Abbau erfolgte bei einer Anfangskonzentration von 10 µg/l nach 11 Tagen zu 50%, bei der Konzentration von 1 µg/l erfolgte der Abbau deutlich verzögert nach 15 Tagen zu 50% und war erst nach mehr als 20 Tagen abgeschlossen. Dieses sind übereinstimmende Ergebnisse mit zuvor durchgeführten Versuchen.

Bei Versuchen mit Rheinwasser aus Wiesbaden wurde bei einer Anfangskonzentration von 10 µg/l ein 50%iger Primärabbau nach 10 Tagen und bei einer Anfangskonzentration von 5 µg/l nach 12 Tagen beobachtet. Bei einer Anfangskonzentration von 1 µg/l war bis nach 30 Tagen kein Abbau feststellbar.

5.4 THNA

Die Abbauprobungen für THNA erfolgten bei 10 und 100 µg/l (Bild 5.6).

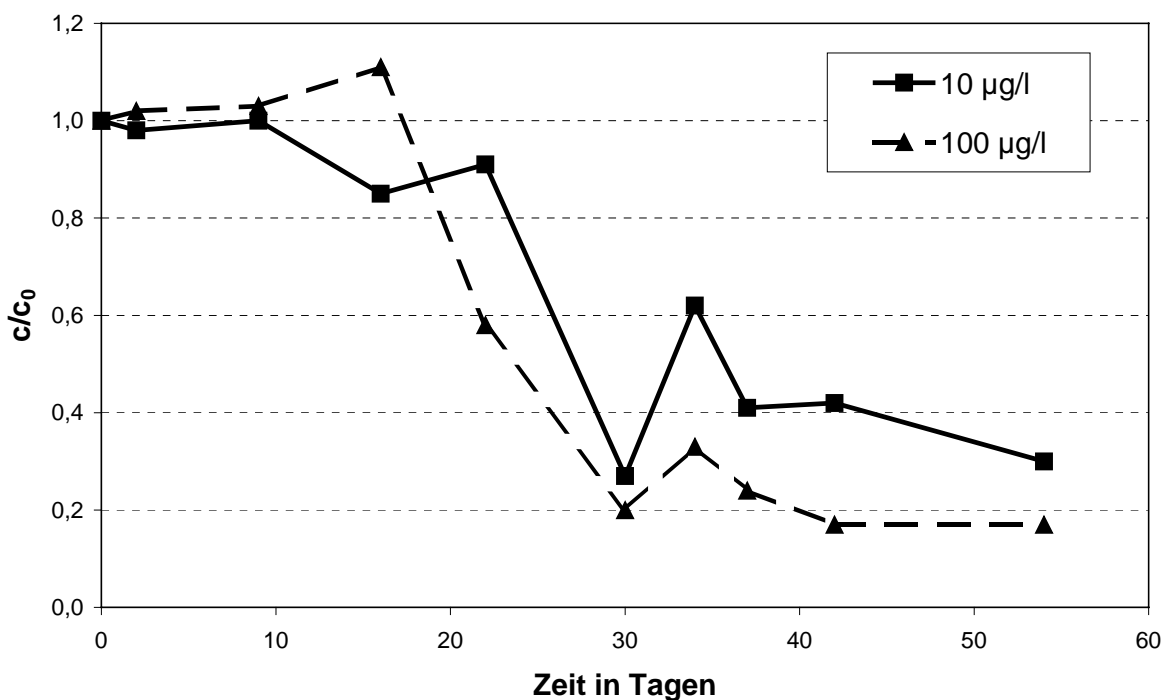


Bild 5.6: Abbauprobungen für **THNA** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Januar 2002)

Bei einer Ausgangskonzentration von 10 µg/l erfolgt auch nach 22 Tagen noch keine Verringerung der THNA-Konzentration, bei 100 µg/l ist nach diesem Zeitraum eine deutlich geringere Konzentration nachweisbar. In beiden Fällen sind jedoch auch nach 54 Tagen noch 20 bis 30% der Ausgangskonzentration vorhanden. Das in Bild 11.3 dargestellte Verhältnis der Isomeren des eingesetzten THNA blieb während des Abbauprobens unverändert bestehen.

5.5 TPPO und DPPO

Triphenylphosphinoxid wurde mit jeweils 10 und 100 µg/l in einen gereinigten Testfilter dotiert (Bild 5.7).

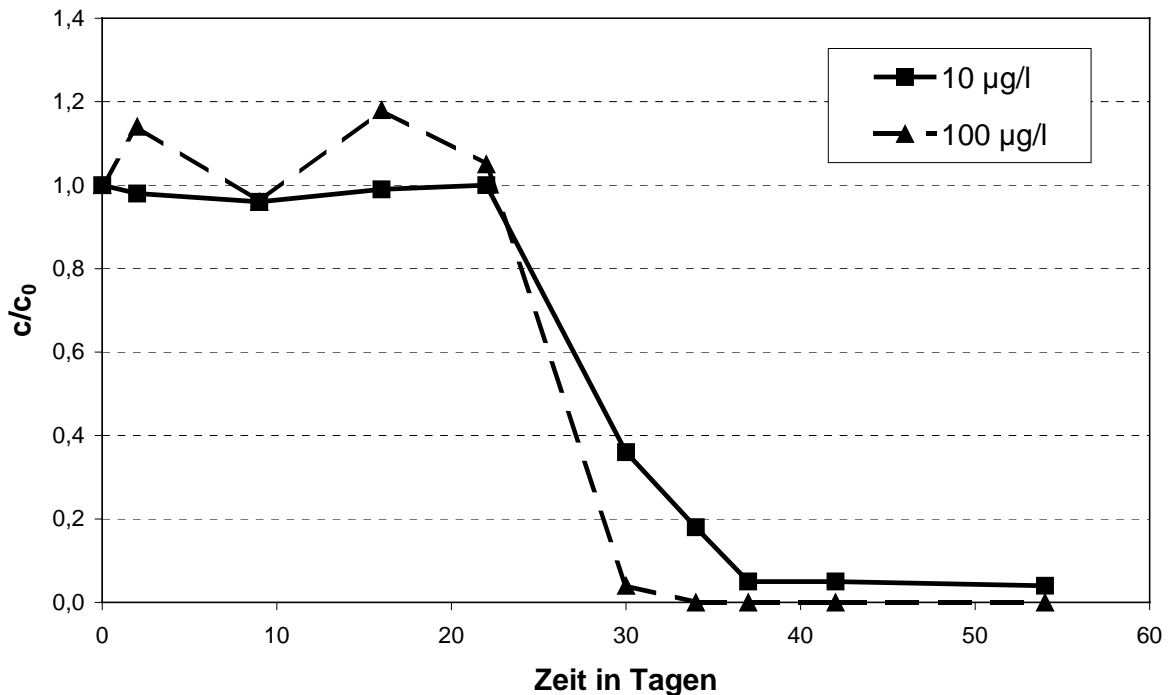


Bild 5.7: Abbaueversuche für **TPPO** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Januar 2002)

Der Abbau im Testfilter erfolgt für beide Anfangskonzentrationen erst nach einem Zeitraum von 22 Tagen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung zu früheren Untersuchungen, nach denen TPPO als wasserwerksrelevant eingestuft wurde. Die Geschwindigkeit des Abbaus nach 22 Tagen ist bei 100 µg/l geringfügig höher als bei 10 µg/l, eine signifikante Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Anfangskonzentration ließ sich allerdings nicht feststellen.

Der in Kapitel 10 beschriebene Metabolit DPPO wurde ebenfalls mit 10 bzw. 100 µg/l im Testfilter dotiert. Hierbei zeigte sich auch nach 34 Tagen kein Abbau (Bild 10.5). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den übrigen Ergebnissen zum DPPO-Abbauverhalten (s. Kap. 10).

5.6 HPS

1, 10 und 100 µg/l HPS wurden innerhalb von drei Tagen nach der Dotierung vollständig abgebaut (Bild 5.8 bis 5.10). Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass die Bildung bzw. der Abbau der Metaboliten BPS und SPS deutlich verzögert war.

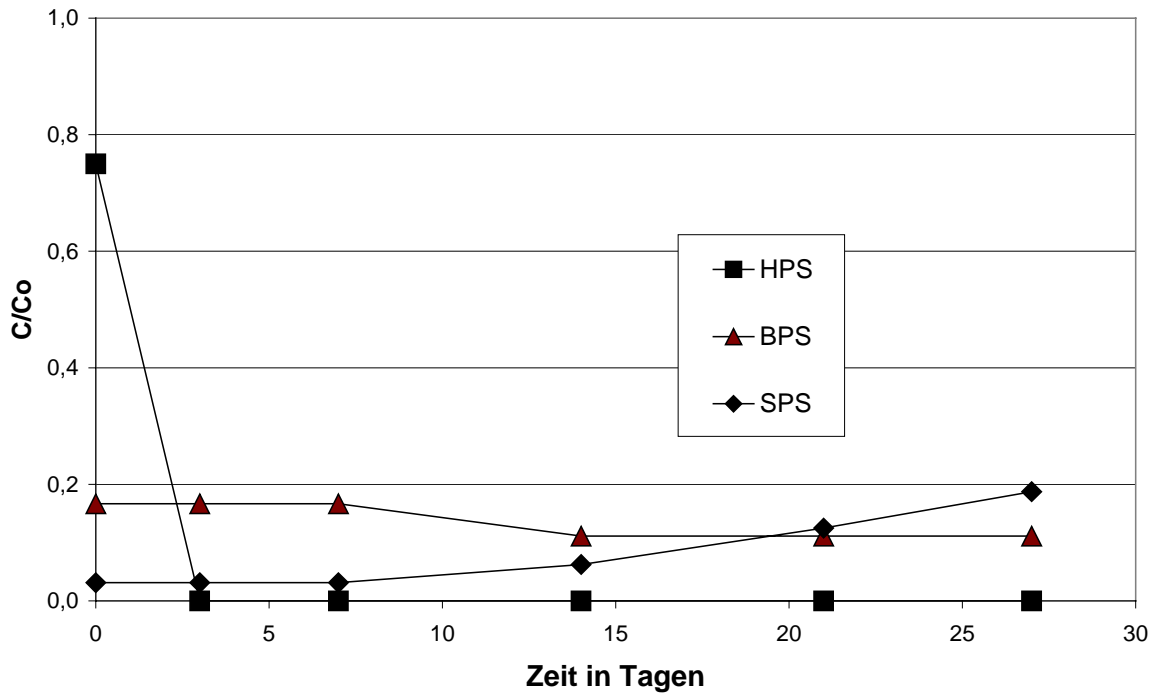


Bild 5.8: Abbauversuch für **HPS** bei einer Konzentration von 1 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)

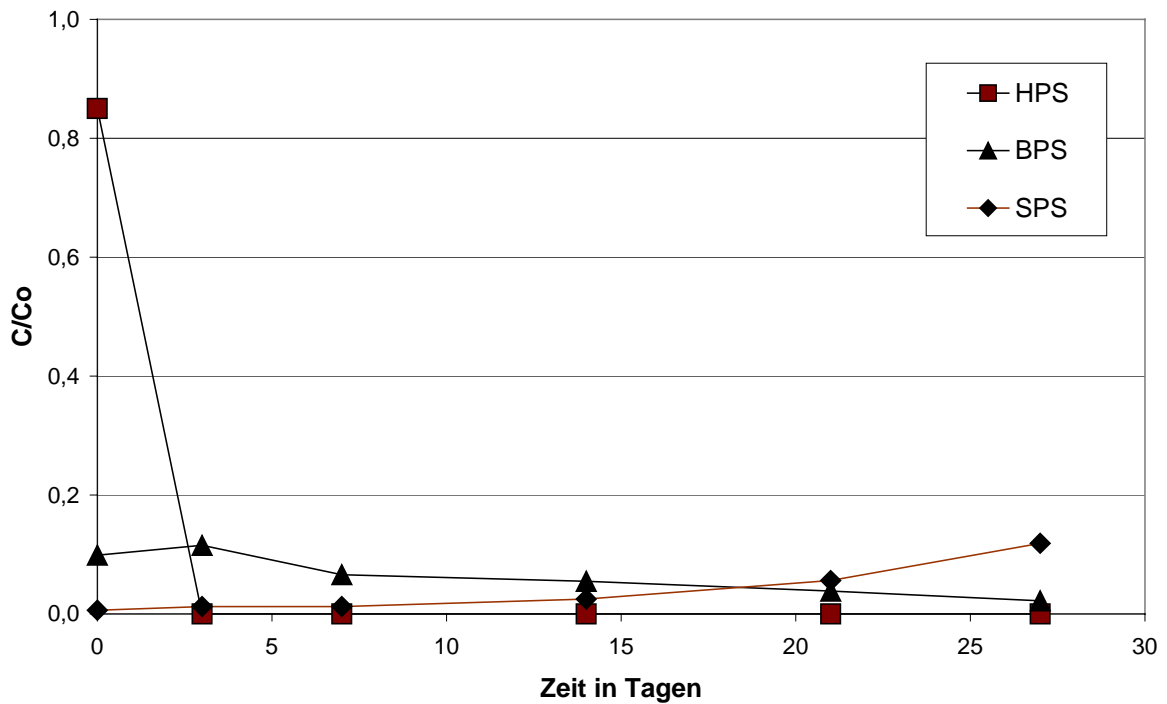


Bild 5.9: Abbauversuch für **HPS** bei einer Konzentration von 10 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)

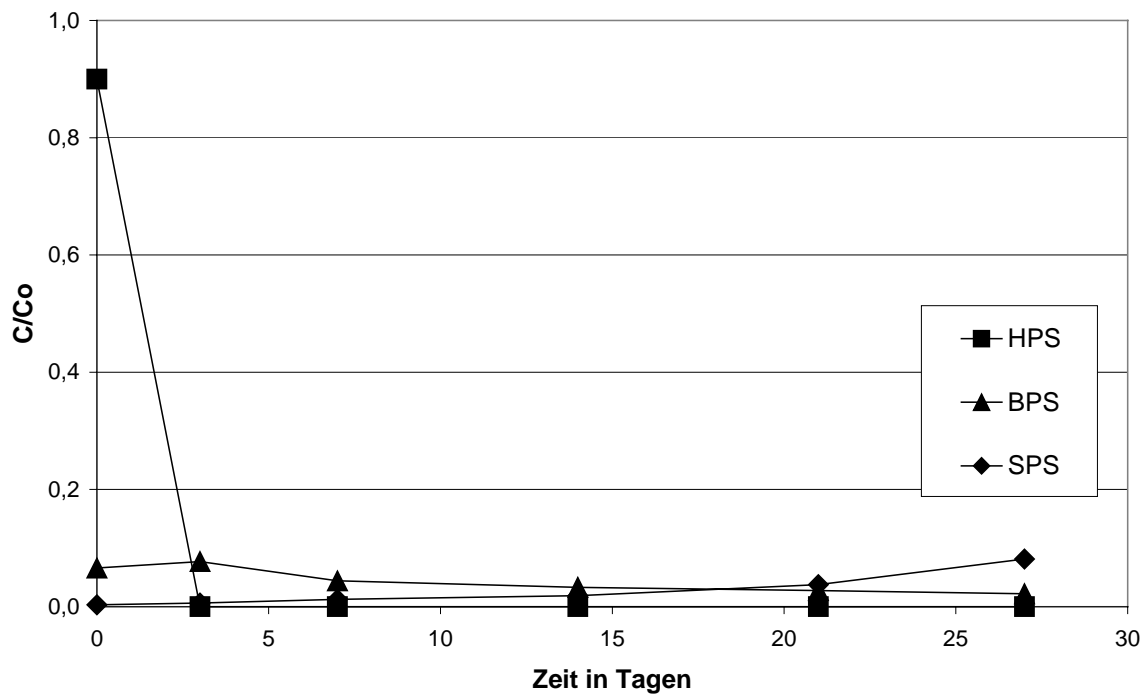


Bild 5.10: Abbaueversuch für *HPS* bei einer Konzentration von 100 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)

5.7 Diuron

Bei Konzentrationen zwischen 1 und 10 µg/l wurde Diuron im VersuchsfILTER nach einem Versuchszeitraum von mehr als 30 Tagen nicht abgebaut.

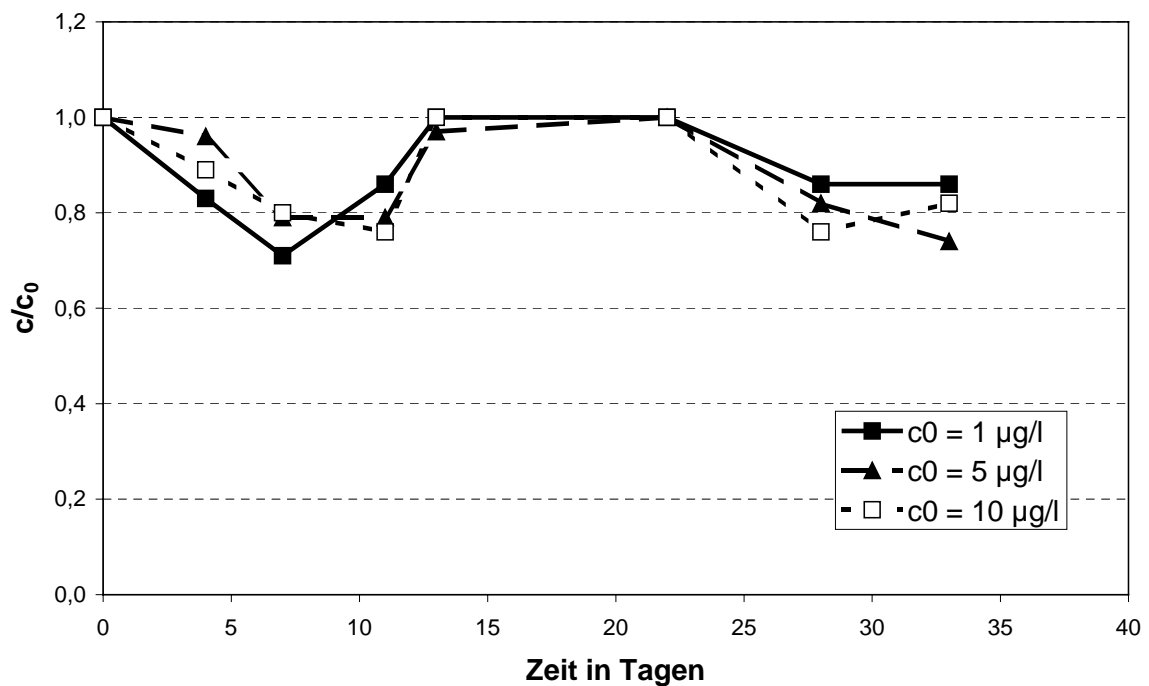


Bild 5.11: Abbaueversuche für *Diuron* bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Wiesbaden

Bei weiteren Versuch mit Konzentrationen von 200 $\mu\text{g/l}$ und 2 mg/l zeigt sich, dass Diuron nur bei 2 mg/l und einer Versuchsdauer von über 40 Tagen abgebaut wurde. Der Abbauswellenwert für Diuron liegt damit zwischen 200 $\mu\text{g/l}$ und 2 mg/l .

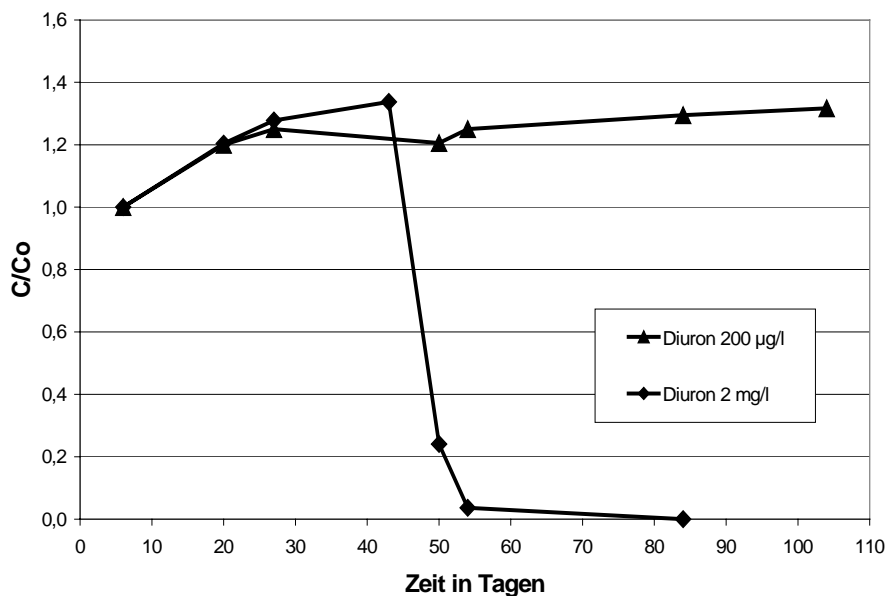


Bild 5.12: Abbaueversuch von *Diuron* in höheren Konzentrationen in Rheinwasser aus Wiesbaden

5.8 Bisphenol A

Bisphenol A wird bei allen drei untersuchten Konzentrationen innerhalb von 5 Tagen zu 50% abgebaut. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Abbaus ist nicht gegeben.

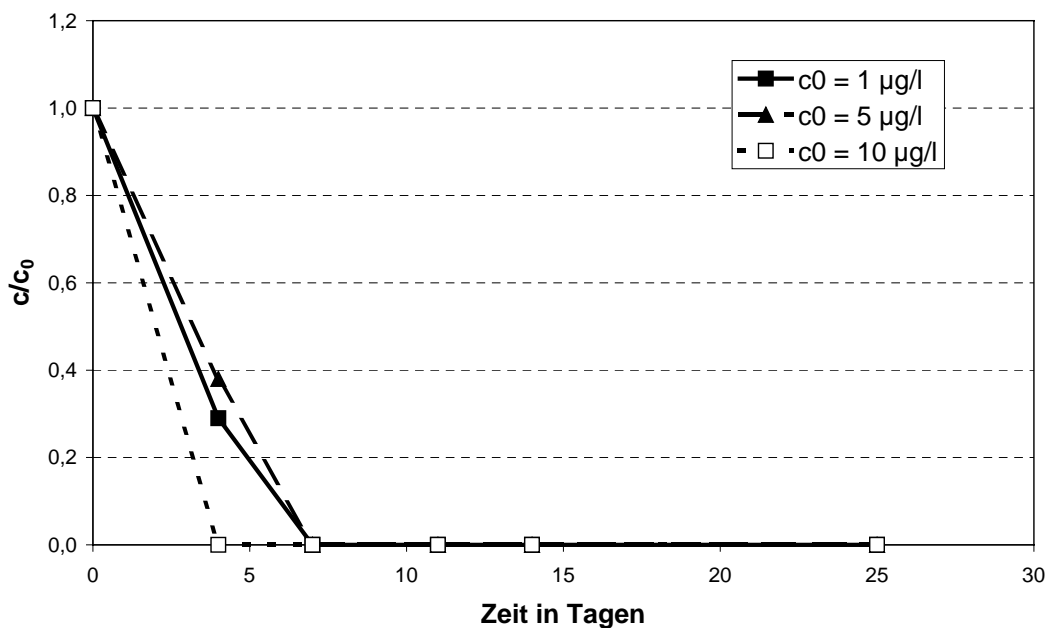


Bild 5.13: Abbaueversuche für *Bisphenol A* bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (Juli 2002)

5.9 Diclofenac

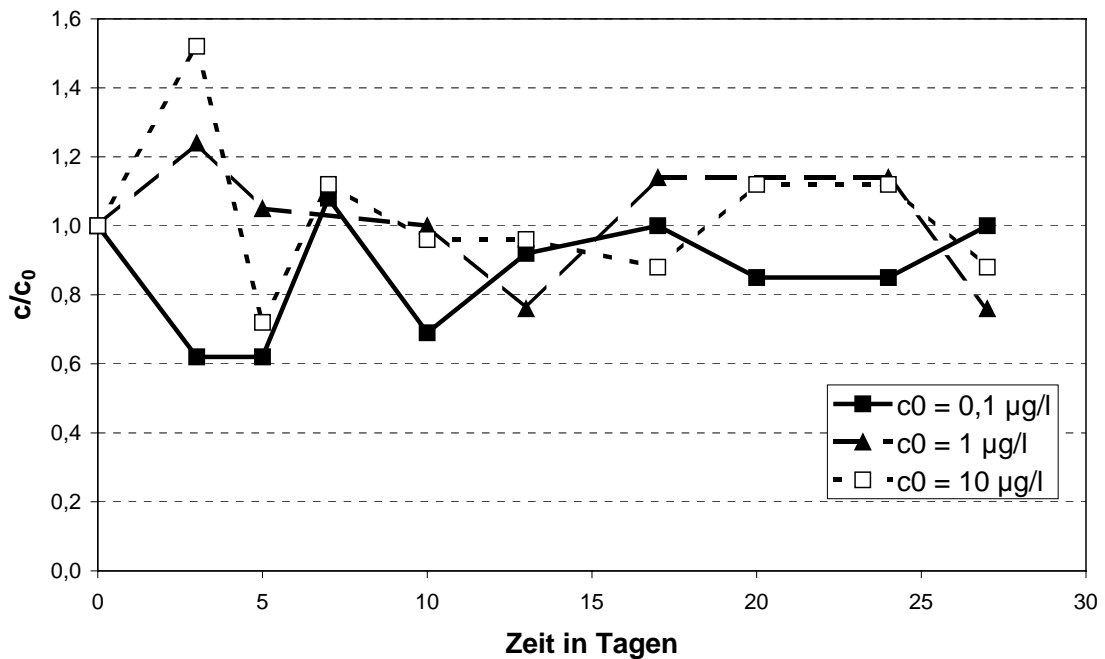


Bild 5.14: Abbauprobungen für *Diclofenac* bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (August 2002)

Mit dem häufig angewendeten Schmerzmittel Diclofenac wurde ein Abbauprobung bei drei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Dabei konnte in diesem Konzentrationsbereich kein Abbau festgestellt werden.

5.10 BIOL-Isomere

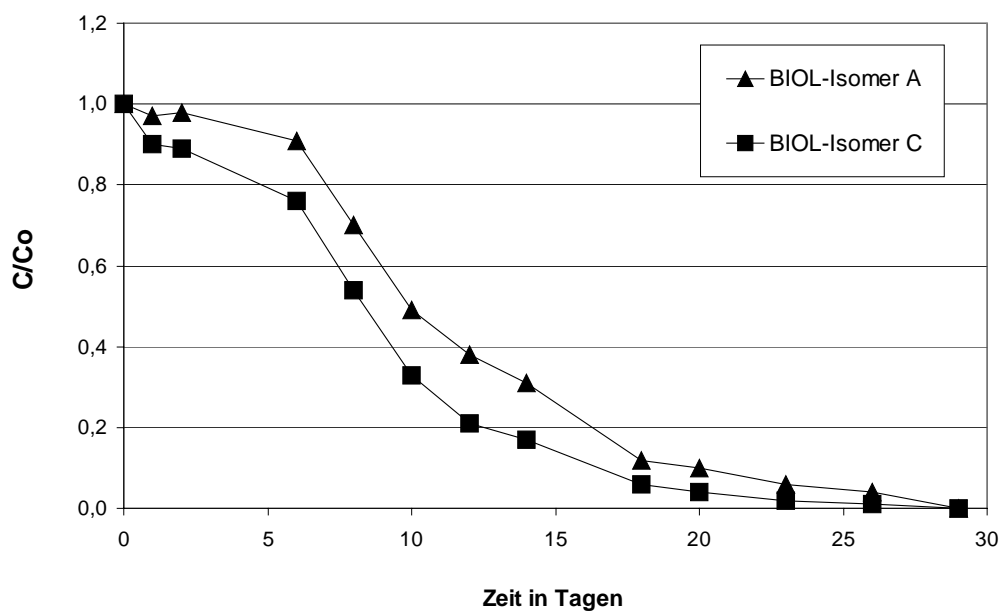


Bild 5.15: Abbauprobung für die **BIOL-Isomeren** A und C bei 100 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden

Der Primärabbau der Biol-Isomeren A und C im Rheinwasser aus Wiesbaden erfolgte für beide Verbindungen bei einer Konzentration von 100 µg/l unabhängig von der Isomerenstellung in einem Zeitraum von 20 Tagen. Bei einer Konzentration von 0,1 µg/l erfolgte kein Abbau.

5.11 Zusammenfassung und Beurteilung der Resultate

In folgendem Bild 5.16 wurde das Abbauverhalten einzelner Substanzen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

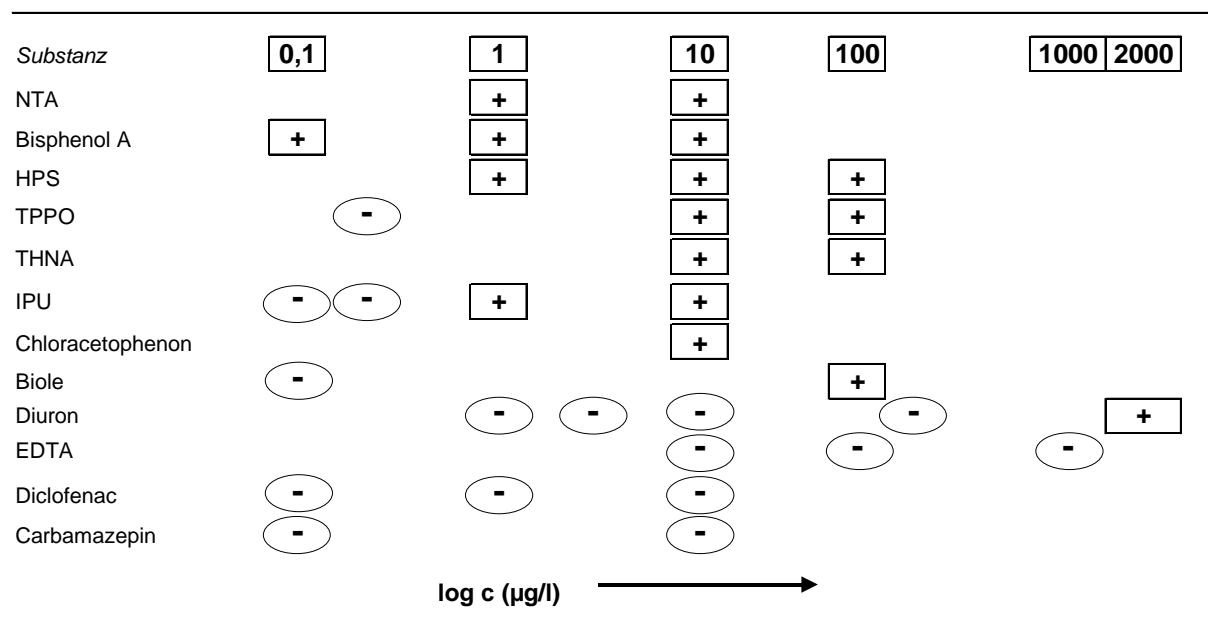


Bild 5.16: Grafische Darstellung des Abbauverhaltens einzelner Verbindungen

Aus dieser Graphik kann die Größenordnung der jeweiligen Schwellenwerte abgeschätzt werden. Beispielsweise ergibt sich aus den vorliegenden Ergebnissen für IPU oder TPPO eine Abbauschwelle im Bereich von etwa 1 µg/l oder 5 nanomol/l und für Diuron ein Schwellenwert in der Größenordnung von 1 mg/l.

Messungen an Kläranlagenabläufen haben gezeigt, dass die Mehrzahl der untersuchten Substanzen in den Abläufen kommunaler oder industrieller Kläranlagen in Konzentrationen oberhalb ihres Schwellenwertes vorkommen. In den Abläufen kommunaler Kläranlagen liegen z.B. die Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin und Diclofenac und ausgewählter Pestizide während ihrer Anwendungszeit auch in Mischproben i.d.R. oberhalb 1 µg/l (Tabelle 5.1). Somit wird z.B. der Schwellenwert für Isoproturon überschritten, jedoch nicht für Diuron und für die als nicht abbaubar eingestuftes Carbamazepin und Diclofenac.

Die Konzentrationen der ausgewählten Verbindungen in den industriellen Kläranlagenausläufen liegen häufig im mg/l-Bereich, jedoch wird nur der Schwellenwert für TPPO überschritten.

Somit kann gerade für die im Rahmen des Forschungsvorhabens gut untersuchten Verbindungen TPPO und IPU davon ausgegangen werden, dass der Schwellenwert zur Induktion der abbauenden Mikroorganismen in der Kläranlage überschritten wird und die adaptierten Mikroorganismen in die Vorfluter gelangen.

Tabelle 5.1: Konzentrationen ausgewählter Substanzen in kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen

Substanz	Konzentration im Kläranlagen-Ablauf ($\mu\text{g/l}$)	Literatur
IPU	1,74	[23]
Diuron	0,62	[23]
Metamitron	4,96	[23]
Mecoprop	1,64	[23]
2,4-DP	2,94	[23]
Carbamazepin	6,3	[28]
Diclofenac	2,1	[28]
TPPO	200	[29]
TCEP	1600	[29]
SPS	1000	[29]
NTA	9,1	[30]
EDTA	700	[30]
DTPA	18,3	[30]

6 Untersuchungen mit Wässern aus dem Längs- und Querprofil des Rheins

6.1 Versuche mit verschiedenen Wässern aus dem Längsprofil des Rheins

Zur Klärung der Frage, ob die Entnahmestelle des Wassers für die Testfilterversuche einen nachweisbaren Einfluss auf den Abbau der untersuchten Einzelstoffe haben kann, wurden Abbauversuche mit fünf verschiedenen Wässern durchgeführt. Hierzu wurde zweimal während der Projektlaufzeit entlang des Rheins nahezu zeitgleich Wasser entnommen und zwischen den Laboratorien ausgetauscht. Mit den Wässern wurden dann in allen drei Laboratorien parallele Abbauversuche mit verschiedenen Einzelstoffen durchgeführt.

Zum ersten Probenahmetermin (Entnahme des Wassers am 23.04.2002, Dotierung der Einzelstoffe am 24.04.2002) wurden Proben von folgenden Stellen entnommen:

- Stein am Rhein, Schweiz (Rhein-km 18)
- Karlsruhe (Rhein-km 359)
- Wiesbaden (Rhein-km 507)
- Köln (Rhein-km 686)
- Andijk am Ijsselmeer, Niederlande

Die fünf Wässer unterscheiden sich deutlich in ihrem Gehalt an organischen Inhaltsstoffen, wie man leicht an den summarischen Parametern DOC und SAK(254 nm) sieht, deren Zahlenwerte vor und nach dem Testfilterexperiment in den Bildern 6.1 und 6.2 dargestellt sind. Man erkennt, dass die Werte für DOC und SAK(254 nm) die im Längsverlauf des Rheins zunehmende Belastung mit organischen Inhaltsstoffen widerspiegeln. Beide Parameter nehmen von Stein am Rhein über Karlsruhe und Wiesbaden bis nach Köln zu. Die Probenahmestelle am Ijsselmeer, einem stehenden Gewässer, das im wesentlichen aus dem Rhein gespeist wird, fällt durch sehr hohe Werte für beide Parameter auf. Bereits diese Daten deuten darauf hin, dass das Wasser aus dem Ijsselmeer nur bedingt mit dem Wasser aus dem Rhein vergleichbar ist.

Im Verlauf der Testfilterexperimente, die sich über einen Zeitraum von nahezu vier Wochen erstreckten, kam es in allen Wässern durch mikrobielle Abbauvorgänge zu einer signifikanten Reduzierung der Gehalte an organischen Verbindungen, was sich in einer Abnahme der Werte für DOC und SAK(254 nm) auswirkte.

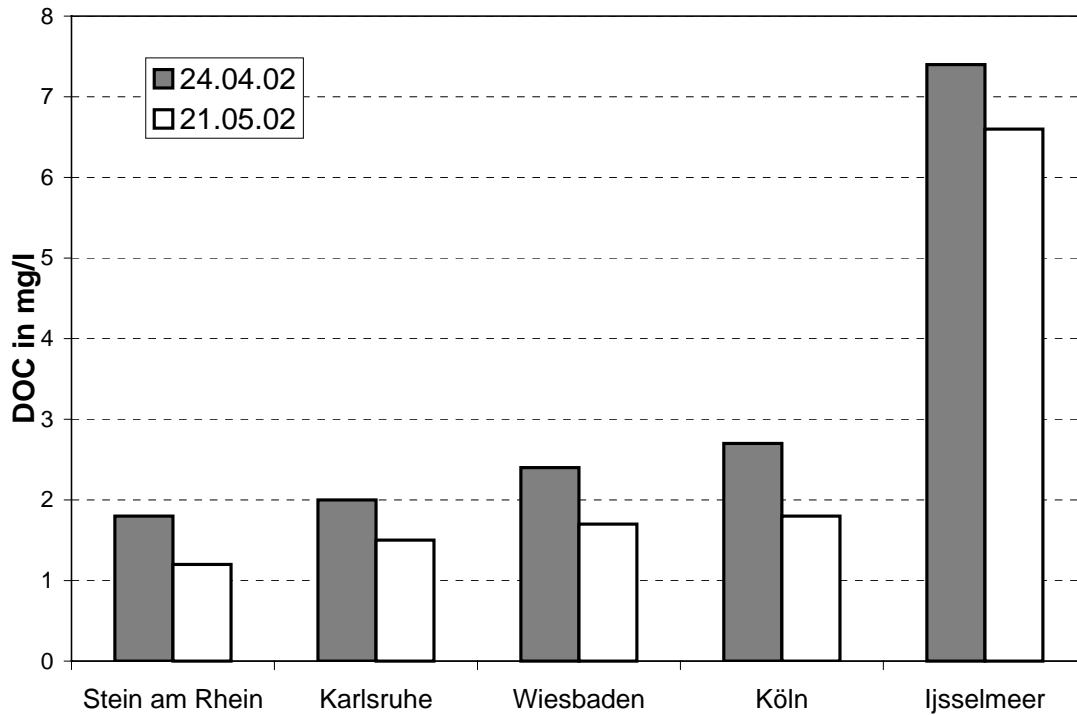


Bild 6.1: DOC-Gehalte an fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 24.04.2002)

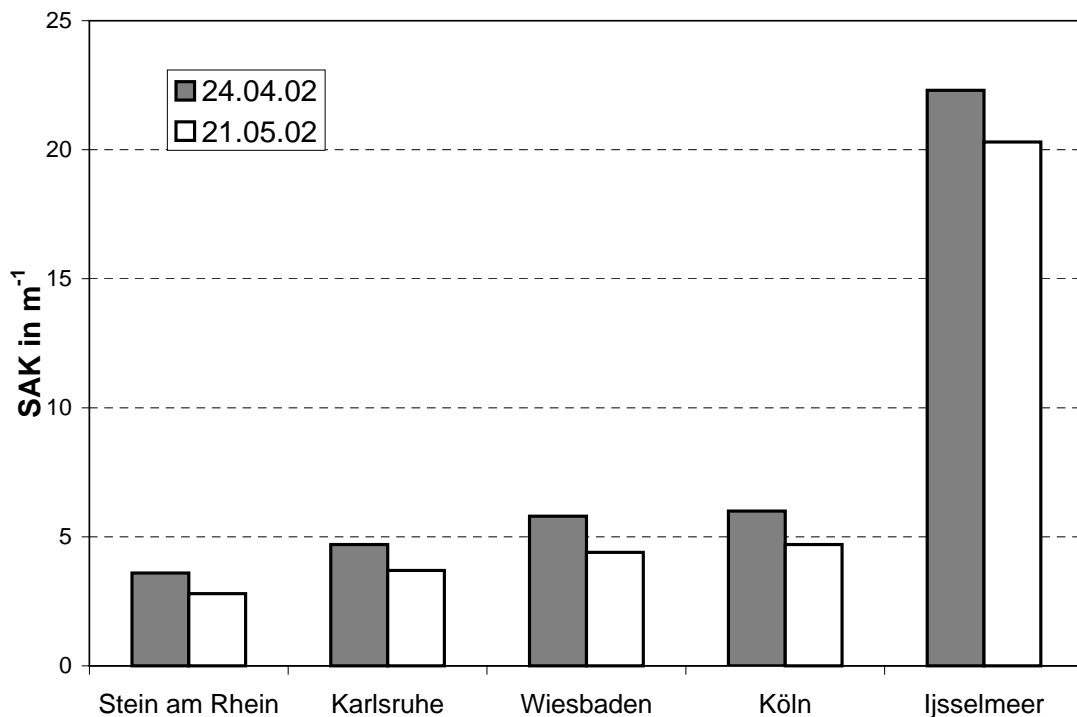


Bild 6.2: SAK(254 nm)-Werte für fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 24.04.2002)

Die Wässer aus den fünf Probenahmestellen am Rhein unterschieden sich jedoch nicht nur in ihrem Gehalt an organischen Wasserinhaltsstoffen, sondern auch in ihrer

mikrobiologischen Charakteristik. Um mikrobiologische Kenngrößen der Wässer vergleichen und mögliche Ursachen für eine unterschiedliche Elimination organischer Einzelstoffe aufzeigen zu können, wurden in allen Proben zu Beginn der Testfilterversuche und zu zwei Zeitpunkten während der Laufzeit der Versuche die Parameter Gesamtzellzahl und Koloniezahl bestimmt. Die Methoden zur Bestimmung der beiden mikrobiologischen Parameter sind ausführlich in [31] beschrieben. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Bildern 6.3 und 6.4 zusammengestellt.

Man erkennt, dass sich für beide Parameter abhängig von der Entnahmestelle deutlich unterschiedliche Zahlenwerte ergeben, wobei die Differenzen zwischen den Messstellen für die Koloniezahlen noch ausgeprägter sind als für die Gesamtzellzahlen. Jedoch lässt sich für beide Parameter im Rheinlängsverlauf kein einheitliches Bild erkennen. Erfahrungen aus einem längeren mikrobiologischen Messprogramm am Rhein haben darüber hinaus gezeigt, dass einzelne Messungen an einer Messstelle oftmals nicht sehr aussagekräftig sind und erst durch Betrachtung von Messreihen über längere Zeiten sinnvolle Aussagen erhalten werden können [31]. So darf beispielsweise der vergleichsweise hohe Messwert für die Koloniezahl in der Probe aus der Probenahmestelle Köln (siehe Bild 6.4) nicht überbewertet werden und sollte eher als Mass für die Streubreite der angewendeten Methode verstanden werden. Einheitlich bei allen Untersuchungsreihen ist jedoch, dass Gesamtzellzahl und Koloniezahl in der wässrigen Phase während der Versuchslaufzeit abnehmen. Das Wachstum des Biofilms wird bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

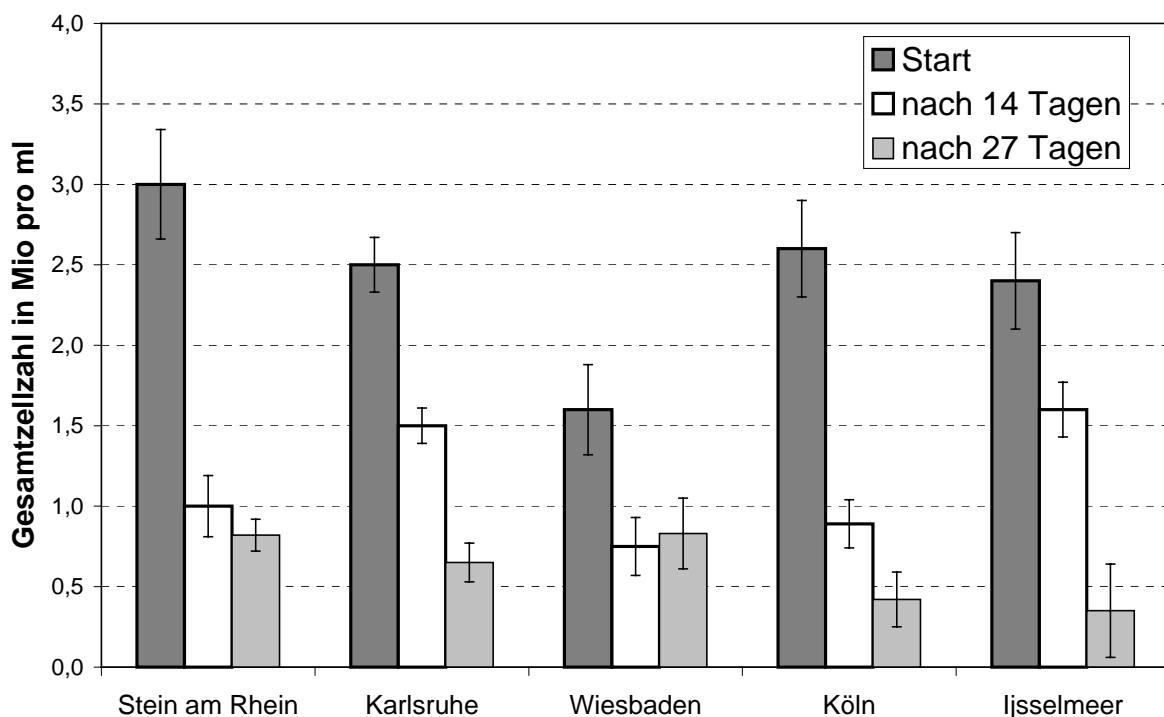


Bild 6.3: Gesamtzellzahl vor und während der Testfilterexperimente

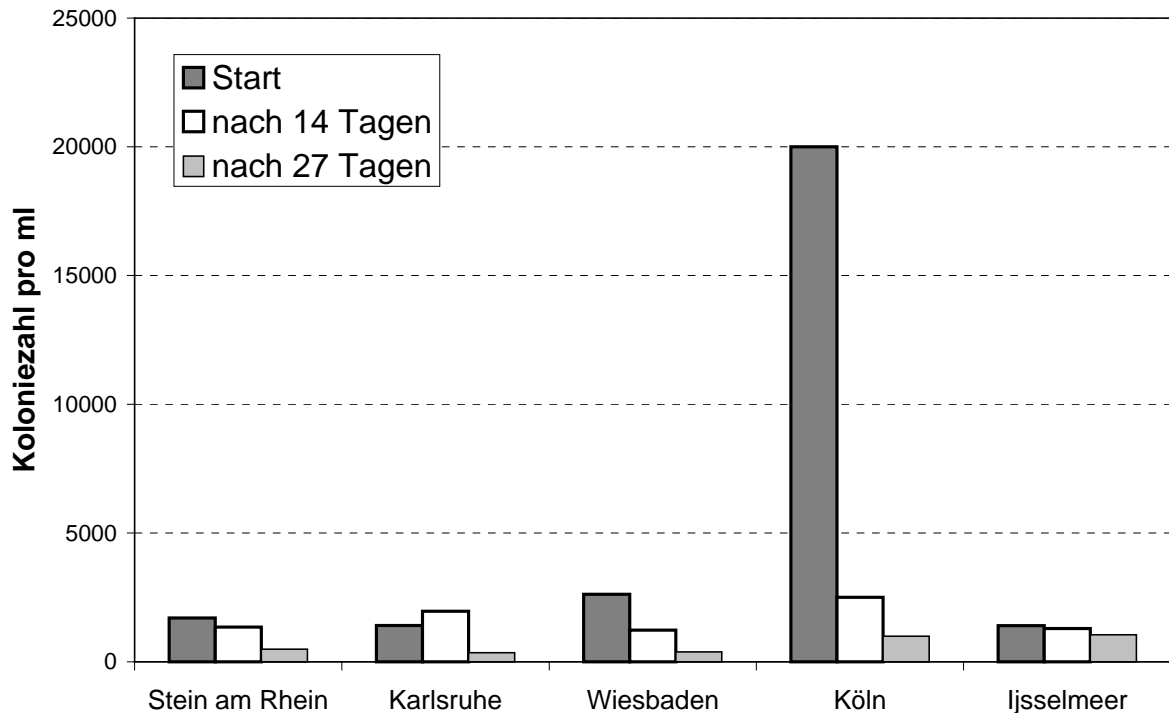


Bild 6.4: Koloniezahl (7 Tage, 20 °C, R2A-Agar, Details siehe [31]) vor und während der Testfilterexperimente

Um die bei der ersten Längsprofilbeprobung erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen und um das Abbauverhalten neuer Verbindungen untersuchen zu können, wurden zu einem zweiten Probenahmetermin (Entnahme des Wassers am 30.10.2002, Dotierung der Einzelstoffe am 31.10.2002) wiederum fünf Wässer aus dem Längsverlauf des Rheins entnommen und für Abbaubersuche mit dem Testfilter eingesetzt. Bei dieser zweiten Beprobung wurde Wasser an denselben Probenahmestellen wie beim ersten Termin entnommen, nur die Stelle Wiesbaden wurde durch die Probenahmestelle Bimmen (Rhein-km 865) ersetzt. Auch für die fünf Wässer des zweiten Probenahmetermins wurde eine allgemeine Charakterisierung der organischen Matrix durch Messung der summarischen Parameter DOC und SAK(254 nm) durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse zeigen die Bilder 6.5 und 6.6. Auf eine mikrobiologische Charakterisierung der Wässer wurde verzichtet.

Man erkennt aus den Daten in Bild 6.5 und Bild 6.6, dass auch zum zweiten Beprobungstermin eine Zunahme der organischen Belastung – und damit der Parameter DOC und SAK(254 nm) – im Rheinlängsverlauf auftrat. Im Vergleich zum ersten Termin waren die Werte für DOC und SAK(254 nm) – mit Ausnahme der Entnahmestelle am Ijsselmeer – deutlich höher. Die Probenahmestelle am Ijsselmeer zeichnete sich durch einen im Verhältnis zum DOC geringen SAK(254 nm)-Wert aus, was auf einen relativ geringen Anteil an aromatischen Wasserinhaltsstoffen hindeutet.

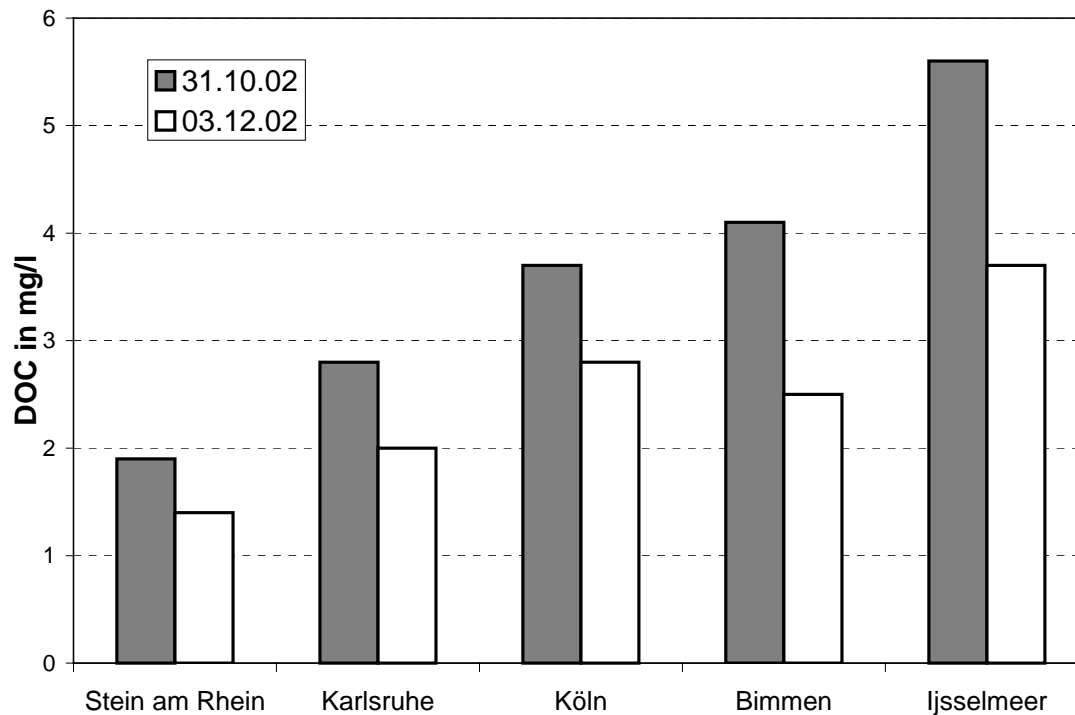


Bild 6.5: DOC-Gehalte an fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 31.10.2002)

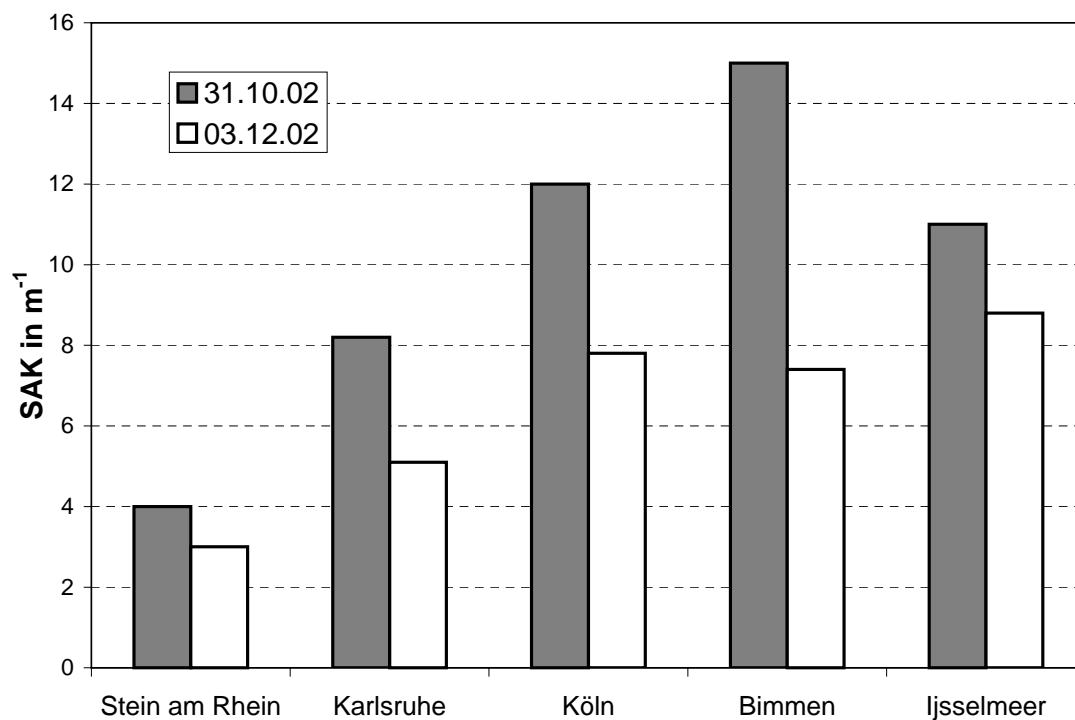


Bild 6.6: SAK(254 nm)-Werte für fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 31.10.2002)

Zu beiden Terminen wurden mit den jeweils fünf Wässern aus dem Längsverlauf des Rheins Testfilterversuche zum Abbau verschiedener Einzelstoffe durchgeführt. Die

Ergebnisse dieser Versuche werden nachfolgend getrennt für die einzelnen Verbindungen vorgestellt und diskutiert.

- **IPU**

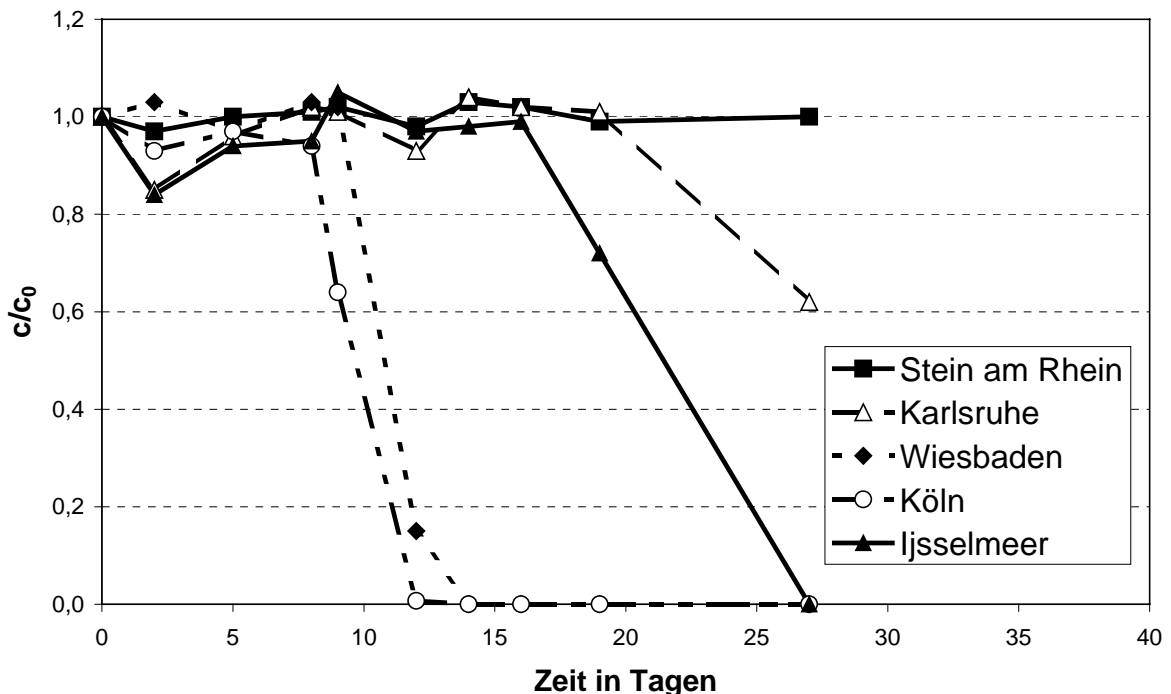


Bild 6.7: Abbauprobe für **IPU** mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)

Man erkennt in Bild 6.7 deutliche Unterschiede im Abbauverhalten von IPU in den fünf Wässern. Während in den Rheinwässern aus Wiesbaden und Köln ein 50%iger Abbau nach einer Zeit von 10 bis 11 Tagen eintritt, wird in dem Wasser aus Stein am Rhein während der Versuchslaufzeit kein Abbau beobachtet. In dem Wasser aus dem Rhein bei Karlsruhe beginnt der stark verzögerte mikrobielle Abbau erst zum Ende des Versuches. In dem Wasser aus dem Ijsselmeer findet ein relativ langsamer Abbau statt. Hier beträgt die Zeit bis zu einem 50%igen IPU-Abbau etwa 22 Tage.

Um einen Hinweis auf die Ursache des unterschiedlichen Abbauverhaltens zu erhalten, wurden zusätzlich vor der Dotierung in allen fünf Rheinwässern die Originalgehalte an IPU bestimmt. Die hierbei gemessenen Konzentrationen betragen 10 ng/l bei Stein am Rhein, 50 ng/l bei Karlsruhe, 70 ng/l bei Wiesbaden, 100 ng/l bei Köln und 60 ng/l im Ijsselmeer. Es deutet sich also ein Zusammenhang an zwischen der Vorbelastung der Originalwässer und der Geschwindigkeit des mikrobiellen Abbaus von IPU im Testfilterexperiment, wie dies bereits in Kapitel 4.3 beschrieben wurde.

- **Chlortoluron**

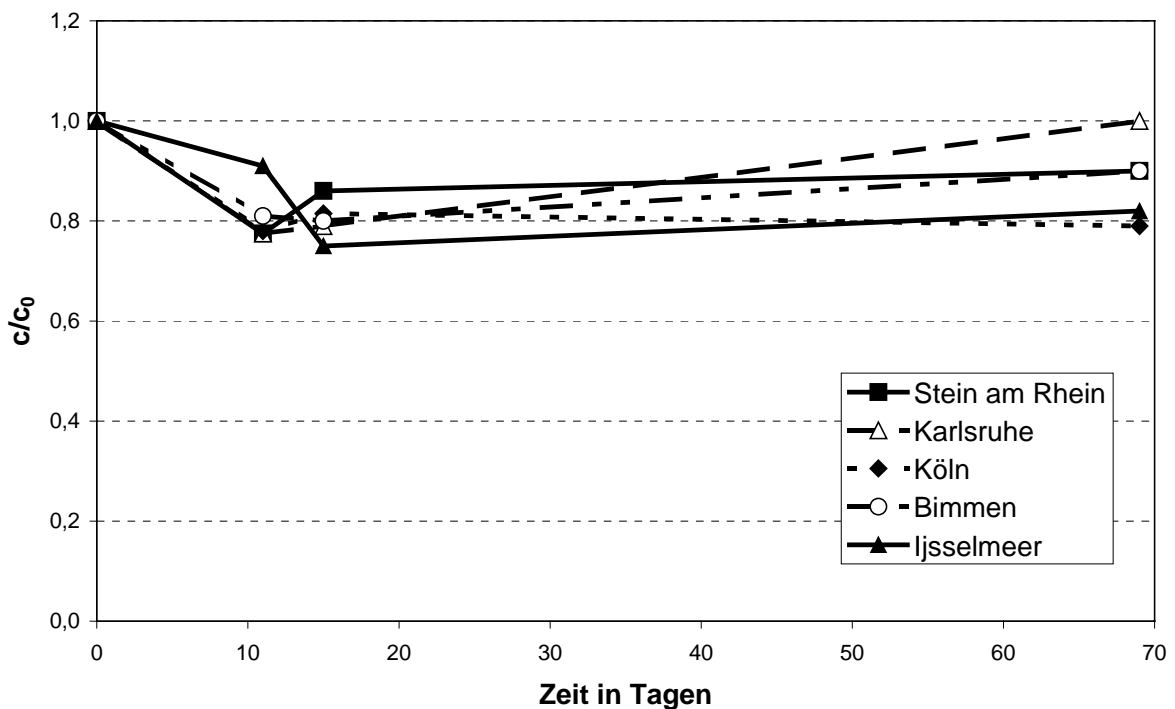


Bild 6.8: Abbauprobungen für **Chlortoluron** mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)

Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die für IPU erhalten wurden, zeigt Bild 6.8, dass Chlortoluron in allen fünf Rheinwässern selbst nach einer Versuchslaufzeit von über 65 Tagen nicht abgebaut wird.

- **TPPO**

Bei den Abbauprobungen mit TPPO treten – wie dies bereits für IPU beobachtet wurde – deutliche Unterschiede zwischen den Wässern auf. In den Rheinwässern aus Wiesbaden und Köln findet ein 50%iger Abbau des TPPO nach einer Zeit von etwa 18 Tagen statt, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Wässern aus Wiesbaden und Köln festzustellen sind. In den drei anderen Rheinwässern wird TPPO während der Versuchslaufzeit von über 30 Tagen nicht abgebaut.

Um dieses Ergebnis in einer zweiten Versuchsreihe zu bestätigen, wurden dieselben Abbauprobungen auch mit den Wässern, die beim zweiten Probenahmetermin aus dem Rhein entnommen wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Bild 6.10 dargestellt.

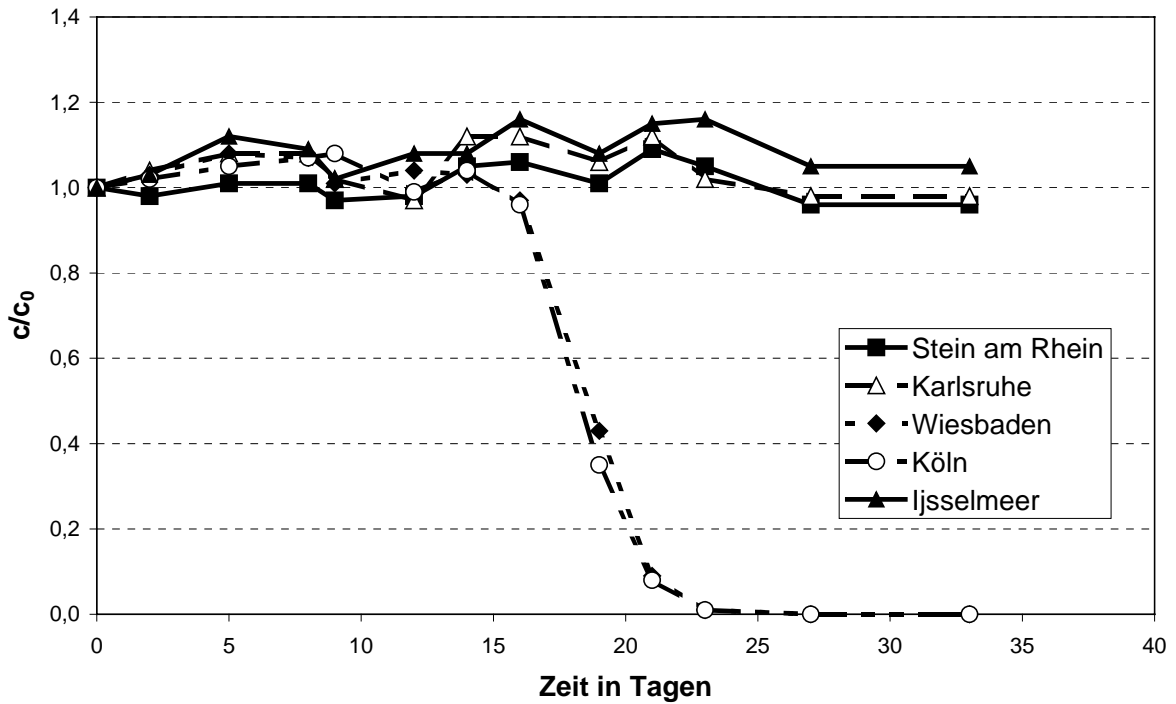


Bild 6.9: Abbauprobungen für *TPPO* mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)

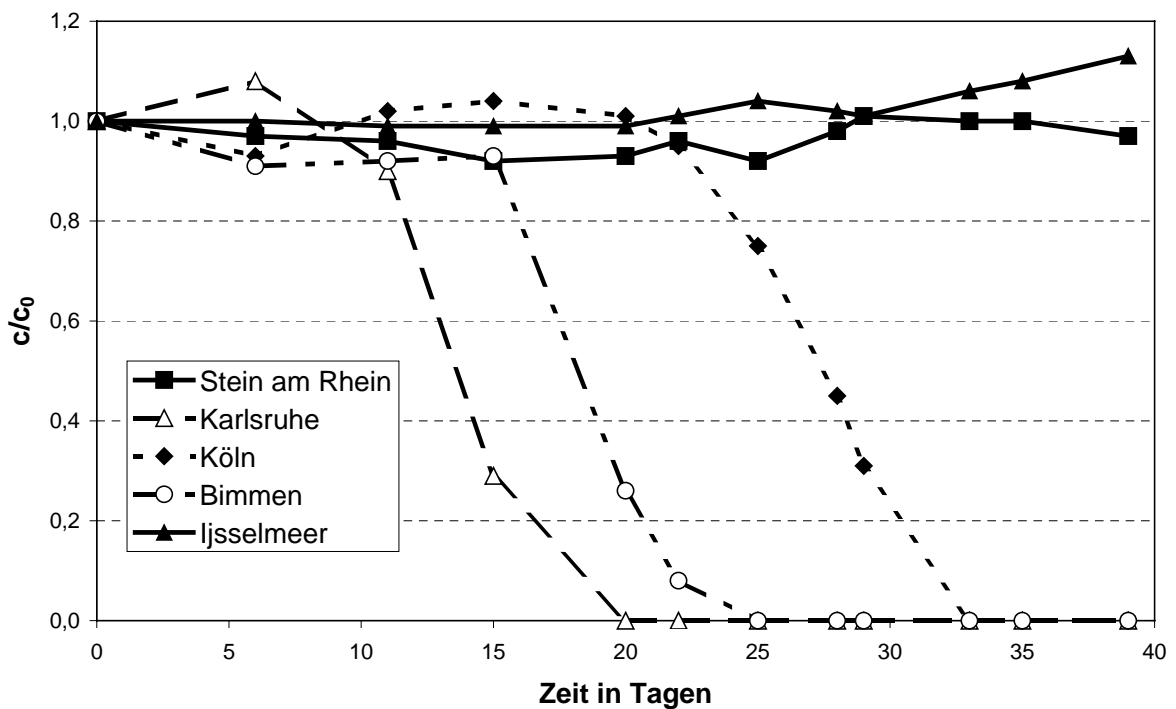


Bild 6.10: Abbauprobungen für *TPPO* mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)

Man erkennt, dass auch bei der zweiten Beprobung ein unterschiedliches Abbauverhalten in den verschiedenen Wässern auftritt. Für die Entnahmestelle Köln wurde zu

beiden Terminen ein TPPO-Abbau festgestellt, allerdings unterscheiden sich die Zeiten bis zu einem 50%igen Abbau deutlich. Die Ursache des raschen TPPO-Abbaus im Rheinwasser aus Karlsruhe beim zweiten Termin könnte in einer Vorbelastung des Rheins mit TPPO, die zu diesem Zeitpunkt festgestellt wurde (siehe Bild 13.4), liegen. Wie bei der ersten Beprobung zeigten die Rheinwässer aus Stein und dem Ijsselmeer wiederum keinen Abbau.

Parallel zu den Gehalten an TPPO wurden bei dieser zweiten Versuchsreihe auch die Konzentration des Metaboliten DPPO bestimmt (Bild 6.11). Details zum mikrobiellen Abbau von TPPO und der Bildung des Metaboliten DPPO sind in Kapitel 10 beschrieben.

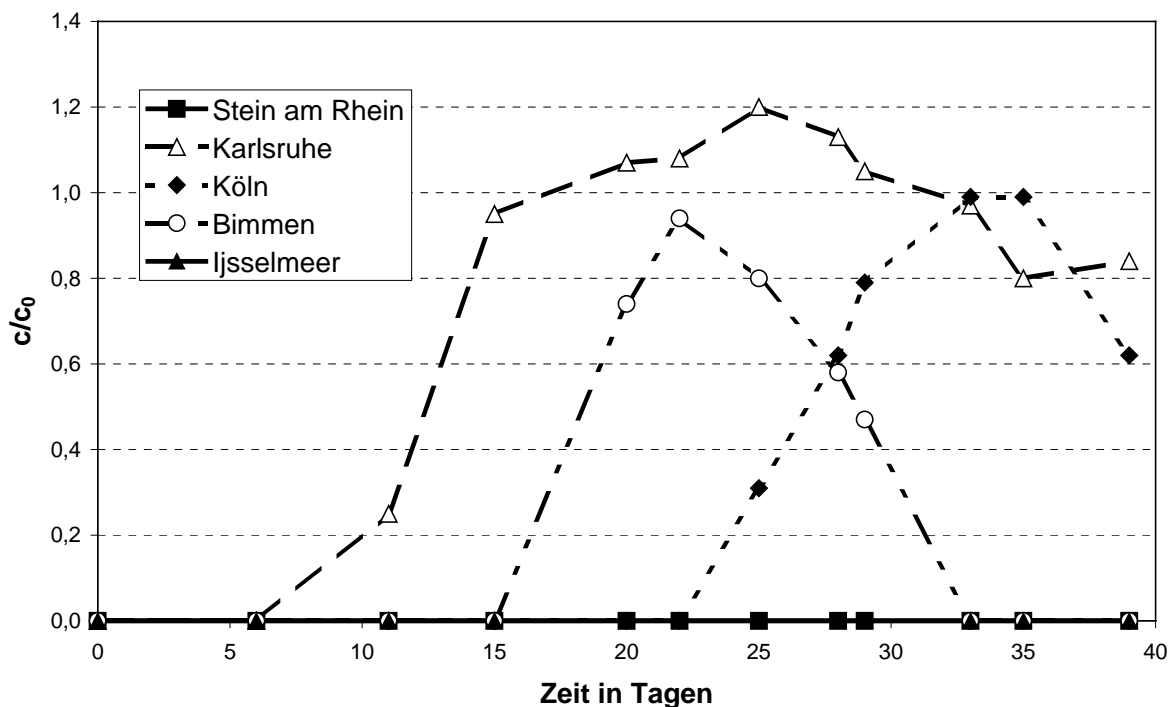


Bild 6.11: *DPPO*-Bildung beim Abbauversuch für *TPPO* mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)

Die in Bild 6.11 dargestellten Ergebnisse für die DPPO-Bildung zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Abbauergebnissen für TPPO. Im Rheinwasser aus Karlsruhe, in dem der schnellste TPPO-Abbau beobachtet wurde, bildet sich auch zuerst DPPO. In den Rheinwässern aus Bimmen und Köln setzt die DPPO-Bildung verzögert ein und in den Rheinwässern aus Stein und dem Ijsselmeer wird keine Bildung von DPPO beobachtet.

In den Rheinwässern, in denen es zu einem Abbau des TPPO und damit zu einer Bildung des DPPO kommt, lässt sich aus den Daten in Bild 6.11 ein Abbau des DPPO

ablesen, der wiederum von der Entnahmestelle des Wassers abhängt. Während im Rheinwasser aus Karlsruhe die DPPO-Konzentration einen maximalen Wert erreicht, der einer vollständigen Umsetzung des TPPO zu DPPO entspricht, und dann nahezu konstant bleibt oder nur leicht abnimmt, durchläuft die DPPO-Konzentration in den Wässern aus Bimmen und Köln ein deutliches Maximum und nimmt dann in beiden Fällen schnell wieder ab. Im Rheinwasser aus Bimmen, in dem die DPPO-Bildung deutlich früher einsetzt als in dem Rheinwasser aus Köln, wird DPPO während der Versuchslaufzeit sogar komplett abgebaut. Der DPPO-Abbau scheint also in den Rheinwässern aus Bimmen und Köln deutlich schneller zu erfolgen als in den drei anderen Rheinwässern.

- **HPS**

Wie bereits zuvor ausgeführt, kann beim Abbau von HPS die Bildung der Metabolite BPS und SPS verfolgt werden (siehe Kapitel 5.6). In den Bildern 6.12 bis 6.14 sind daher für die fünf Rheinwässer die Konzentrationsverläufe aller drei Verbindungen dargestellt.

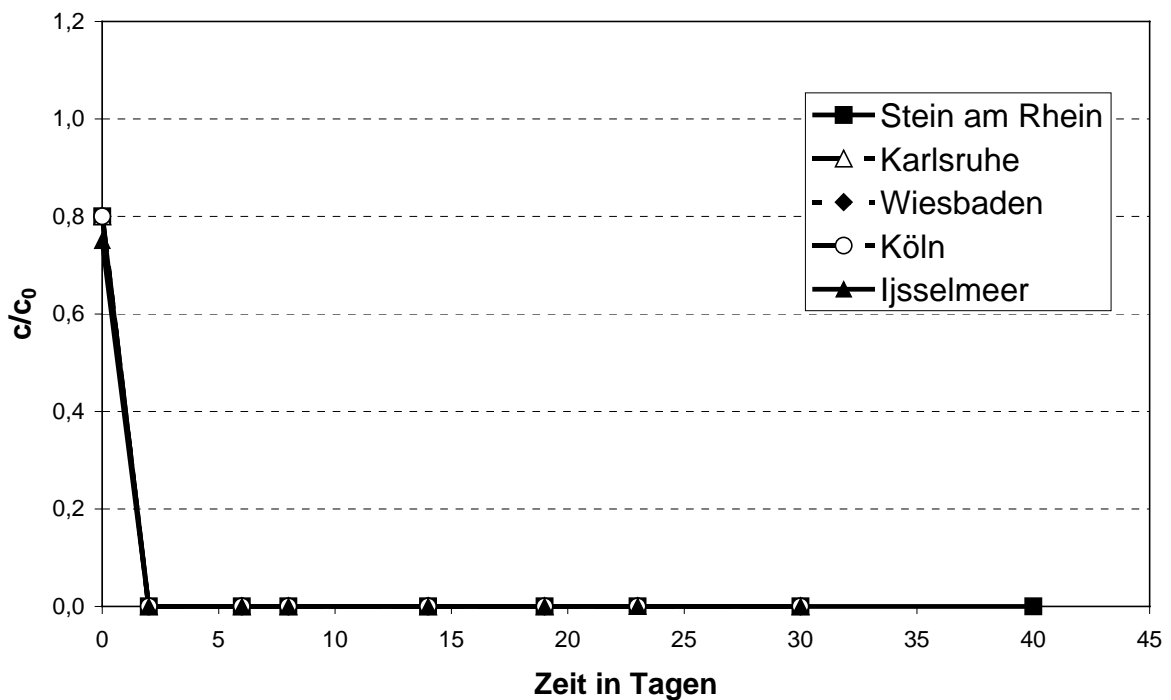


Bild 6.12: Abbauversuche für **HPS** mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)

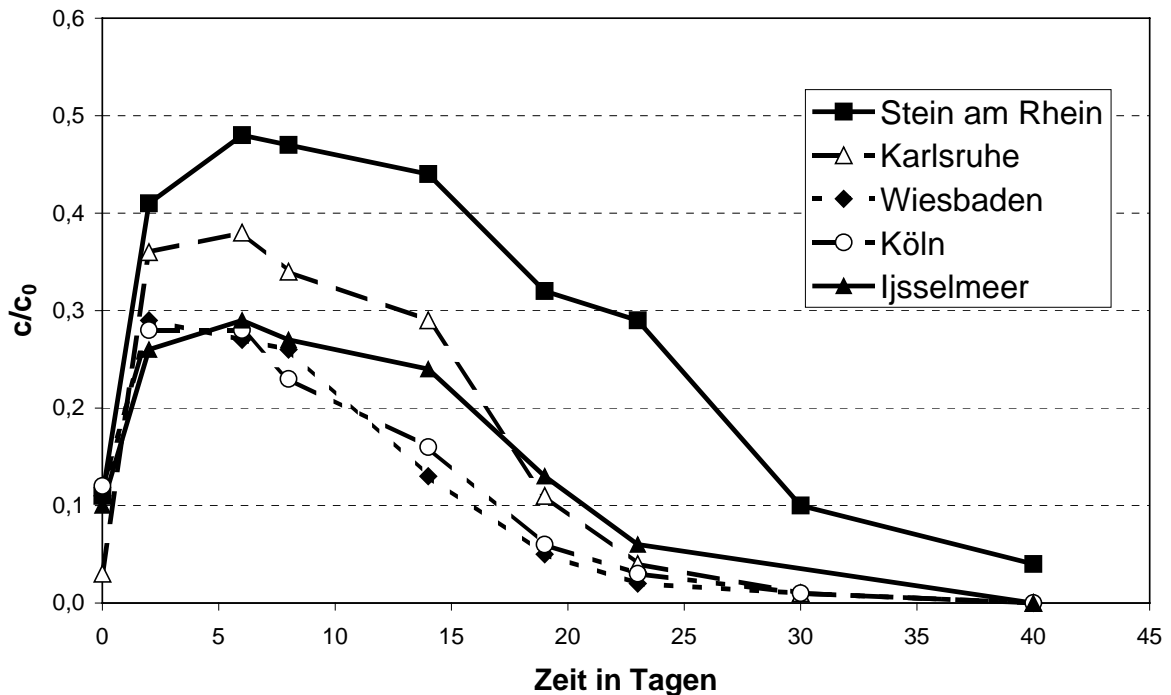


Bild 6.13: *BPS*-Bildung bei Abbauversuchen für *HPS* mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)

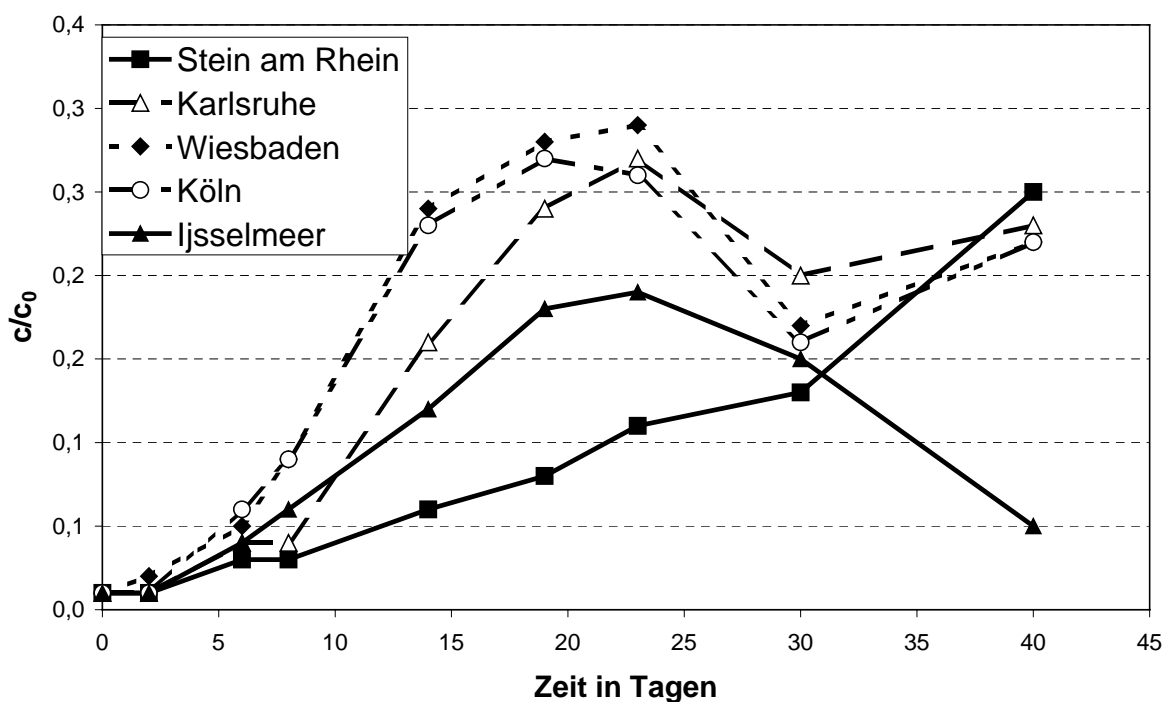


Bild 6.14: *SPS*-Bildung bei Abbauversuchen für *HPS* mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)

Man erkennt aus Bild 6.12, dass der Primärabbau von HPS in allen fünf Rheinwässern innerhalb sehr kurzer Zeit erfolgt. Bereits bei der ersten Probenahme waren die

ermittelte Gehalte an HPS in allen Testfiltern signifikant geringer als die dotierten Konzentrationen. Aufgrund der hohen Abbaugeschwindigkeiten lassen sich für HPS mit dem Testfilterversuch keine Unterschiede zwischen den Wässern erkennen. In allen fünf Wässern führt der Abbau von HPS zu der Bildung von BPS (Bild 6.13) und nachfolgend zu der Bildung von SPS (Bild 6.14). Die Bildungsgeschwindigkeit für SPS ist allerdings in den fünf Rheinwässern unterschiedlich und folglich entstehen auch in allen Wässern unterschiedliche Mengen an BPS. Wie Bild 6.14 zeigt, erfolgt die SPS-Bildung in Rheinwasser aus Wiesbaden und Köln am schnellsten und in Rheinwasser aus Stein am Rhein am langsamsten. Folglich ist die Konzentration des zwischenzeitlich entstehenden BPS in dem Wasser aus Stein am Rhein am höchsten und in den Wässern aus Wiesbaden und Köln am geringsten (siehe Bild 6.13).

- **NTA und EDTA**

Wie Bild 6.15 zeigt wird der synthetische Komplexbildner NTA in allen fünf Rheinwässern relativ rasch abgebaut. Der Abbau erfolgt allerdings in den Wässern aus Stein am Rhein und dem Ijsselmeer deutlich langsamer als in den anderen drei Wässern.

EDTA dagegen erweist sich in allen fünf Rheinwässern als persistent und wird nicht abgebaut (Bild 6.16).

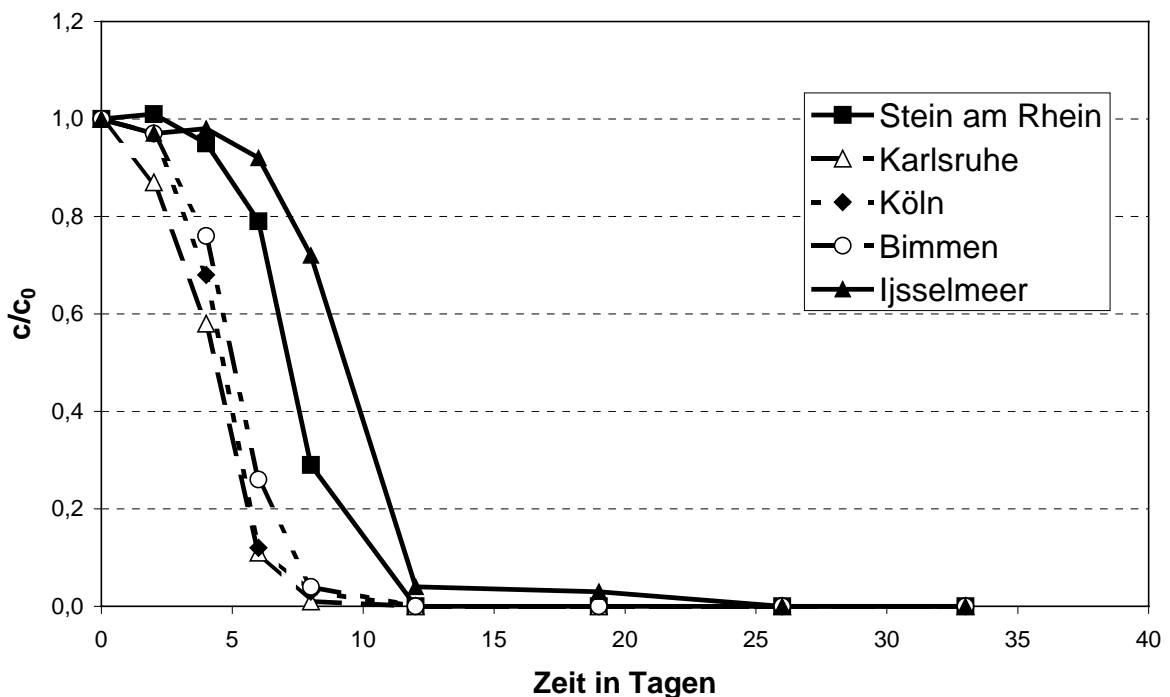


Bild 6.15: Abbauprobungen für **NTA** mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Dezember 2002)

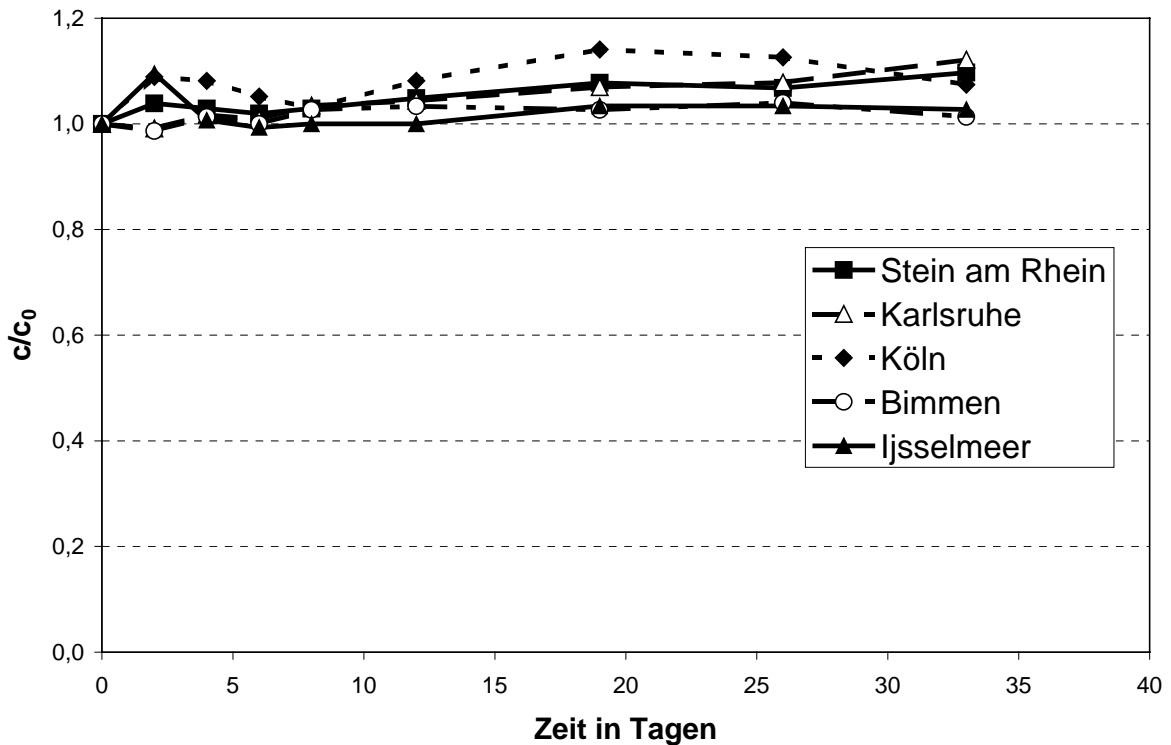


Bild 6.16: Abbauversuch für **EDTA** mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Dezember 2002)

Auch für die beiden Komplexbildner wurde in allen fünf Rheinwässern die Originalgehalte bestimmt. Die gemessenen NTA-Konzentrationen betragen 0,3 µg/l bei Stein am Rhein, 0,9 µg/l bei Karlsruhe, 1,6 µg/l bei Köln, 1,4 µg/l bei Bimmen und 0,9 µg/l im Ijsselmeer. Die Konzentrationen an EDTA betragen 0,7 µg/l bei Stein am Rhein, 1,9 µg/l bei Karlsruhe, 6,3 µg/l bei Köln, 4,5 µg/l bei Bimmen und 5,3 µg/l im Ijsselmeer. Wie sich bereits bei den Testfilterversuchen mit IPU andeutete, scheint auch für NTA ein zumindest indirekter Zusammenhang zu bestehen zwischen den Konzentrationen im Rheinwasser und den im Testfilter beobachteten Abbaugeschwindigkeiten.

6.2 Versuche mit verschiedenen Wässern aus dem Querprofil des Rheins

Da aufgrund der in Kapitel 6.1 beschriebenen Ergebnisse der Testfilterversuche ein Zusammenhang zwischen der chemischen und mikrobiologischen Vorbelastung und den Ergebnissen der Abbauversuche vermutet werden kann und zudem für TPPO eine eindeutige Abhängigkeit des mikrobiellen Abbaus von der Entnahmestelle im Längsprofil des Rheins festzustellen war, wurden weitere Testfilterversuche zum Abbau von TPPO durchgeführt. Hierfür wurden Wässer verwendet, die in der Rheingütestation bei Worms entnommen wurden. Die Rheingütestation in Worms bietet die

Möglichkeit, Rheinwasserproben an beiden Flussufern sowie zweimal in der Flussmitte zu entnehmen. Bild 6.17 zeigt die Entnahmestellen für das Rheinwasser aus der Mitte des Flusses.



Bild 6.17: Vorrichtungen zur Probenahme aus der Flussmitte im Rhein bei Worms

Während das bei Worms am linken Rheinufer entnommene Wasser wesentlich durch das Abwasser eines rheinaufwärts gelegenen Unternehmens der chemischen Industrie beeinflusst ist, zeigen die am rechten Ufer entnommenen Proben die Einflüsse durch die Einmündung des Neckars. Für die Testfilterversuche zum TPPO-Abbau wurde das Rheinwasser vom linken Ufer sowie die beiden Wässer aus der Flussmitte eingesetzt, die in den folgenden Abbildungen mit „linkes Ufer + 100 m“ und mit „rechtes Ufer + 100 m“ bezeichnet werden. Zum Zeitpunkt der Entnahme der Rheinwässer bei Worms betragen die TPPO-Gehalte am linken Rheinufer $0,33 \mu\text{g/l}$, an der Entnahmestelle „linkes Ufer + 100 m“ $0,12 \mu\text{g/l}$ und an der Entnahmestelle „rechtes Ufer + 100 m“ ebenfalls $0,12 \mu\text{g/l}$. Die Ergebnisse der TPPO-Versuche sind in Bild 6.18 dargestellt.

Man erkennt, dass ein Abbau von TPPO nur mit dem Rheinwasser vom linken Ufer erfolgt. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist dabei vergleichbar mit den Ergebnissen, die für die Rheinwässer aus Wiesbaden, Köln oder Bimmen erhalten wurden. Mit den beiden Rheinwässern aus der Flussmitte tritt kein TPPO-Abbau auf.

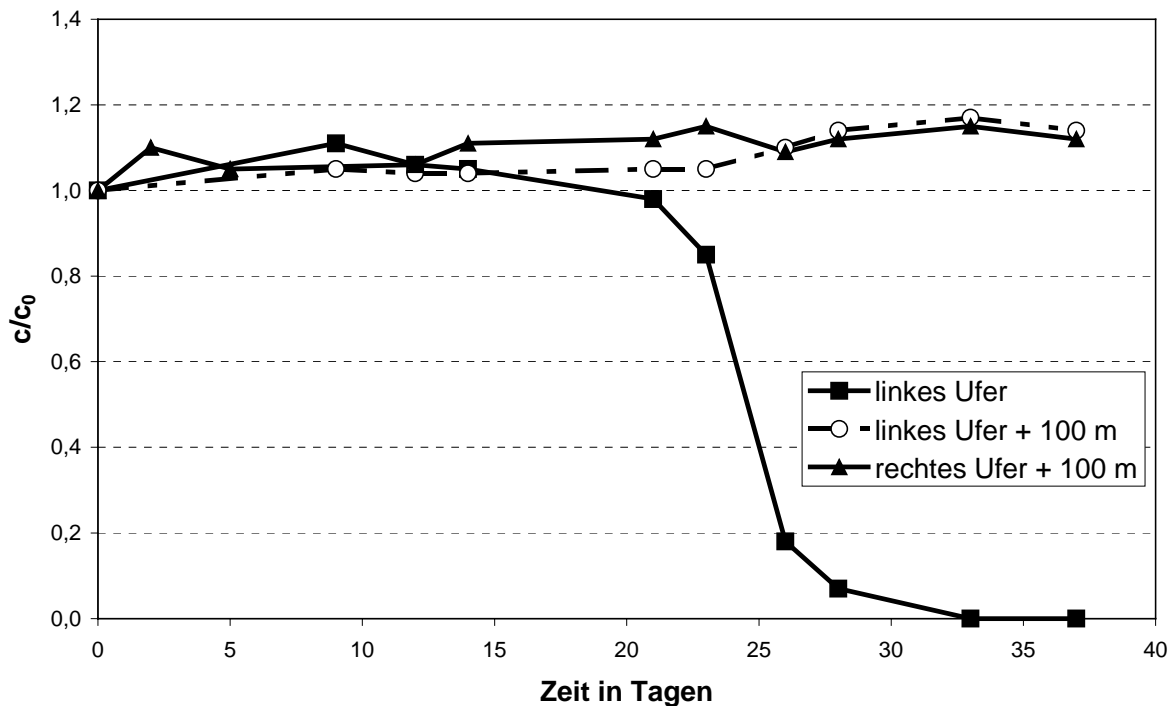


Bild 6.18: Abbauversuch für *TPPO* im Rheinquerprofil bei Worms (September 2002)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die durchgeführten Versuche eindeutig einen Zusammenhang erkennen lassen zwischen der Entnahmestelle des Wassers für die Testfilterversuche und dem beobachteten mikrobiellen Abbau organischer Einzelstoffe. Dabei erfolgt der mikrobielle Abbau eines Einzelstoffs i.d.R. umso schneller, je höher die Vorbelastung im Originalwasser, d.h. vor der Dotierung war. Die „Vorbelastung“ der eingesetzten Wässer könnte sowohl eine Adaptation der Mikroorganismen im Gewässer selbst bewirkt haben, oder aber an der Quelle des Eintrags, d.h. i.d.R. in den industriellen oder kommunalen Kläranlagen, an denen höhere Einzelstoffkonzentrationen vorliegen kommt es zu einer Adaptation, und die adaptierten Mikroorganismen werden dann in das Gewässer eingetragen. In beiden Fällen geht das Vorkommen eines Einzelstoffs im Gewässer einher mit dem Auftreten adaptierter Mikroorganismen, die zu seinem Abbau befähigt sind, was dann den beschleunigten Abbau im Testfilterversuch erklären würde.

7 Untersuchungen mit Mischungen verschiedener Wässer

Aus den in Kapitel 6 präsentierten und diskutierten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Art und Anzahl der abbauenden Mikroorganismen im Wasser eine entscheidende Einflussgröße für die beim Testfilterexperiment mit organischen Einzelstoffen ablaufenden Abbauvorgänge ist. Um diesen Umstand noch näher zu untersuchen, wurden ergänzende Versuche durchgeführt, bei denen der Abbau verschiedener Einzelstoffe in Mischungen unterschiedlicher Wässer verfolgt wurde.

Zunächst wurde der mikrobielle Abbau von IPU in Mischungen aus Rheinwasser aus Wiesbaden und Wasser aus dem Rabengrund untersucht. Die in Kapitel 4.3 beschriebenen Versuche zeigten, dass IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden abgebaut wird, während es in Wasser aus dem Rabengrund nie abgebaut wurde. Bild 7.1 zeigt nun den mikrobiellen Abbau von IPU in drei verschiedenen Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Wiesbaden.

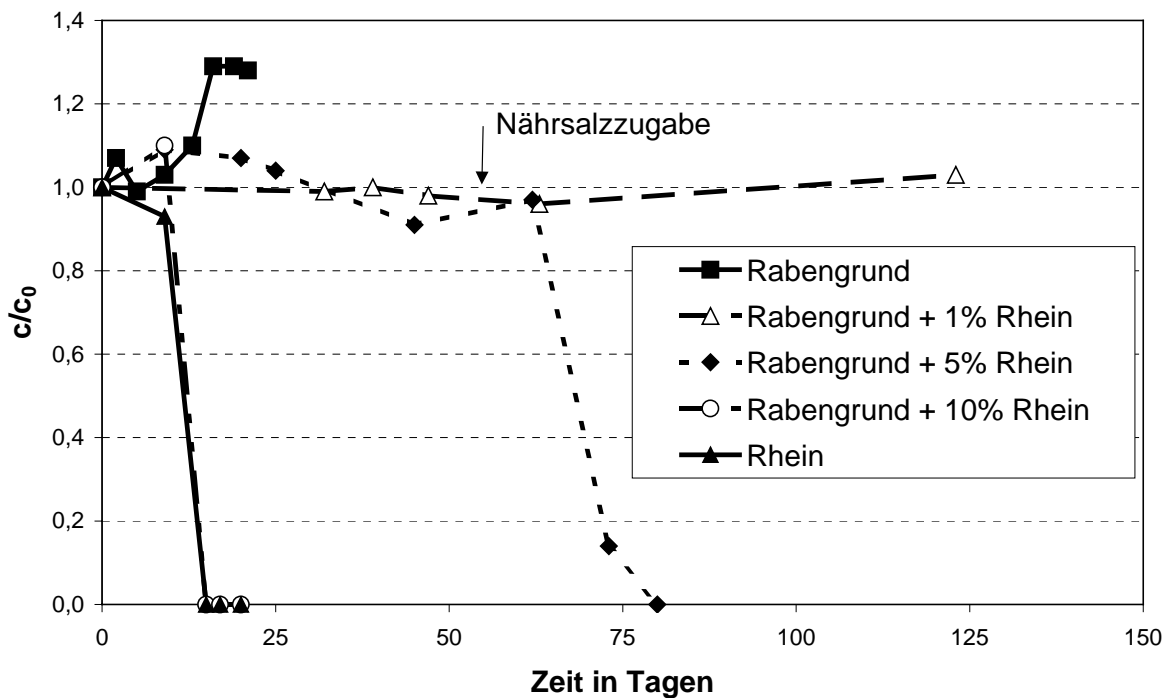


Bild 7.1: Abbauversuche für *IPU* in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Wiesbaden (Juni 2002)

Man erkennt, dass bei einem Anteil des Rheinwassers von 10% ein Abbau des IPU erfolgt, bei einem Anteil von 1% allerdings nicht. Bei einem Anteil von 5% erfolgt der Abbau erst nach sehr langen Zeiten. Der beobachtete Abbau bei einem Rheinwasser-Anteil von 10% ist dabei genauso rasch wie in reinem Rheinwasser aus Wiesbaden.

Die Bilder 7.2 und 7.3 zeigen den Abbau von NTA und EDTA in Wasser aus dem Rabengrund, in Rheinwasser aus Karlsruhe und in drei Mischungen der beiden Wässer.

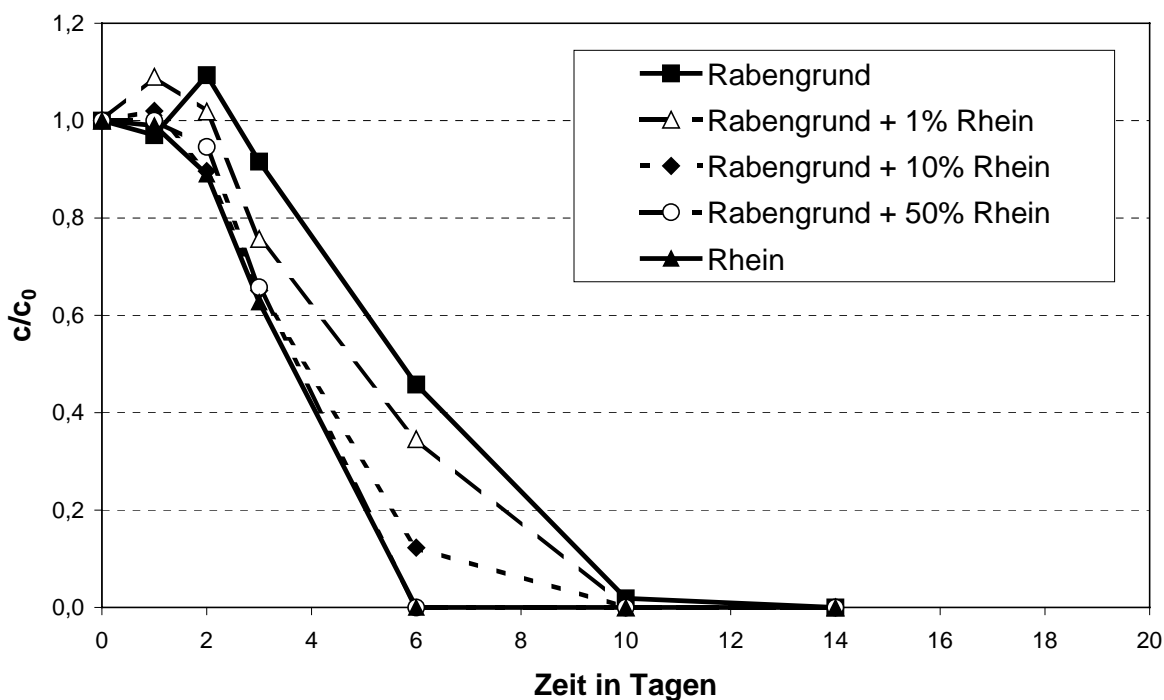


Bild 7.2: Abbauprobungen für **NTA** in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Karlsruhe (Januar 2003)

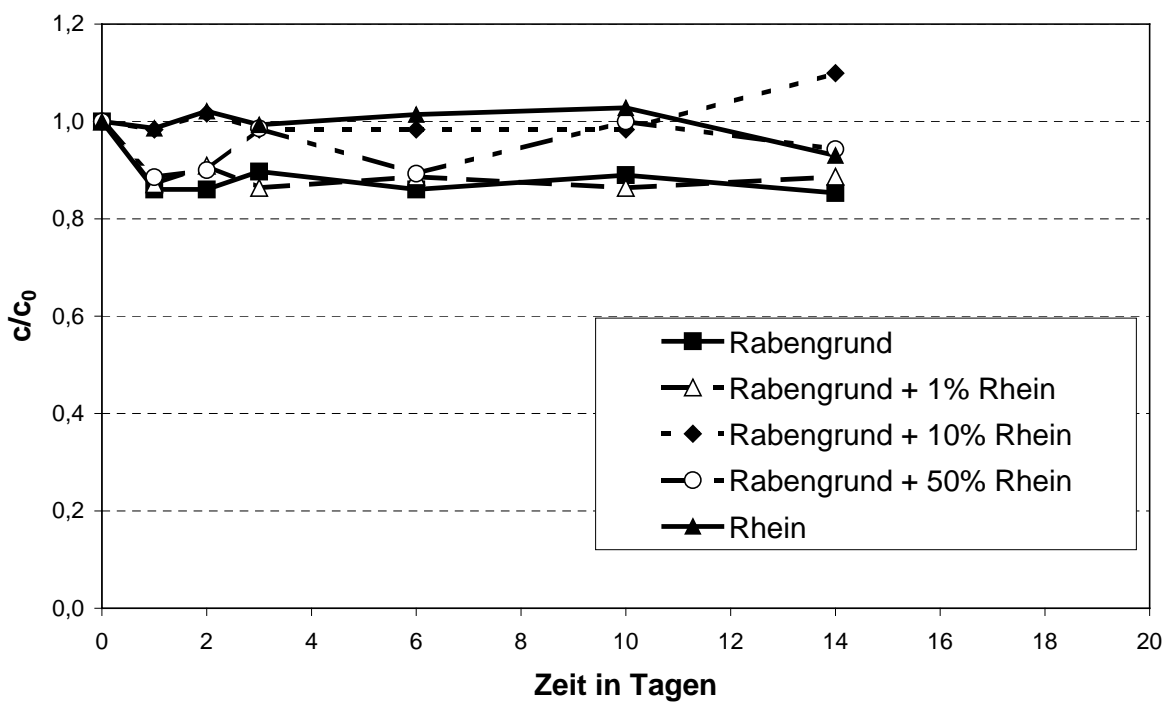


Bild 7.3: Abbauprobungen für **EDTA** in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Karlsruhe (Januar 2003)

Wie Bild 7.2 zeigt, wird NTA in allen fünf untersuchten Wässern abgebaut. Allerdings ist der mikrobielle Abbau in Wasser aus dem Rabengrund deutlich langsamer als in Rheinwasser aus Karlsruhe. In den beiden Mischungen mit einem Rheinwasseranteil von 50 und 10% erfolgt der Abbau des NTA nahezu gleich schnell wie in reinem Rheinwasser. Erst bei einem Anteil des Rheinwassers in der Mischung von nur noch 1% wird eine Verlangsamung des Abbaus beobachtet. Allerdings erfolgt die Konzentrationsabnahme auch in dieser Mischung immer noch schneller als in reinem Wasser aus dem Rabengrund.

EDTA wird – wie in allen vorangegangenen Versuchen zum Abbau dieser Verbindung im Testfilter – weder in Rheinwasser aus Karlsruhe noch in Wasser aus dem Rabengrund abgebaut. Folgerichtig wird auch in allen Mischungen der beiden Wässer kein mikrobieller Abbau des EDTA beobachtet.

In den Bildern 7.4 und 7.5 sind die Ergebnisse von Testfilterversuchen dargestellt, bei denen der Abbau von TPPO und die gleichzeitige Bildung des Metaboliten DPPO (siehe Kapitel 10) in Rheinwasser aus Köln, einem Rheinuferfiltrat aus dem Gewinungsgebiet „Weißer Bogen“ und wiederum in verschiedenen Mischungen dieser beiden Wässer untersucht wurden.

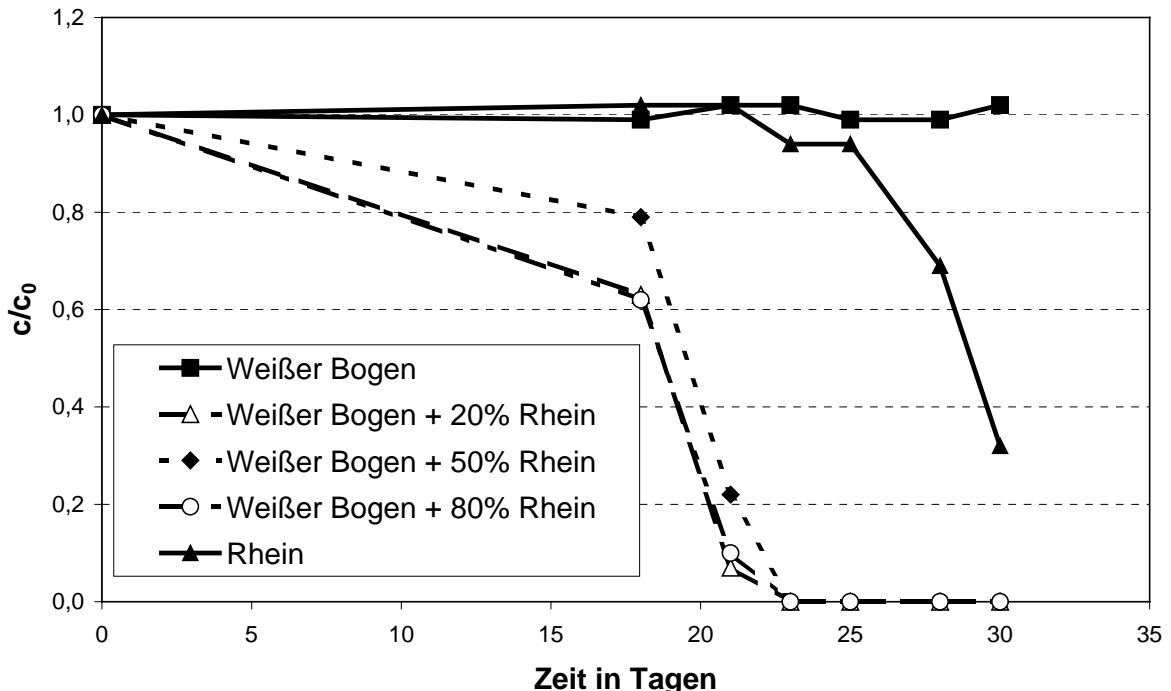


Bild 7.4: Abbauprobungen für **TPPO** in Mischungen aus Uferfiltrat „Weißer Bogen“ und Rheinwasser aus Köln (Dezember 2002)

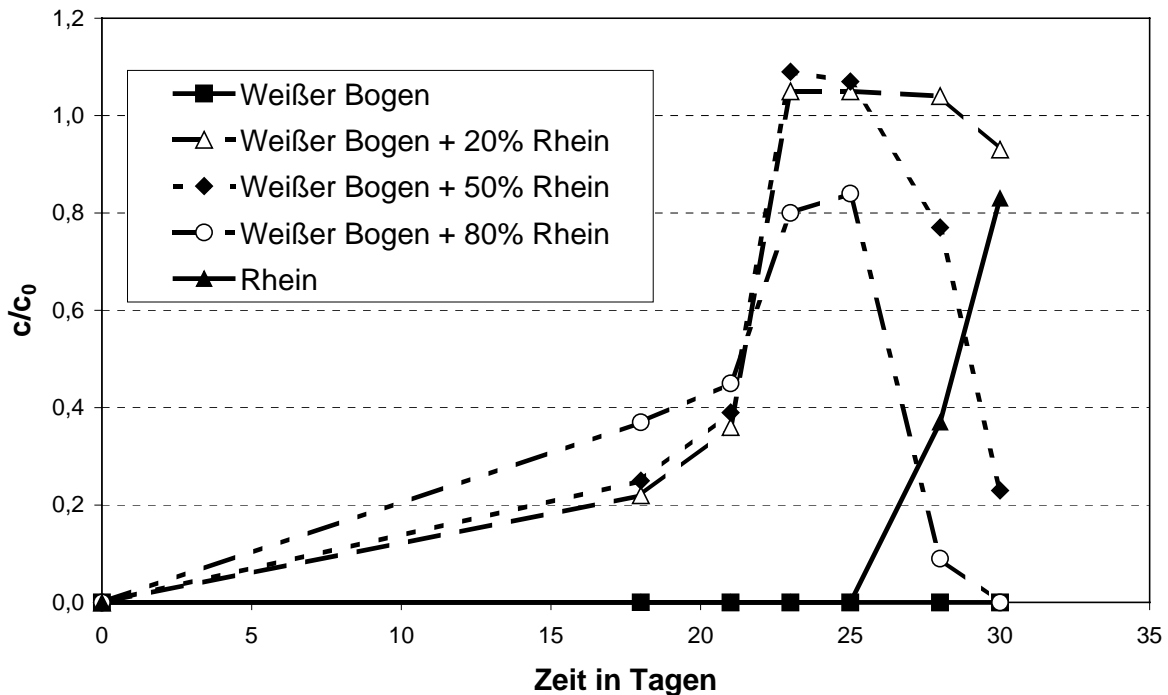


Bild 7.5: Bildung von **DPPO** bei Abbauversuchen für **TPPO** in Mischungen aus Rheinuferfiltrat „Weißer Bogen“ und Rheinwasser aus Köln (Dezember 2002)

Wie Bild 7.4 zeigt, wird TPPO in reinem Rheinuferfiltrat „Weißer Bogen“ nicht abgebaut. In Rheinwasser aus Köln erfolgt ein mikrobieller Abbau, wie dies auch bei den vorangegangenen Testfilterversuchen bereits festgestellt wurde. Die Zeit bis zu einer 50%igen Abnahme der Konzentration ist mit nahezu 30 Tagen jedoch sehr lang im Vergleich zu den Resultaten der vorangegangenen Versuche (siehe z.B. Kapitel 5.4 oder 6.1). In Mischungen aus Rheinwasser und Rheinuferfiltrat „Weißer Bogen“ wird TPPO dann erstaunlicherweise wesentlich schneller abgebaut als in reinem Rheinwasser. Eine befriedigende Erklärung für dieses experimentelle Ergebnis, das in einem Wiederholungsversuch exakt bestätigt werden konnte, kann derzeit nicht gegeben werden. Die Ergebnisse zur Bildung von DPPO korrelieren sehr gut mit den Daten zum Abbau von TPPO. Im Rheinuferfiltrat „Weißer Bogen“, in dem kein TPPO-Abbau festgestellt wurde, wird auch kein DPPO gebildet, und in den anderen Wässern erfolgt die Bildung des DPPO entsprechend dem beobachteten Abbau von TPPO.

In Kapitel 6.2 wurden Ergebnisse zum TPPO-Abbau in verschiedenen Wässern aus dem Querprofil des Rheins bei Worms vorgestellt. Während in Rheinwasser vom linken Flussufer ein TPPO-Abbau festgestellt wurde, erwies sich TPPO in Rheinwässern aus der Flussmitte als nicht abbaubar (Bild 6.18). Die Bilder 7.6 und 7.7 zeigen nun den TPPO-Abbau bzw. die Bildung des Metaboliten DPPO in einer 50/50-Mi-

schung aus Rheinwasser vom linken Flussufer und Rheinwasser aus der Flussmitte (100 m vom linken Flussufer entfernt).

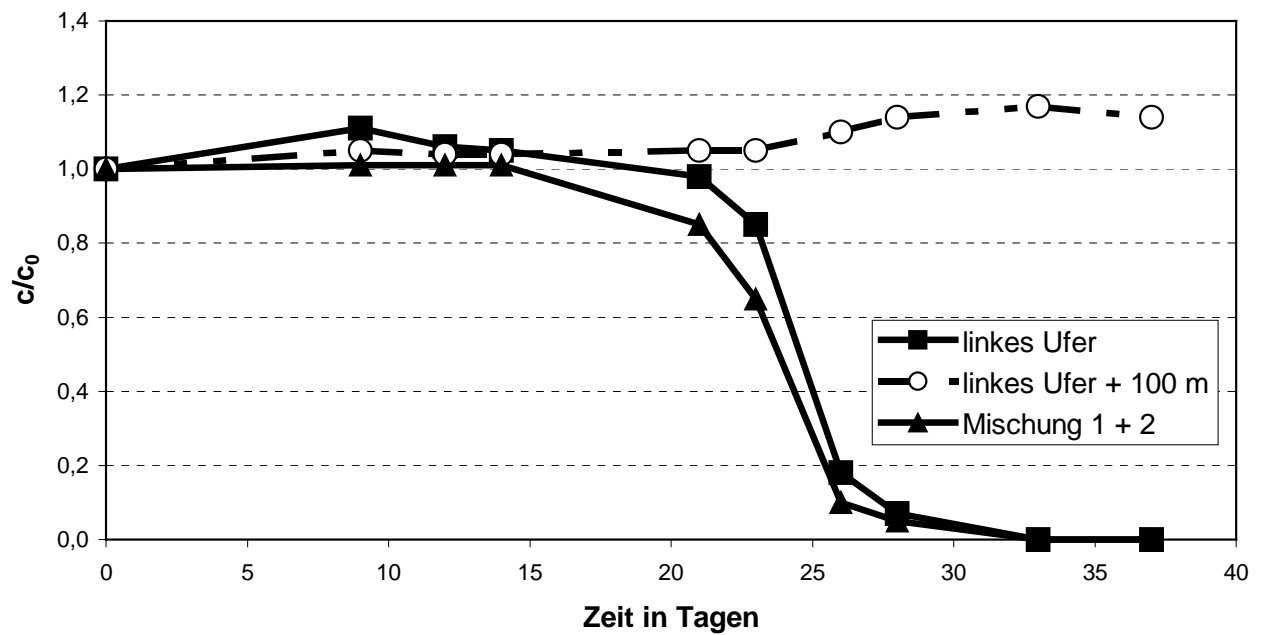


Bild 7.6: Abbauversuche für *TPPO* in Mischungen zweier Rheinwässer aus Worms

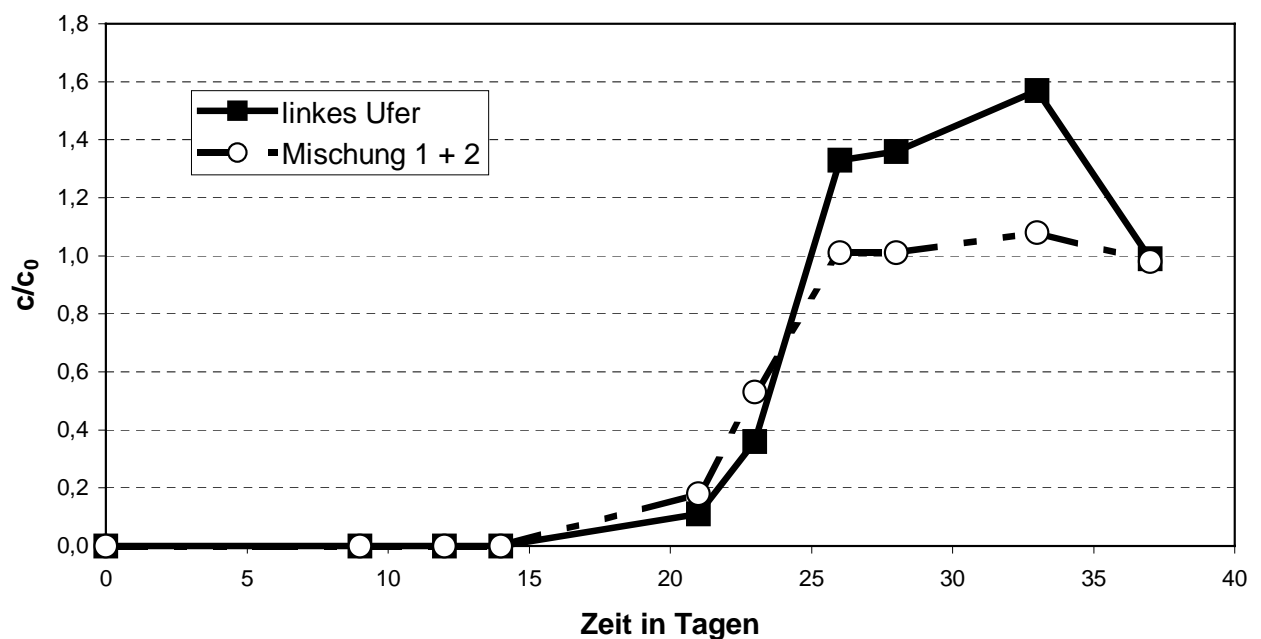


Bild 7.7: Bildung von *DPPO* bei Abbauversuchen für *TPPO* in Mischungen zweier Rheinwässer aus Worms

Wie Bild 7.6 zeigt, wird TPPO auch in der Mischung der beiden Rheinwässer aus dem Querprofil bei Worms abgebaut. Die Zeit bis zum Abbau des TPPO ist in der Mischung nahezu identisch mit der Zeit in reinem Rheinwasser vom linken Flussufer. Der zeitliche Verlauf der DPPO-Bildung (Bild 7.7) korreliert wiederum sehr gut mit den Verläufen für den TPPO-Abbau.

Zusammenfassend zeigen die Resultate zum Abbau organischer Einzelstoffe in Mischungen verschiedener Wässer, dass i.d.R. in den Mischungen ein Abbau beobachtet wird, sofern in einem der Einzelwässer ein Abbau erfolgt. Dabei reichen im Falle von Rheinwasser zumeist schon geringe Anteile (< 10%) des „abbauenden“ Wassers aus, um einen genauso schnellen Abbau zu bewirken.

8 Untersuchungen zur Hemmung des mikrobiellen Abbaus im Testfilter durch ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe

In der Literatur wird über eine Hemmung mikrobieller Abbauprozesse durch Arzneimittelwirkstoffe, insbesondere durch den schmerz- und entzündungshemmenden Wirkstoff Diclofenac, berichtet [32]. Darüber hinaus können Antibiotika aufgrund ihrer spezifischen Wirkungen einen Einfluss auf die mikrobiellen Abbauprozesse im Testfilter haben. Um diese möglichen Einflussfaktoren näher zu untersuchen, wurden verschiedene Abbauprozesse mit dem Testfilter durchgeführt, bei denen neben den abzubauenen Verbindungen Arzneimittelwirkstoffe wie Diclofenac, das Antiepileptikum Carbamazepin oder das Antibiotikum Sulfamethoxazol in das Rheinwasser dotiert wurden. Das Rheinwasser selbst enthält diese Arzneimittelrückstände nur in sehr geringen Konzentrationen, die weit unter 1 µg/l liegen [33, 34].

Um den Einfluss von Diclofenac auf den mikrobiellen Abbau von Verbindungen, die in vorangegangenen Testfilterversuchen abgebaut wurden, zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit Rheinwasser aus Karlsruhe durchgeführt, bei denen neben NTA, IPU und Bisphenol A jeweils auch Diclofenac in einer Konzentration von 0,1 mg/l dotiert wurde. Für jede Verbindung wurden parallel ein Testfilter mit und ein Testfilter ohne Dotierung von Diclofenac betrieben und regelmäßig beprobt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den Bildern 8.1 bis 8.3 zusammengefasst.

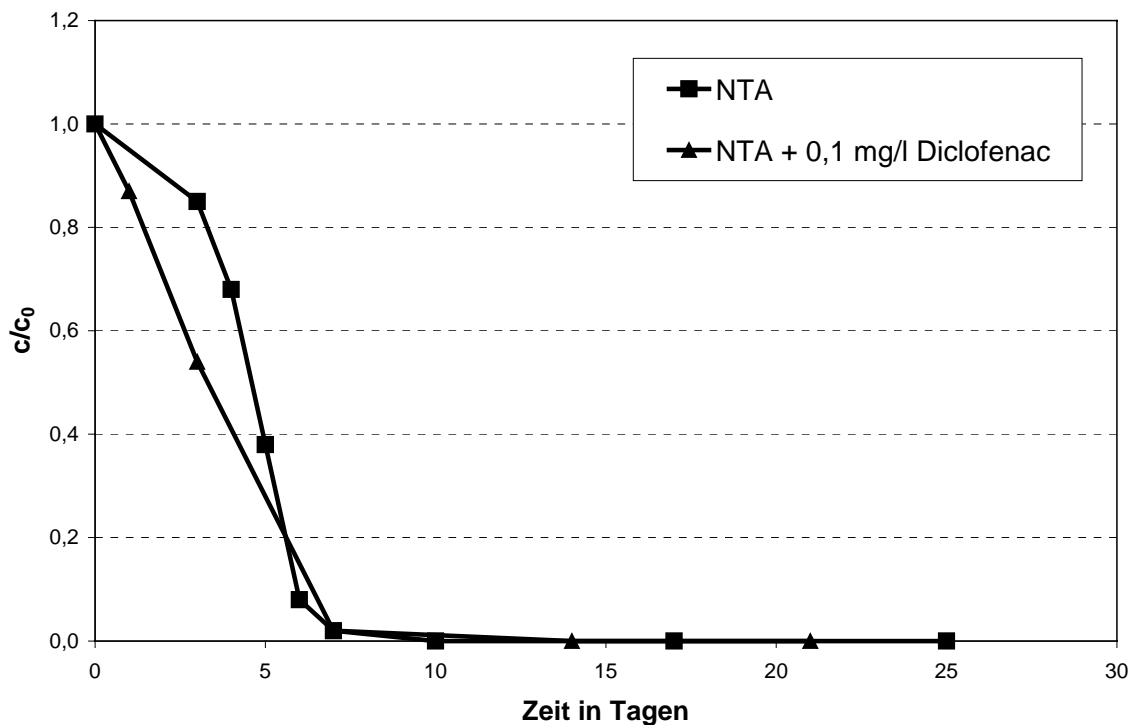


Bild 8.1: Abbauprozess für **NTA** in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Diclofenac (Februar 2003)

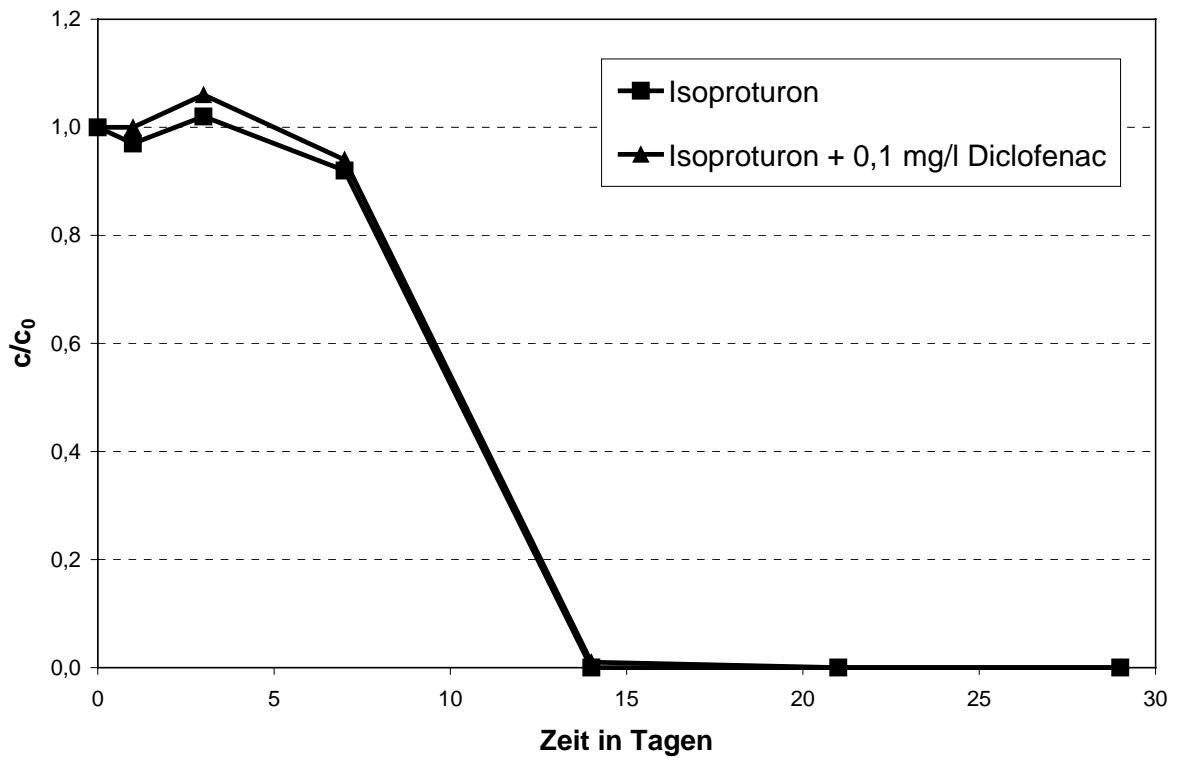


Bild 8.2: Abbaueversuch für *Isoproturon* in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Diclofenac (August 2002)

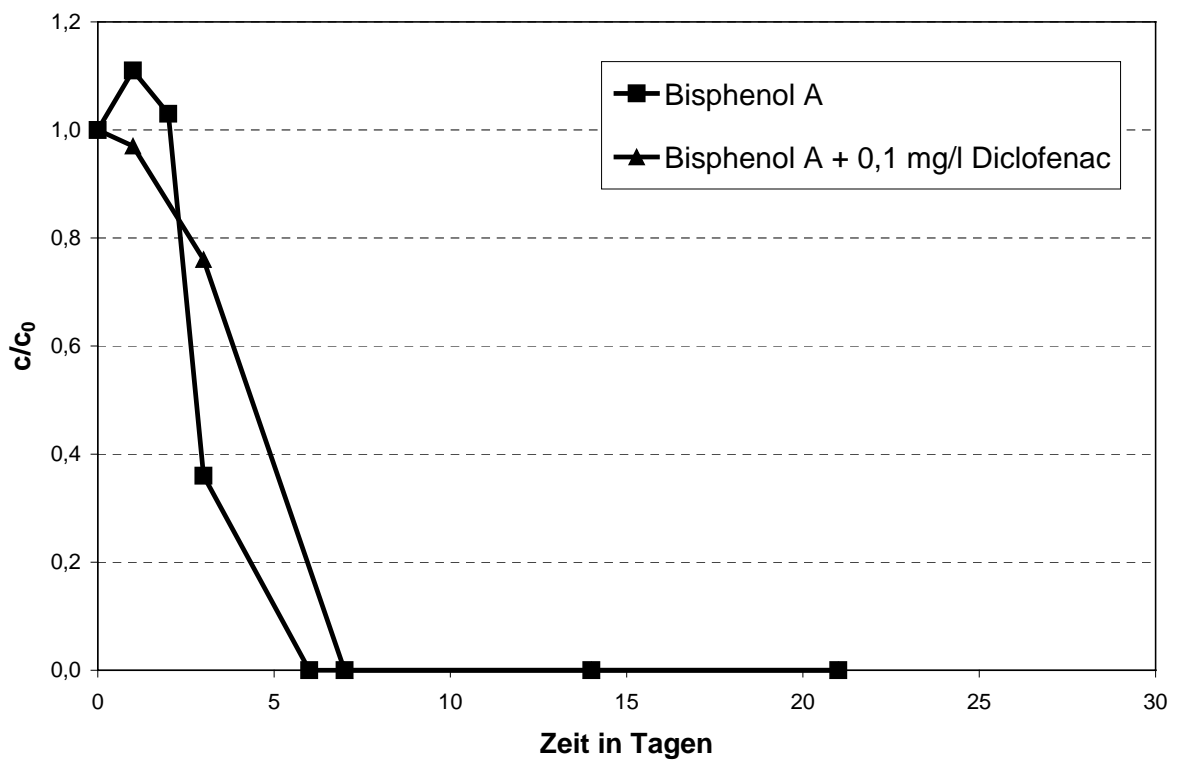


Bild 8.3: Abbaueversuch für *Bisphenol A* in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Diclofenac (Februar 2003)

Man erkennt, dass Diclofenac in allen drei Versuchsreihen keinen signifikanten Einfluss auf den Abbau der dotierten organischen Verbindungen hat. Sowohl NTA als auch Isoproturon und Bisphenol A werden nach Zugabe von 0,1 mg/l Diclofenac genauso schnell abgebaut wie im Rheinwasser ohne zusätzliches Diclofenac. Zusätzliche Messungen zeigten, dass auch die Reduzierung der summarischen Parameter DOC und SAK(254 nm) in den Testfiltern mit Diclofenac-Dotierung in gleichem Ausmass erfolgte wie ohne Dotierung von Diclofenac. Darüber hinaus wurde durch entsprechende Messungen gezeigt, dass Diclofenac in diesen Versuchen nicht abgebaut wurde und damit über die gesamte Versuchsdauer in konstanter Konzentration vorlag.

Auch für das Antiepileptikum Carbamazepin, das zu den Arzneimittelwirkstoffen gehört, die im Rhein am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen werden [35, 36], wurde sein Einfluss auf den Abbau von IPU überprüft. Das Ergebnis dieser Versuche, die wiederum in Rheinwasser aus Karlsruhe durchgeführt wurden, und bei denen 10 µg/l Carbamazepin – also dieselbe Konzentration wie für IPU – dotiert wurden, zeigt Bild 8.4.

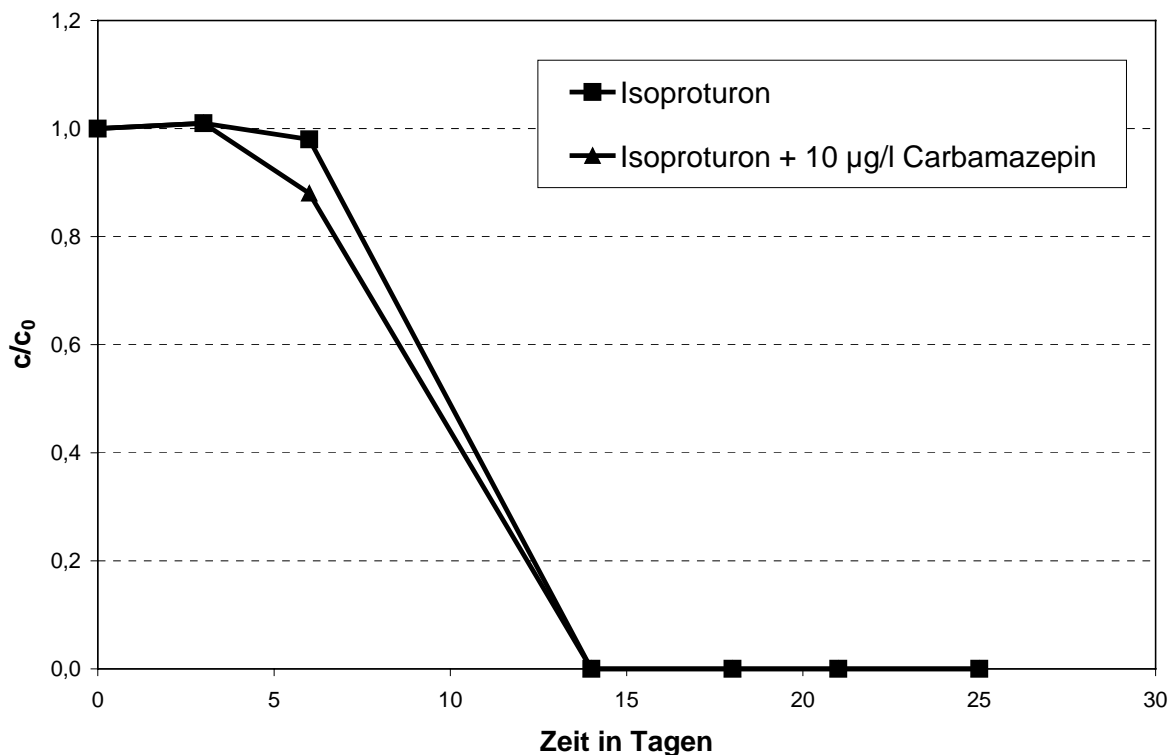


Bild 8.4: Abbaueversuch für *IPU* in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Carbamazepin (Juni 2002)

Man erkennt, dass auch Carbamazepin keinen Einfluss auf den IPU-Abbau hatte. In beiden Versuchen wurden nahezu parallele Konzentrationsverläufe für das IPU er-

halten. Wiederum wurde sichergestellt, dass Carbamazepin in konstanter Konzentration bis zum Versuchsende vorlag.

Als Modellverbindung aus der Klasse der Antibiotika wurde der Sulfonamid-Wirkstoff Sulfamethoxazol ausgewählt, da diese Verbindung regelmäßig in Spuren im Rhein auftritt und zudem eine sehr hohe Wasserlöslichkeit besitzt, was die Durchführung der Versuche erleichtert. Die Bilder 8.5 und 8.6 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihen zum Abbau von NTA und IPU. Alle Versuche wurden mit Rheinwasser aus Karlsruhe durchgeführt.

Bild 8.5 zeigt, dass die Zugabe von 1 mg/l Sulfamethoxazol keinen Einfluss auf den Abbau von NTA im Testfilterversuch hat. NTA wird in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von 1 mg/l Sulfamethoxazol genauso schnell abgebaut wie ohne Dotierung des Antibiotikums. Gibt man allerdings 100 mg/l Sulfamethoxazol zu, so erfolgt der NTA-Abbau deutlich verzögert. Die Zeit bis zu einem 50%igen NTA-Abbau erhöht sich durch die Zugabe von 100 mg/l Sulfamethoxazol von etwa 5 Tagen auf ca. 9 Tage. Über die Veränderung des Gesamtgehalts an organischen Verbindungen im Testfilter, die durch die summarischen Parameter DOC und SAK(254 nm) erfaßt werden, kann keine Aussage gemacht werden, da beide Parameter in diesen Versuchen im wesentlichen durch den Gehalt an Sulfamethoxazol im Testfilter bestimmt werden.

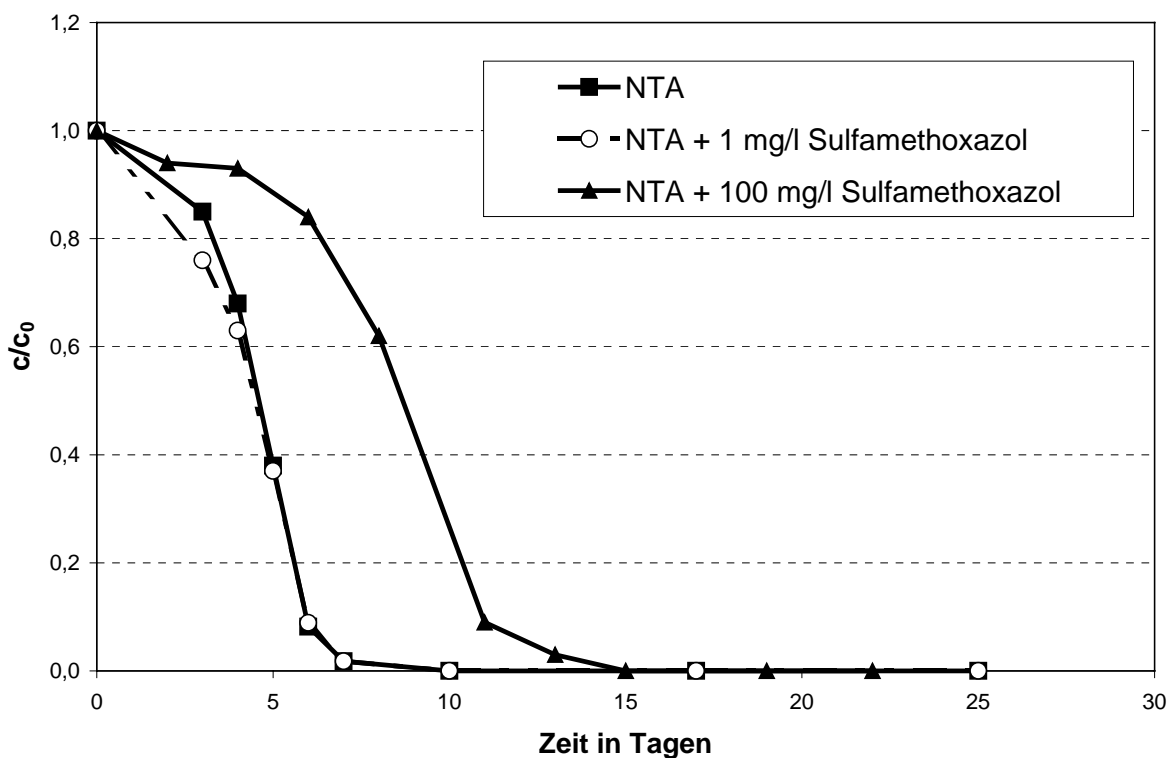


Bild 8.5: Abbauprobungen für **NTA** in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Sulfamethoxazol (Juli 2002)

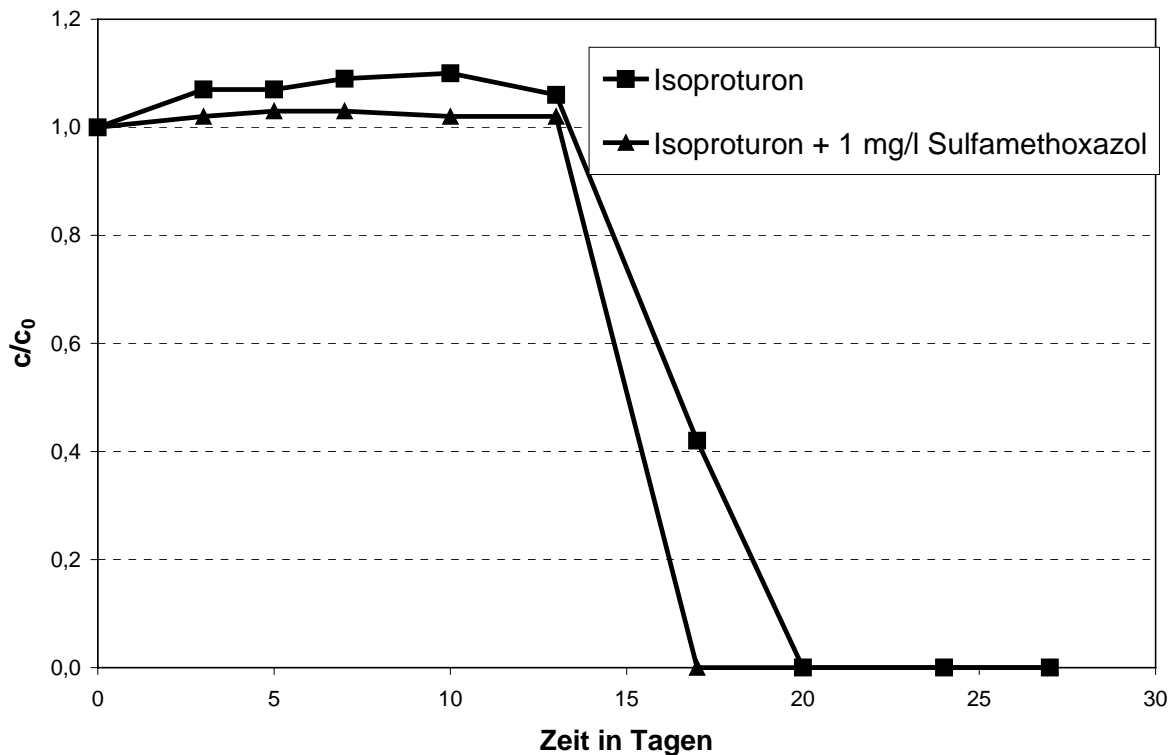


Bild 8.6: Abbauprobungen für *IPU* in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Sulfamethoxazol (August 2002)

Der Abbau von IPU wird durch die Zugabe von 1 mg/l Sulfamethoxazol ebenfalls nicht beeinflusst. Wie Bild 8.6 zeigt, lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Abbaukurven, die mit bzw. ohne Zugabe von Sulfamethoxazol erhalten wurden, erkennen. Versuche zum Abbau von IPU bei höheren Konzentrationen an Sulfamethoxazol wurden zwar durchgeführt, waren aber nicht auswertbar, da die sehr hohen Konzentrationen an Sulfamethoxazol die analytische Bestimmung des IPU verhinderten. Gleiches gilt für die Abbauprobungen mit Bisphenol A, bei denen bereits bei einer Sulfamethoxazol-Konzentration von 1 mg/l keine analytische Bestimmung des Bisphenol A mehr möglich war.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für die Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac und Carbamazepin keine Beeinflussung der mikrobiellen Abbauprozesse im Testfilter festgestellt wurden. Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol konnte eine Verlangsamung des mikrobiellen Abbaus erst für sehr hohe Konzentrationen (100 mg/l) beobachtet werden. Diese Konzentrationen liegen weit oberhalb der Gehalte, die üblicherweise für Arzneimittelrückstände selbst in Kläranlagenzuläufen gefunden werden und können daher als nicht umweltrelevant eingestuft werden. Selbst bei diesen hohen Konzentrationen an Antibiotika kommt es jedoch nur zu einer Verlangsamung nicht aber zu einem völligen Erliegen des mikrobiellen Abbaus.

9 Untersuchungen zum Primär- und Gesamtabbau von Isoproturon

IPU wird in Wasser nur langsam hydrolysiert, der mikrobielle Abbau erfolgt durch Demethylierung und Hydroxylierung, wobei die oxidative N–Demethylierung vermutlich NADPH–abhängig ist und durch Monooxygenase katalysiert wird. In Bild 9.1 ist die schrittweise Demethylierung, der Hauptabbauweg von Phenylharnstoffherbiziden in Boden, Mikrobiosystemen und Pflanzen dargestellt. Die Hydroxyderivate von IPU spielen beim enzymatischen Abbau eine zentrale Rolle. Vor allem das Hydroxy-IPU ist der erste enzymatisch entstehende Metabolit in Böden und Oberflächengewässern. Die Hauptmetabolite von IPU beim pflanzlichen Abbau in Weizen sind Hydroxy-IPU, Monodesmethyl-IPU, Didesmethyl-IPU, Carbonsäure-Metabolite und Konjugate.

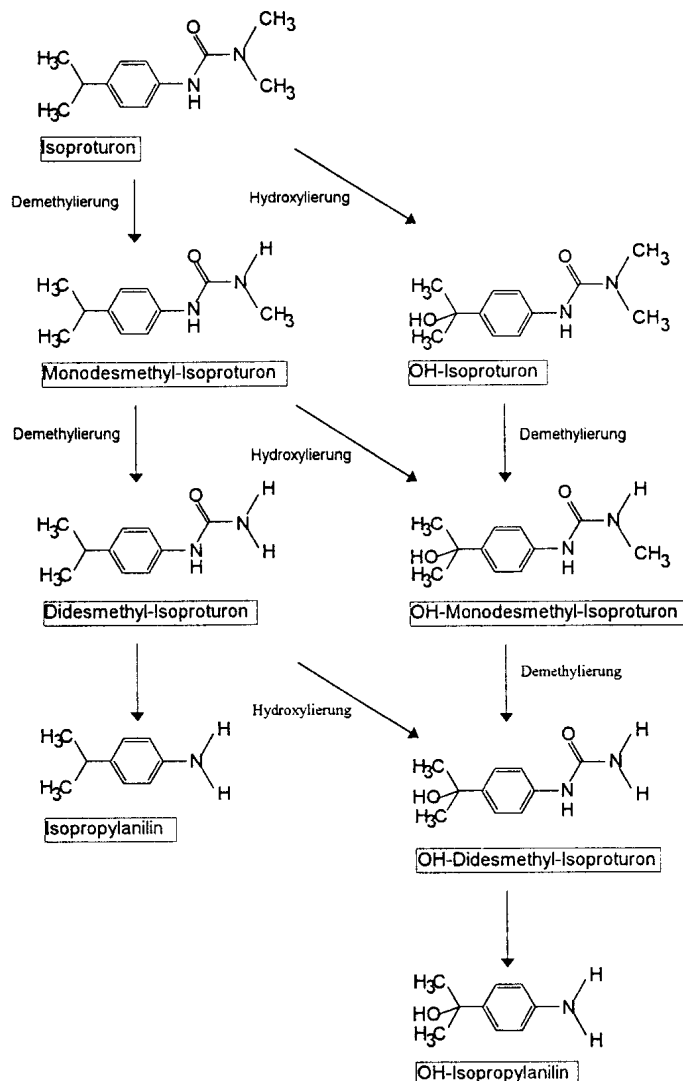


Bild 9.1: Mikrobieller Abbauweg von IPU im Boden (aus [37])

Der Abbau von IPU kann auch photochemisch und durch Oxidation erfolgen, z.B. mittels UV/TiO₂/H₂O₂ oder UV/Fe³⁺/H₂O₂. Nach photoinduziertem Abbau kann IPU komplett mikrobiell mineralisiert werden. Photoinduzierte Metabolite wurden identifiziert als 3-(4-Isopropylphenyl)-1-methylharnstoff, 3-(4-Isopropylphenyl)harnstoff, 4,4-Diisopropylazobenzol und 4,4-Diisopropylazoxybenzol [38].

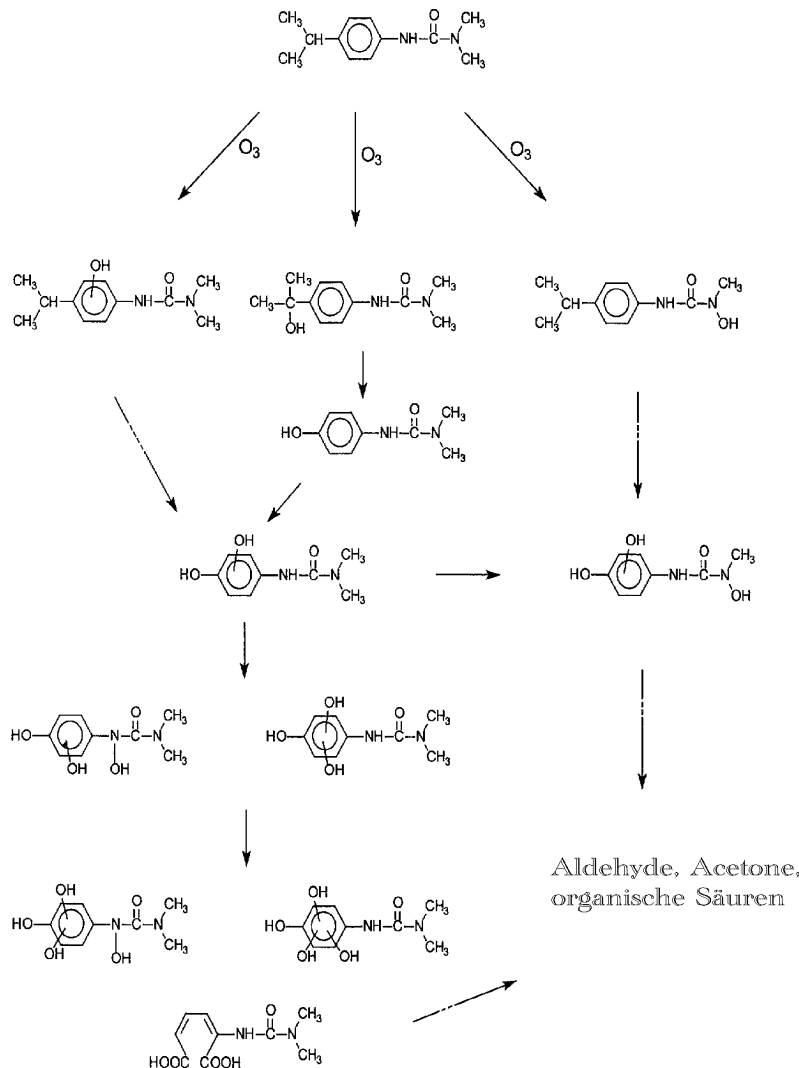


Bild 9.2: Oxidativer Abbauweg von IPU [39]

- **Identifizierung der IPU-Metabolite mittels Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC-MS)**

Eine LC-MS-Methode wurde für IPU und die kommerziell erhältlichen IPU-Metabolite Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU erstellt [40]. Die Detektion erfolgte im positiven Messmodus bei einer Orifice-Spannung von 20 V und einer Ringelektroden-Spannung von 120 V. Die Molekülionen, Fragmente und Natriumaddukte von IPU, Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU sind in Bild 9.3 sowie Tabelle 9.1 aufgeführt.

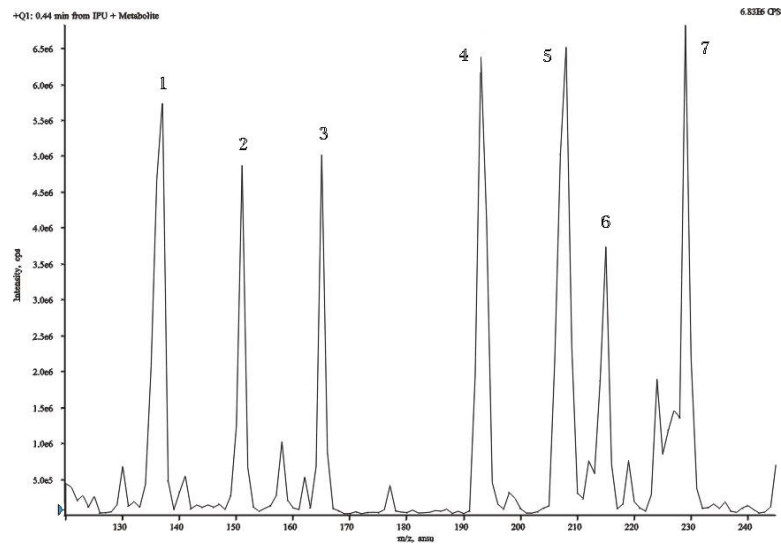


Bild 9.3: (+)-ES-Massenspektrum von IPU, Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU ohne Trennsäule (Bezeichnung der Signale siehe Tabelle 9.1)

Tabelle 9.1: Molekülonen, Fragmentionen und Natriumaddukte von IPU, Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU

Substanz	Molekülon [M+H] ⁺ [m/z] (Nr. im Spektrum)	Fragmention [M-C ₃ H ₇ +H] ⁺ [m/z] (Nr. im Spektrum)	Natriumaddukt [M+Na] ⁺ [m/z] (Nr. im Spektrum)
IPU	207 (5)	165 (3)	229 (7)
Isopropylanilin	137 (1)	-	-
Monodesmethyl-IPU	193 (4)	151 (2)	215 (6)

- **Messung mit C18-Trennsäule**

Säule: Hypersil C18, MZ-Analysentechnik, Mainz

Eluent A: 0,1 % Essigsäure in Milli-Q-Wasser, Eluent B: Acetonitril

Gradient: 10 min 80% Eluent A/20% Eluent B

Isokratisch innerhalb von 15 min auf 10% Eluent A/90% Eluent B

10 min 10% Eluent A/90% Eluent B

Isokratisch innerhalb von 10 min auf 80% Eluent A/20% Eluent B

10 min 80% Eluent A/20% Eluent B

Flussrate konstant bei 200 µl/min.

Die Messung von IPU und Monodesmethyl-IPU über Säule ist in Bild 9.4 und in Tabelle 9.2 dargestellt. Mit Säulentrennung konnten nur IPU und Monodesmethyl-IPU, nicht aber Isopropylanilin analysiert werden.

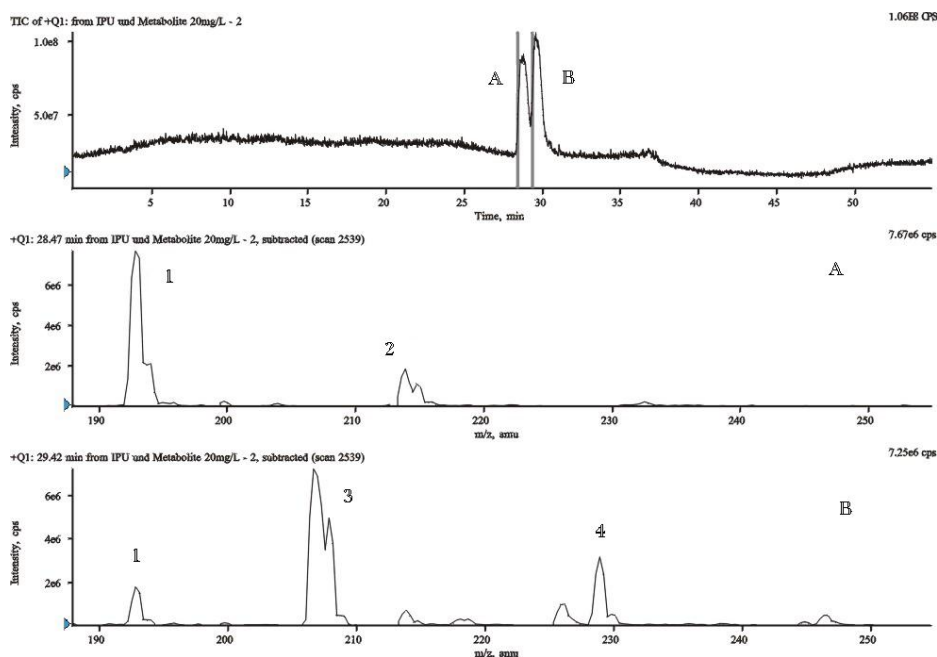


Bild 9.4: LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von Monodesmethyl-IPU (A) und IPU (B) nach Auftrennung auf einer RP-C18-Trennsäule; s. auch Tabelle 9.2

Tabelle 9.2: Molekülonen und Natriumaddukte von IPU und Monodesmethyl-IPU

Substanz	Molekülon	Natriumaddukt
	$[M+H]^+$ [m/z] (Nr. im Spektrum)	$[M+Na]^+$ [m/z] (Nr. im Spektrum)
IPU	207 (3)	229 (4)
Monodesmethyl-IPU	193 (1)	215 (2)

- **Testfilterproben**

Im April 2001 wurden 2 mg/l IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden dotiert. Die Messung der Testfilterproben von Tag 7 und 12 sind in Bild 9.5 dargestellt.

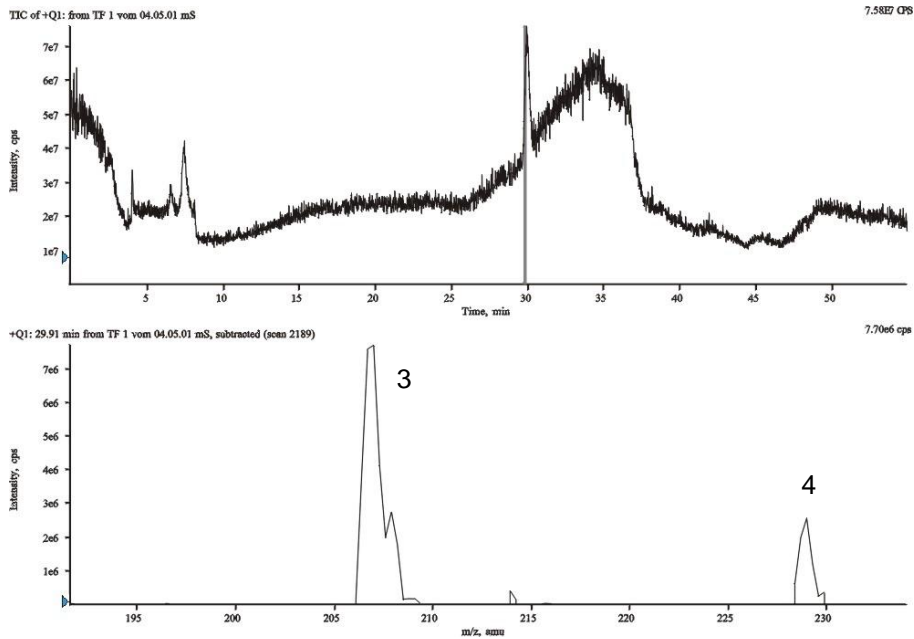


Bild 9.5: LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von IPU aus der Testfilterprobe von Versuchstag 7; vgl Tabelle 9.2

Bei den Testfilterproben konnte bei qualitativer Auswertung der Chromatogramme bis zum 7. Versuchstag nur IPU und dessen Natriumaddukt detektiert werden.

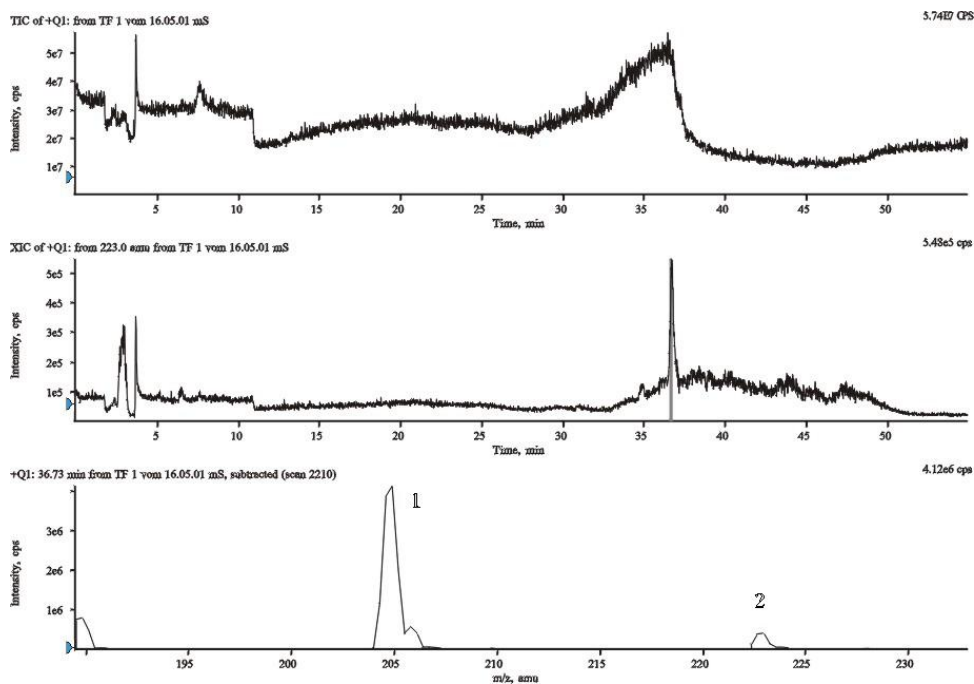


Bild 9.6: LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von Hydroxy-IPU mit zugehörigem dehydriertem Fragment aus der Testfilterprobe von Versuchstag 12

Tabelle 9.3: Molekülion und Natriumaddukt von Hydroxy-IPU in der Testfilterprobe von Tag 12

Substanz	Molekülion [M+H] ⁺ (Nr. im Spektrum)	[m/z]
Hydroxy-IPU – H ₂ O	[[M-H ₂ O]+H] ⁺ (1)	205
Hydroxy-IPU	[M+H] ⁺ (2)	223

Bei dem ab dem 12. Versuchstag nachgewiesenen Metaboliten handelt es sich sehr wahrscheinlich um Hydroxy-IPU und das zugehörige Deshydroxy-Fragment (Bild 9.6 und Tabelle 9.3).

Der Metabolit Monodesmethyl-IPU wurde innerhalb der Versuchsdauer von 15 Tagen nicht in den Testfilterproben gefunden.

- **Ergebnisse der Mikrobiologischen Untersuchungen**

Im Dezember 2002 wurden 100 µg/l IPU auf ein gereinigtes Testfiltersystem in Rheinwasser (Wiesbaden) dotiert. Nach einer Versuchsdauer von 38 Tagen, der Primärabbau des IPU war zu diesem Zeitpunkt schon vollständig, wurde eine Probe des Sirancarriers samt flüssiger Phase und Biofilm zu Dr. Sebastian R. Soerensen; Dept. of Geochemistry, Dänemark, geschickt. Dort erfolgte die Untersuchung auf IPU-metabolisierende Bakterien wie in [41] beschrieben.

Bei einer Wiederholung dieses Experimentes wurden nach Entnahme der ersten Biofilm-Probe erneut 100 µg/l IPU in Rheinwasser (Wiesbaden) ohne Reinigungsschritt dotiert. Nach einer Versuchsdauer von 15 Tagen und wiederum vollständigem IPU-Primärabbau, wurden erneut Sirancarrier samt flüssiger Phase und Biofilm entnommen und auf gleiche Weise IPU-metabolisierende Bakterien untersucht.

Es konnten schon bei den ersten Untersuchungen IPU-metabolisierende Bakterien als aktive IPU-Abbauer identifiziert werden (Bild 9.7). Die Mineralisierung des ¹⁴C-Ring-markiertem IPU erfolgte zu 65% zu ¹⁴CO₂, was einem vollständigen Abbau entspricht. Der verbleibende Anteil des ¹⁴C wird in die Biomasse der Mikroorganismen eingebaut.

Die flüssige Phase (ESWE-1) wurde in einen Kolben überführt, zu dem Carrier-Material je zweimal 1,0 ml Mineral Medium gegeben und geschüttelt. Beide Flüssigfraktionen wurden mit ESWE-1 vereinigt. Danach wurde das Carrier-Material in einen zweiten Kolben gegeben (ESWE-2) und die Mineralisierung des ^{14}C -Ring-markierten IPU durch Auffangen des entstehen $^{14}\text{CO}_2$ im alkalischen Medium verfolgt.

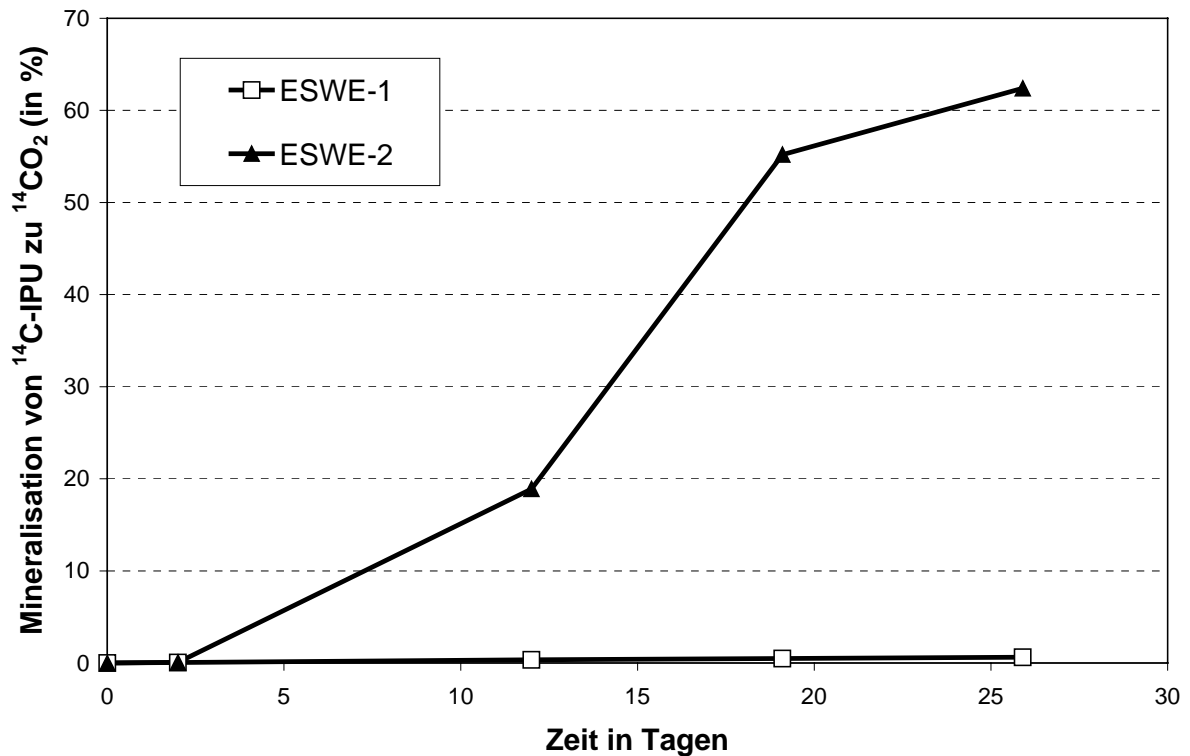


Bild 9.7: Mineralisierung des ^{14}C -Ring-markierten IPU; ESWE-1: Flüssige Phase; ESWE-2: Carrier-Material

In weiter durchgeführten Versuchen wurden zwei IPU-abbauende Bakterienstämme isoliert, welche zur Zeit mikrobiologisch charakterisiert werden. Sehr wahrscheinlich verwenden die IPU-Abbauer das IPU als C- und N- Quelle. Auch sind weitere LC-MS-Versuche zur Aufklärung des Metabolismus geplant.

10 Untersuchungen zum TPPO-Abbau

10.1 Identifizierung des DPPO

Die in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen zur Ermittlung der Schwellenwerte beim Abbau von TPPO zeigten keinen signifikanten Unterschied in der Abbaubarkeit zwischen 10 und 100 µg/l Ausgangskonzentration. Auffällig war jedoch, dass sich in den HPLC-Chromatogrammen bei dem 100 µg/l-Abbauversuch ein weiterer Peak klar zeigte (Bild 10.1). Das Auftreten dieses Peaks deutete auf das Entstehen eines Metaboliten hin. Die durch Festphasenextraktion aus den Testfilterproben gewonnenen Extrakte wurden daher einem GC/MS-Screening unterzogen. In den erhaltenen Chromatogrammen konnte dann Diphenylphosphinoxid (DPPO) identifiziert und durch Referenzmaterial bestätigt werden (Bild 10.2).

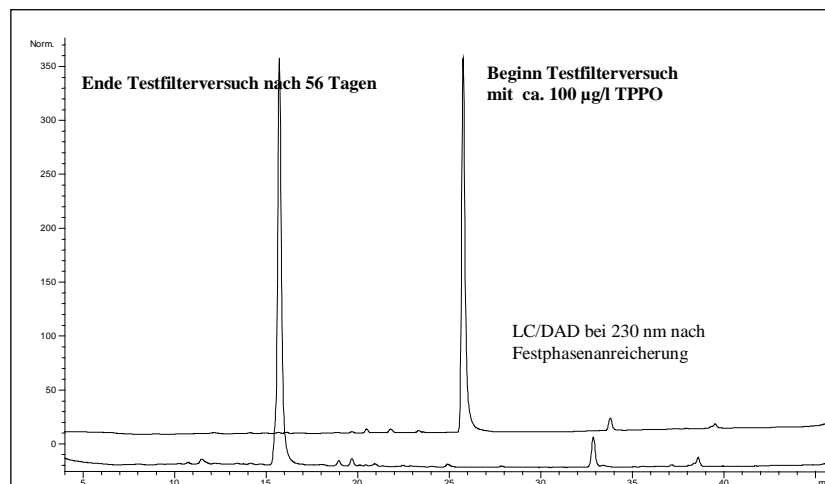


Bild 10.1: Abnahme des TPPO (rechts) und Bildung eines neuen Peaks (links)

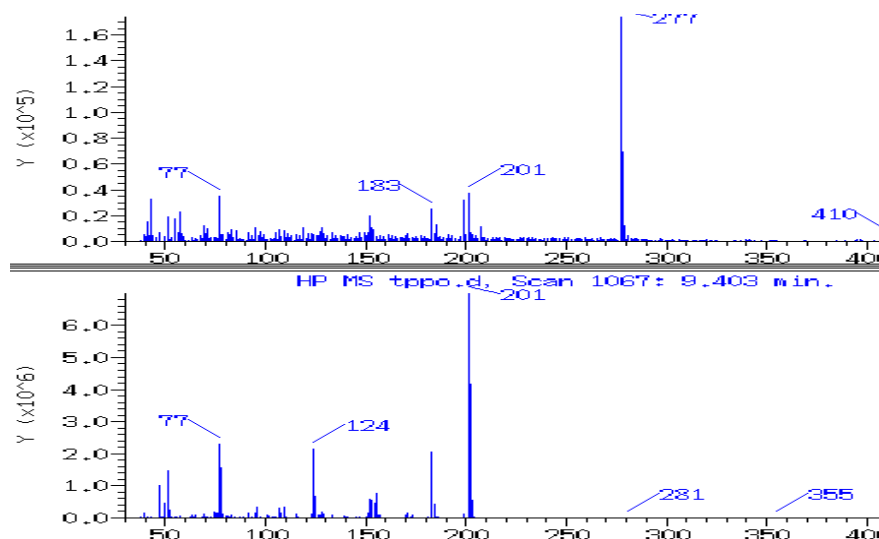


Bild 10.2: Massenspektrum von TPPO (oben) und DPPO (unten)

10.2 Bildung und Abbau von DPPO

• Querbeprobung

Nachdem DPPO als Metabolit des TPPO erstmals identifiziert werden konnte, wurde zusätzlich bei allen folgenden TPPO-Abbauversuchen das sich bildende DPPO untersucht. So zeigte sich beispielsweise bei der in Kapitel 6 beschriebenen Querbeprobung des Rheins bei Worms als Folge des TPPO-Abbaus sehr deutlich die quantitative Bildung von DPPO (Bild 10.3).

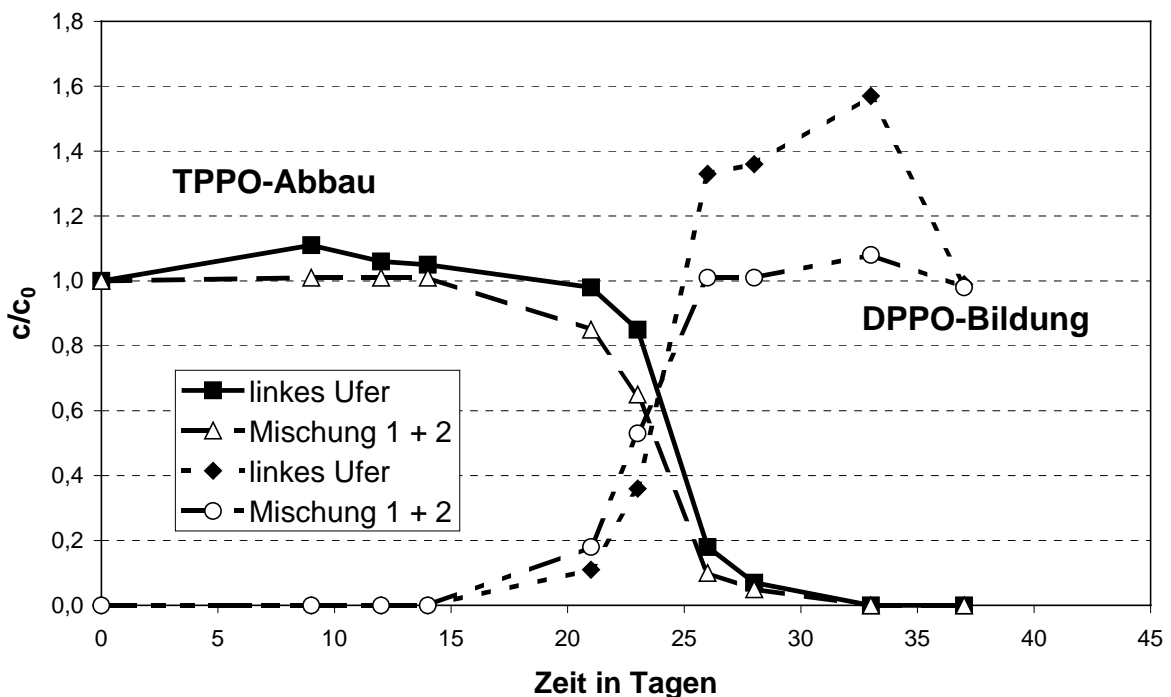


Bild 10.3: Abbau von TPPO und Bildung von DPPO bei der Querbeprobung des Rheins bei Worms (Details siehe Kapitel 6)

Ein weiterer Abbau von DPPO konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Bei der parallel durchgeführten Untersuchung des Kläranlagenablaufes eines flussaufwärts liegenden Industrieunternehmens wurden 15 µg/l TPPO und 27 µg/l DPPO nachgewiesen. Der hier vorliegende Eintrag in den Rhein mit beiden Substanzen in Verbindung mit den eingeleiteten Mikroorganismen war offensichtlich Ursache für den beobachteten Abbau des TPPO.

• Längsbeprobung

Bei der auch in Kapitel 6 beschriebenen Längsbeprobung (siehe Bild 6.11) des Rheins wurden im Vergleich zu den Ergebnissen der Querbeprobung vergleichbare Ergebnisse erhalten (Bild 10.4). Im Rheinwasser aus Bimmen, Köln und Karlsruhe

wurde TPPO abgebaut und DPPO gebildet. Hierbei konnte erstmals auch ein weiterer Abbau von DPPO beobachtet werden. Dieser Abbau erfolgte in Rheinwasser aus Bimmen bereits quantitativ nach 33 Tagen, in den übrigen Proben lag der Abbau auch nach 40 Tagen erst bei 20-40%.

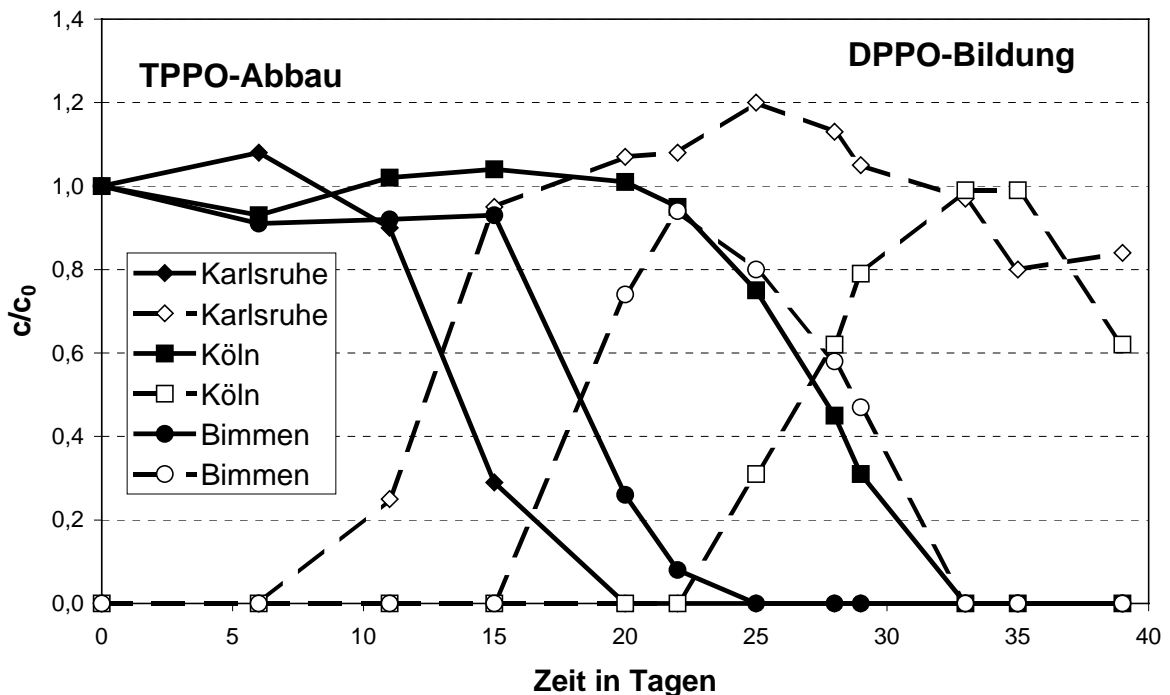


Bild 10.4: Abbau von TPPO und Bildung von DPPO bei der Längsbeprobung des Rheins (Bedingungen s. Kapitel 6)

- **Mischung von Rheinwasser mit Rheinuferfiltrat**

Auch bei dem in Kap. 7 beschriebenen Abbaueversuch des TPPO in einer Mischung aus Rheinwasser und Rheinuferfiltrat (Weißer Bogen bei Köln) konnte die Umsetzung zu DPPO beobachtet werden (siehe Bilder 7.4 und 7.5). Während der Abbau des TPPO in Wassergemischen bereits nach 23 Tagen abgeschlossen war, konnte in Rheinwasser auch nach 30 Tagen noch TPPO nachgewiesen werden. Die quantitative Bildung des DPPO zeigte sich bei allen Ansätzen im gleichen Maße zeitversetzt. Auffällig war, dass der weitere Abbau des DPPO im Testfilterversuch mit 80% Rheinwasseranteil am schnellsten und mit sinkendem Anteil langsamer verlief.

- **Gemeinsame Dotierung von TPPO und DPPO**

Ergänzend zu den Untersuchungen der Abbaubarkeit des DPPO bei 100 und 10 µg/l, bei denen auch nach 34 Tagen kein Abbau festgestellt werden konnte (Bild 10.5), wurde in einem weiteren Versuch DPPO mit TPPO gemeinsam dotiert (Bild 10.6).

Hierbei zeigte sich, dass der Abbau des TPPO und die Bildung des DPPO bei einer Ausgangskonzentration von 10 µg/l TPPO erfolgte.

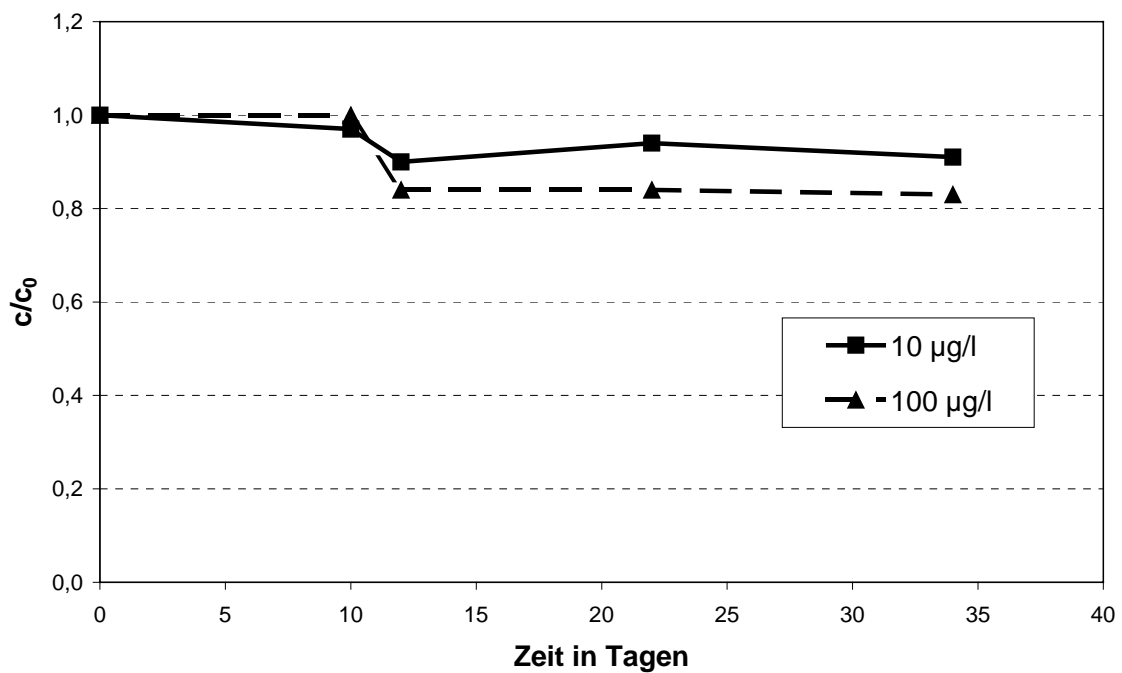


Bild 10.5: Abbauversuche mit **DPPO** bei 100 bzw. 10 µg/l in Rheinwasser aus Köln (Juli 2002)

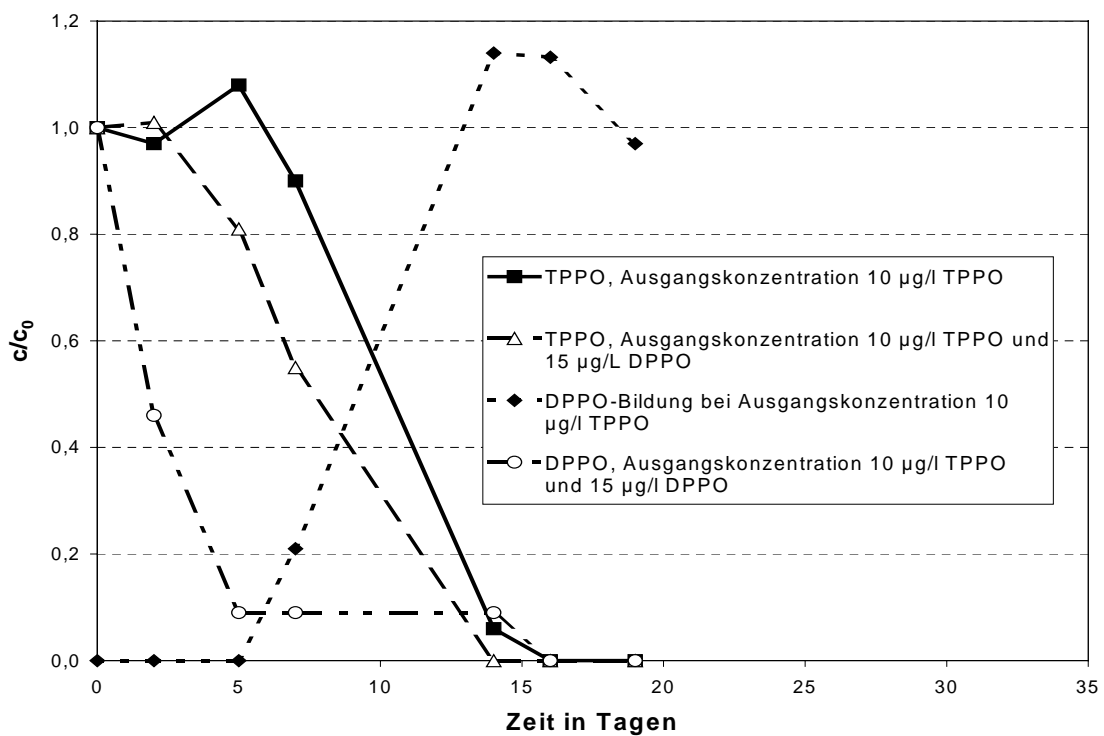


Bild 10.6: Abbauversuche mit **TPPO** und einer **TPPO/DPPO-Mischung** in Rheinwasser aus Köln (Februar 2003)

Bei gleichzeitiger Dotierung von TPPO und DPPO mit 10 bzw. 15 µg/l fand der Abbau des TPPO verzögert statt. Der Abbau des zudotierten sowie des gebildeten DPPO erfolgte hingegen umgehend.

- **Zusammenfassung**

Die vorgestellten Untersuchungen zeigten, dass bei Testfilterversuchen mit TPPO stets auch DPPO gebildet wurde. Die Umsetzung erfolgte quantitativ im stöchiometrischen Verhältnis. Bei der Mischung von Rheinwasser mit Uferfiltratwasser fand ein schnellerer Abbau von TPPO statt. Die Ursachen hierfür konnten bisher nicht geklärt werden. Das bei den Abbauversuchen gebildete DPPO wurde bei einigen Versuchen weiter eliminiert. Der Metabolismus des TPPO- und des DPPO-Abbaus konnten im Rahmen der Untersuchungen nicht aufgeklärt werden.

11 Neue Untersuchungsergebnisse zu den Styrol/Acrylnitril-Oligomeren

Bereits im Abschlussbericht zum 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben ist über die Identifizierung von Stoffen berichtet worden, die durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril als Nebenprodukte bei der Kunststoffherstellung entstehen und auch im Rhein nachgewiesen wurden [2].

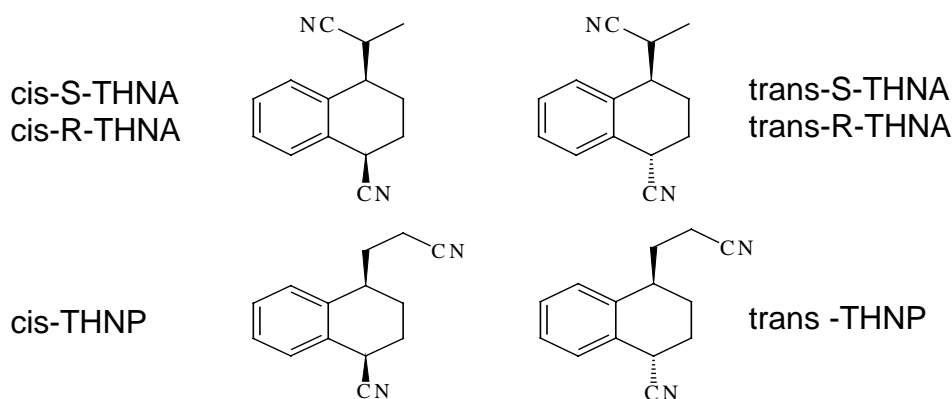


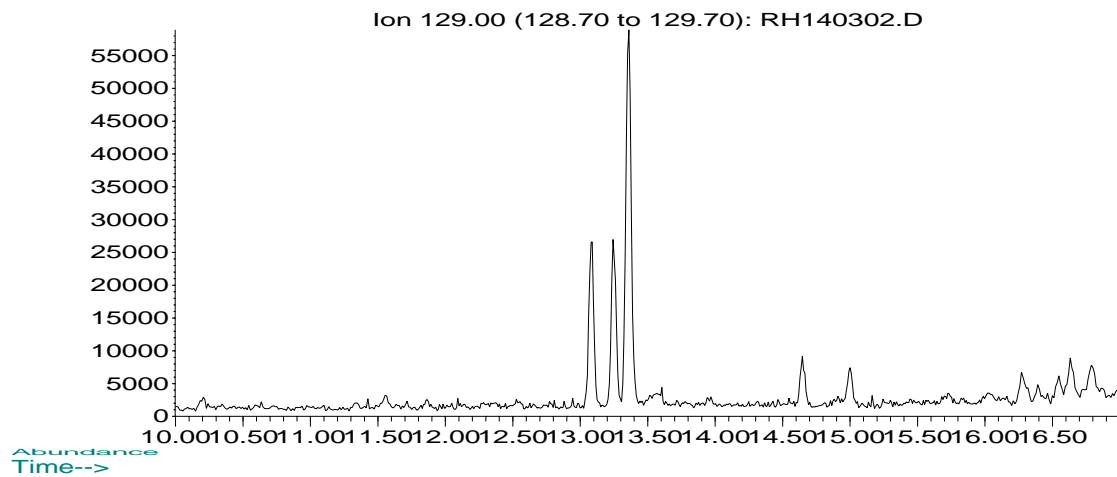
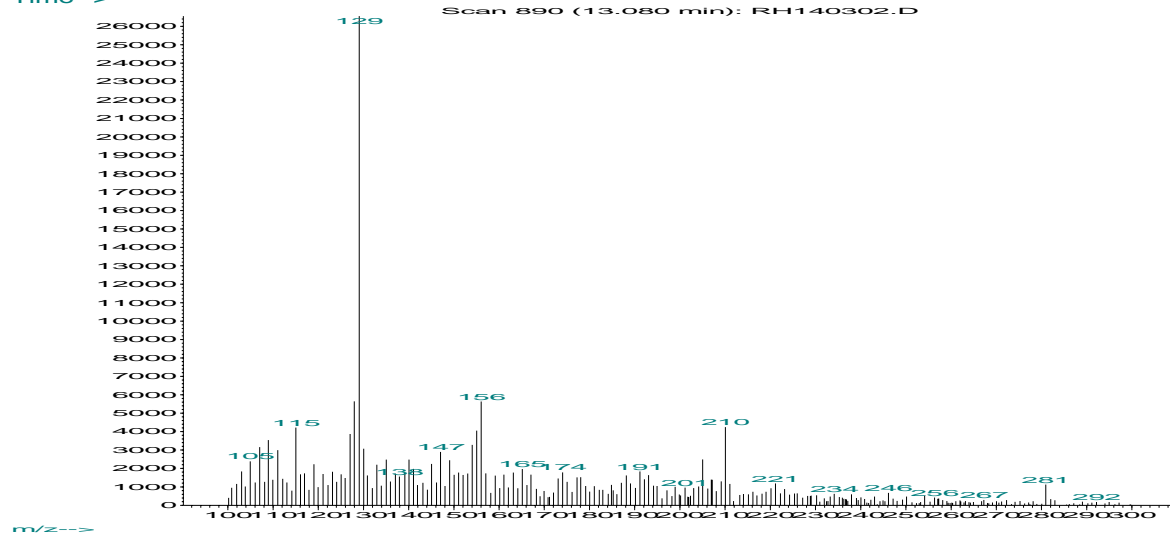
Bild 11.1: Struktur des THNA/THNP-Gemisches

Die Isomeren 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro- α -methyl-1-naphthalinacetonitril (THNA) und 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinpropionitril (THNP, siehe Bild 11.1) finden sich bereits seit Jahren im Rhein und sind auch im Rheinuferfiltrat in Spuren nachweisbar (Bild 11.2).

Die wenigen bisher in der Literatur veröffentlichten Arbeiten über diese Substanzen beschränkten sich auf mechanistische und theoretische Studien zur Bildungsweise der Addukte [42, 43]. Chemisch-physikalisch und toxikologische Daten sowie Angaben zum Umweltverhalten waren bisher nicht verfügbar.

Die Firma DOW Chemical (Michigan, USA) stellte geringe Mengen Referenzmaterial zur Verfügung. Die gaschromatographisch reine Referenzsubstanz enthält nur THNA, aber kein THNP (Bild 11.3). Mit Hilfe dieses Standards war es möglich, die Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz von THNA mit den im 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben entwickelten Standardverfahren zu bestimmen.

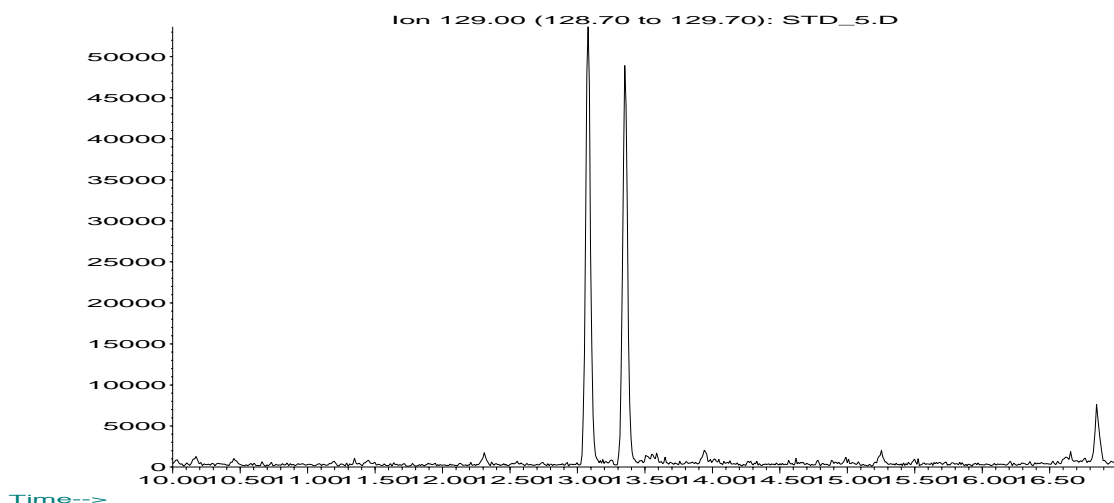
Abundance

Abundance
Time-->

m/z-->

Bild 11.2: Gaschromatogramm und Massenspektrum der im Rhein nachgewiesenen THNA/THNP-Isomeren

Abundance



Time-->

Bild 11.3: Gaschromatogramm des THNA-Referenzmaterials

Im Testfilter konnte unter den Standardbedingungen für THNA nach 21 Tagen kein Abbau beobachtet werden (Bild 5.6). THNA ist daher als schwer abbaubar und wasserwerksrelevant einzustufen.

Bild 11.4 zeigt die Adsorptionsisotherme von THNA, die nach den im Abschlussbericht zum 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben beschriebenen Standardverfahren an beladener Kohle aufgenommen wurde. Es ergibt sich ein m/L-Wert von 2,2 mg/l. Damit ist THNA als sehr gut adsorbierbar anzusehen.

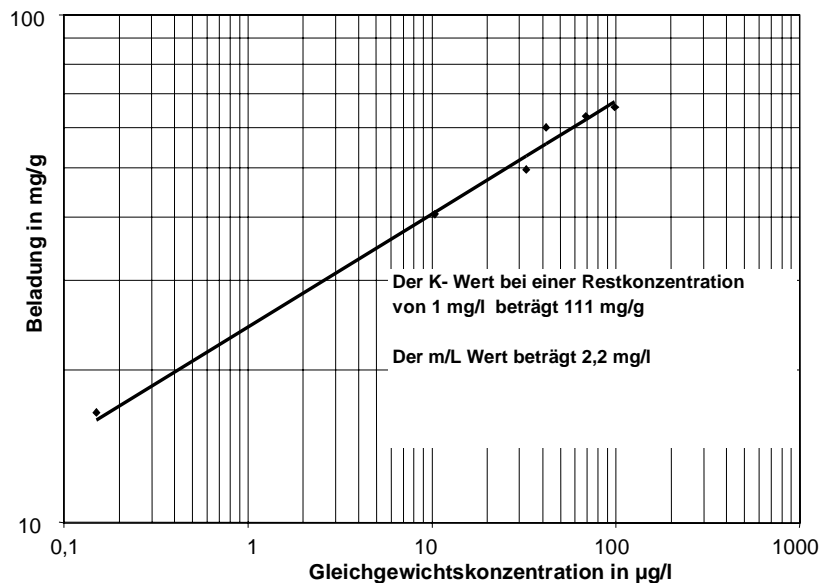


Bild 11.4: Adsorptionsisotherme von THNA

Mit Hilfe des neuen Standards konnte nunmehr auch eine Quantifizierung von THNA/THNP im Rheinwasser vorgenommen werden. Dabei wurde angenommen, dass die Responsefaktoren für THNA und THNP vergleichbar sind. Bild 11.5 zeigt den Konzentrationsverlauf für die Summe von THNA und THNP im Rhein ab September 2001. Die beobachteten Gehalte liegen in der Regel unter 0,1 µg/l. Auffällig ist der Konzentrationsrückgang im Dezember, der möglicherweise mit einer Unterbrechung der Produktion in der Weihnachtszeit zu erklären ist. Anfang Januar ergab sich zunächst eine relativ hohe Konzentration im Rhein.

In jüngster Zeit sind in den USA toxikologische Untersuchungen der Styrol/Acrylnitril-Oligomeren durchgeführt worden. Bei einer groß angelegten Studie wurde nach den Ursachen gehäuft auftretender Krebserkrankungen in Toms River, New Jersey gesucht. Dabei wurde u.a. THNA/THNP im Trinkwasser mit bis zu 6 µg/l gefunden [44]. Ursächlich hierfür war eine Grundwasserverunreinigung durch eine Deponie industrieller Altlasten, die u.a. Produktionsrückstände aus der Styrol/Acrylnitril-Polymerisation enthielten. Inzwischen sind mehrere Trinkwasserbrunnen außer Betrieb ge-

nommen und die Wasserversorgungsanlage durch eine Aktivkohlefiltration erweitert worden.

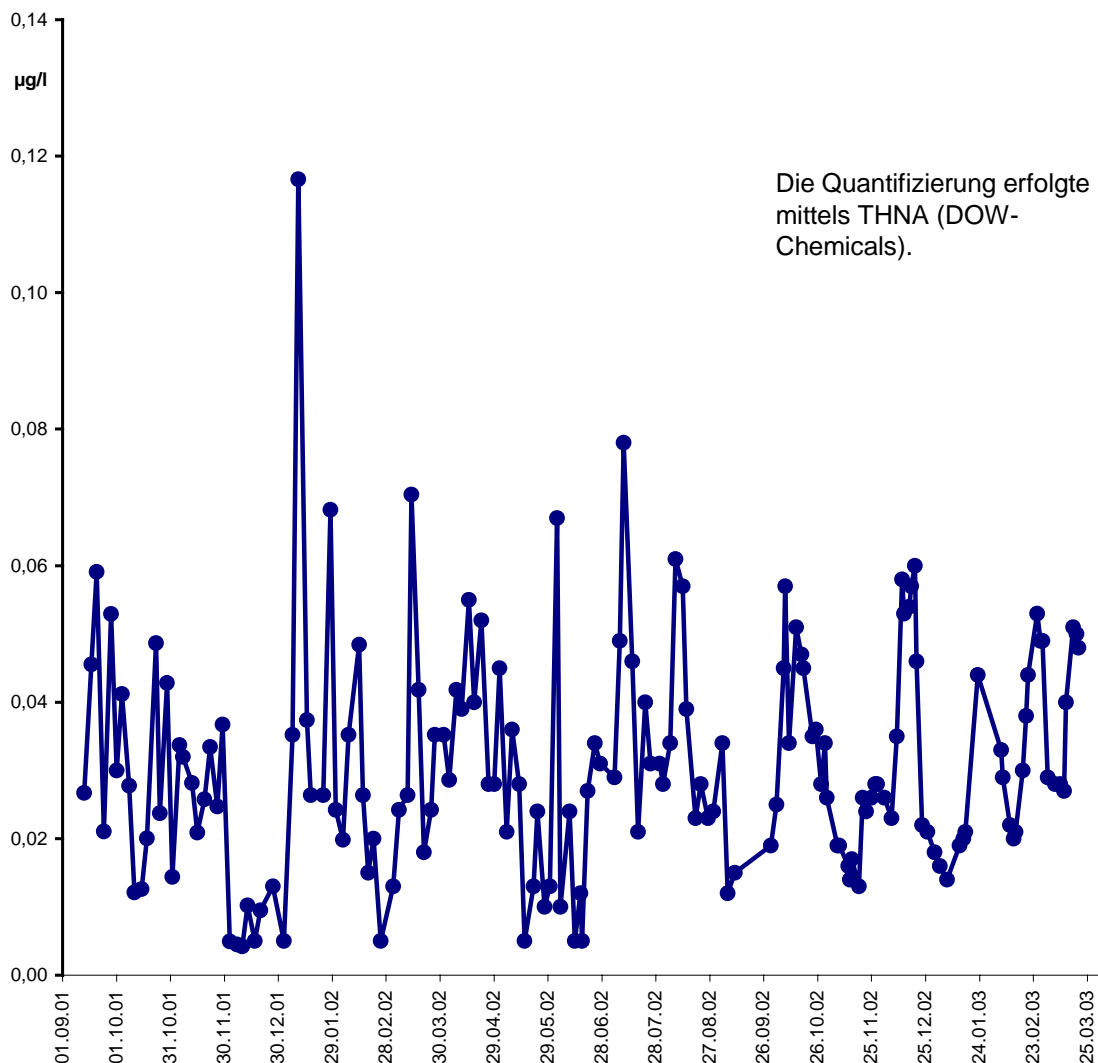


Bild 11.5: Konzentrationsverlauf für die Summe von THNA und THNP im Rhein bei Köln ab September 2001

In ersten toxikologischen Studien zeigte sich, dass THNA/THNP eine relativ geringe akute Toxizität besitzt, die LD 50 (oral, Ratte) liegt bei etwa 500 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Gentoxische Untersuchungen zeigten, dass THNA/THNP in 3 von 5 untersuchten Salmonellenstämmen ohne Zusatz von S9-Mix mutagen waren, mit Zusatz von S9 allerdings nicht [45]. Das „National Institut of Health“ (NIH) hat inzwischen eine umfangreiche Studie zur weiteren toxikologischen Charakterisierung der Isomeren ausgeschrieben, die ab April 2002 durchgeführt werden soll [46]. Weitere Informationen über den Stand der Erhebung liegen zur Zeit nicht vor.

12 Untersuchungen zum Verhalten von Chloracetophenonen

Durch eine Betriebsstörung wurde Ende Januar 2003 ein Gemisch aus ortho-, meta- und para-Chloracetophenon über eine Kläranlage in den Untermain eingeleitet. Das Gemisch bestand zu etwa 30% aus ortho-Chloracetophenon, zu 60% aus para-Chloracetophenon und zu weniger als 10% aus meta-Chloracetophenon (Bild 12.1).

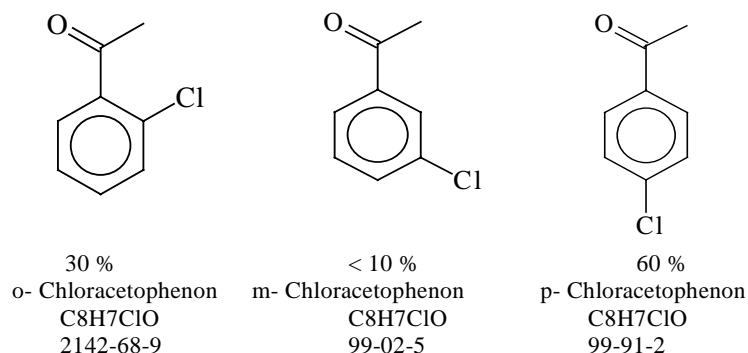


Bild 12.1: Formel und Zusammensetzung des Chloracetophenon-Isomerengemischs

Nach einer ersten worst-case-Betrachtung, bei der eine mögliche Elimination in der Kläranlage nicht berücksichtigt worden war, war man davon ausgegangen, dass etwa 3,1 t des Gemischs in den Untermain eingeleitet worden waren. Spätere Messungen ergaben, dass weniger als die Hälfte dieser Menge eingetragen worden war. Die Zurückhaltung des Produkts in der Kläranlage ist sicher zum Einen im sofortigen Zusatz von pulverförmiger Aktivkohle begründet, zum Anderen ist ein gewisser mikrobieller Abbau in der Kläranlage nicht auszuschließen.

An der Probenahmestelle Köln (Rheinkilometer 684,5) wurde am 30. Januar die höchste Konzentration an Chloracetophenon mit 1,3 µg/l gemessen (Tabelle 12.1). Am 2. Februar war Chloracetophenon im Rheinwasser nicht mehr nachweisbar. Eine Frachtabschätzung für die rund 3 Tage andauernde Belastung des Rheins mit Chloracetophenon bei Köln ergab eine Gesamtmenge von etwa 660 kg des Isomerengemisches. Dies stimmt recht gut mit den Messdaten, die am Untermain und an verschiedenen Messstellen am Rheins gefunden worden waren, überein.

Tabelle 12.1: Analysenergebnisse der Chloracetophenon-Isomere im Rhein bei Köln (Konzentrationen in µg/l)

<i>Probe</i>	<i>Datum</i>		<i>o-Chlor-acetophenon</i>	<i>m-Chlor-acetophenon</i>	<i>p-Chlor-acetophenon</i>
Schöpfprobe	28.01.03	14.30 Uhr	<0,1	<0,1	<0,1
Tagesmischprobe	28.01.03	12 - 24 Uhr	<0,1	<0,1	<0,1
Tagesmischprobe	29.01.03	00 - 12 Uhr	<0,1	<0,1	<0,1
Tagesmischprobe	29.01.03	12 - 24 Uhr	<0,1	<0,1	<0,1
Schöpfprobe	30.01.03	11.00 Uhr	0,27	<0,1	0,99
Tagesmischprobe	30.01.03	00 - 24 Uhr	0,20	<0,1	0,42
Schöpfprobe	31.01.03	12.45 Uhr	0,16	<0,1	0,67
Tagesmischprobe	31.01.03	00 - 24 Uhr	0,19	<0,1	0,48
Tagesmischprobe	01.02.03	00 - 24 Uhr	<0,1	<0,1	0,14
Tagesmischprobe	02.02.03	00 - 24 Uhr	<0,1	<0,1	<0,1

Über den mikrobiellen Abbau und das Umweltverhalten von Chloracetophenon ist in der Literatur wenig bekannt. Dieser Sachverhalt veranlasste, die mikrobielle Abbaubarkeit und die Adsorbierbarkeit der Chloracetophenone mit den im Forschungsvorhaben entwickelten Methoden zu untersuchen, um das Verhalten dieser Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Uferfiltration und Aktivkohlefiltration einschätzen zu können.

Zur Bestimmung des mikrobiellen Abbaus wurden je 10 µg/l der 3 isomeren Chloracetophenone in den mit Rheinwasser befüllten standardisierten Testfiltern dotiert. Bild 12.2 zeigt die Abbaukurven der Isomeren unter diesen Standardbedingungen.

Der Primärabbau von meta- und para-Chloracetophenon war bereits nach 7 Tagen abgeschlossen. Der Primärabbau des ortho-Isomeren erwies sich als geringfügig langsamer. Insgesamt gesehen können die Chloracetophenone jedoch auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse als relativ gut abbaubar eingeschätzt werden, wobei die Abbaugeschwindigkeit in etwa zwischen der von NTA und IPU liegt.

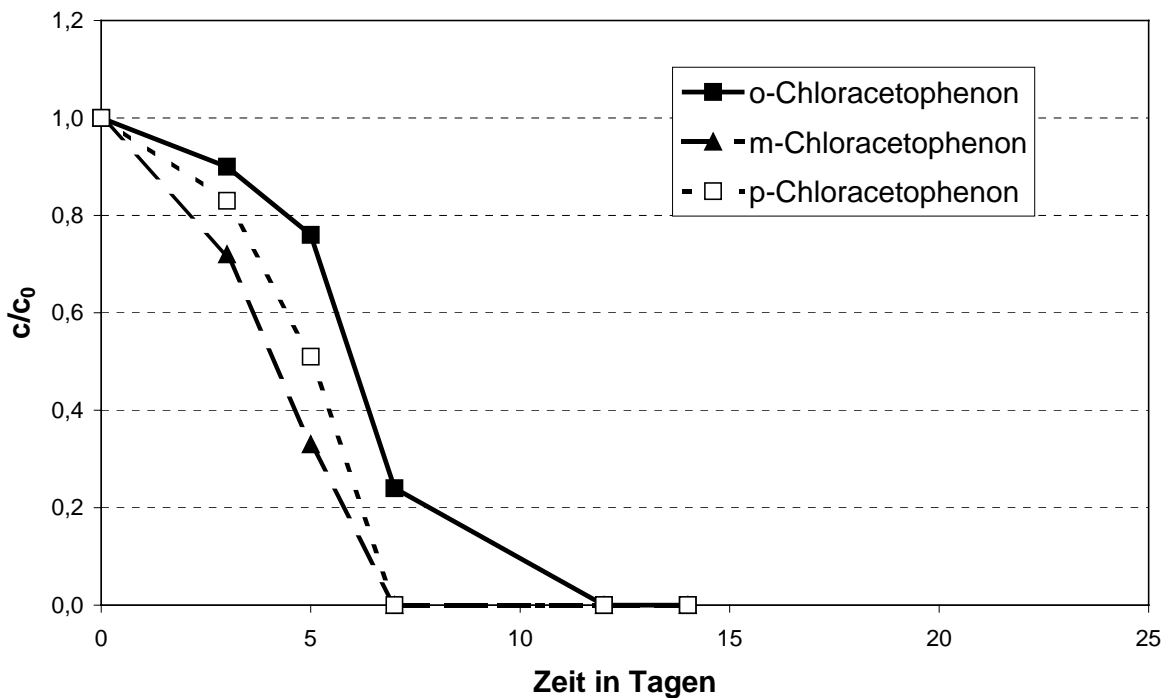


Bild 12.2: Abbau der Chloracetophenon-Isomere in Rheinwasser aus Köln (07.02.03)

Zur Charakterisierung der Adsorbierbarkeit der Chloracetophenone wurden Adsorptionsisothermen an frischer und an beladener Aktivkohle unter Standardbedingungen aufgenommen (Tabellen 12.2 und 12.3). Die Daten zeigen, dass die Adsorbierbarkeit an Frischkohle nur geringfügig günstiger ist als an beladener Kohle. Während die m/L -Werte von meta- und para-Chloracetophenon eng beieinander liegen, ergibt sich für das ortho-Chloracetophenon ein etwas höherer m/L -Wert und damit eine schlechtere Adsorbierbarkeit. Ein solch abweichendes Verhalten von ortho-Isomeren ist bei substituierten Benzolen auch für andere Stoffeigenschaften nicht ungewöhnlich (sogenannter ortho-Effekt). So weist beispielsweise das ortho-Chloracetophenon eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit auf als die meta- und para-Isomeren.

Tabelle 12.2: Daten aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen der einzelnen Chloracetophenon-Isomere (F 200 Frischkohle der Fa. Chemviron)

	<i>n</i> -Wert	<i>K</i> -Wert in mg/l	<i>m/L</i> -Wert
ortho - Chloracetophenon	0,25	43,4	6,7
meta - Chloracetophenon	0,36	103,7	4,6
para - Chloracetophenon	0,36	113,2	4,2
Isomerengemisch	0,34	176,7	2,5

Tabelle 12.3: Daten aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen der einzelnen Chloracetophenon-Isomere (beladene F 200 der Fa. Chemviron)

	<i>n</i> -Wert	<i>K</i> -Wert in mg/l	<i>m</i> /L-Wert
ortho - Chloracetophenon	0,34	40,6	10,6
meta - Chloracetophenon	0,44	113,8	5,9
para - Chloracetophenon	0,43	113,4	5,7
Isomerengemisch	0,42	157,3	3,9

Mit *m*/L-Werten von deutlich weniger als 25 erweisen sich die Chloracetophenone nach den in diesem Forschungsvorhaben erarbeiteten Kriterien als vergleichsweise gut adsorbierbar. Bild 12.3 zeigt die *m*/L-Werte der Chloracetophenone im Vergleich zu den entsprechenden Werten anderer in diesem Vorhaben untersuchten Verbindungen.

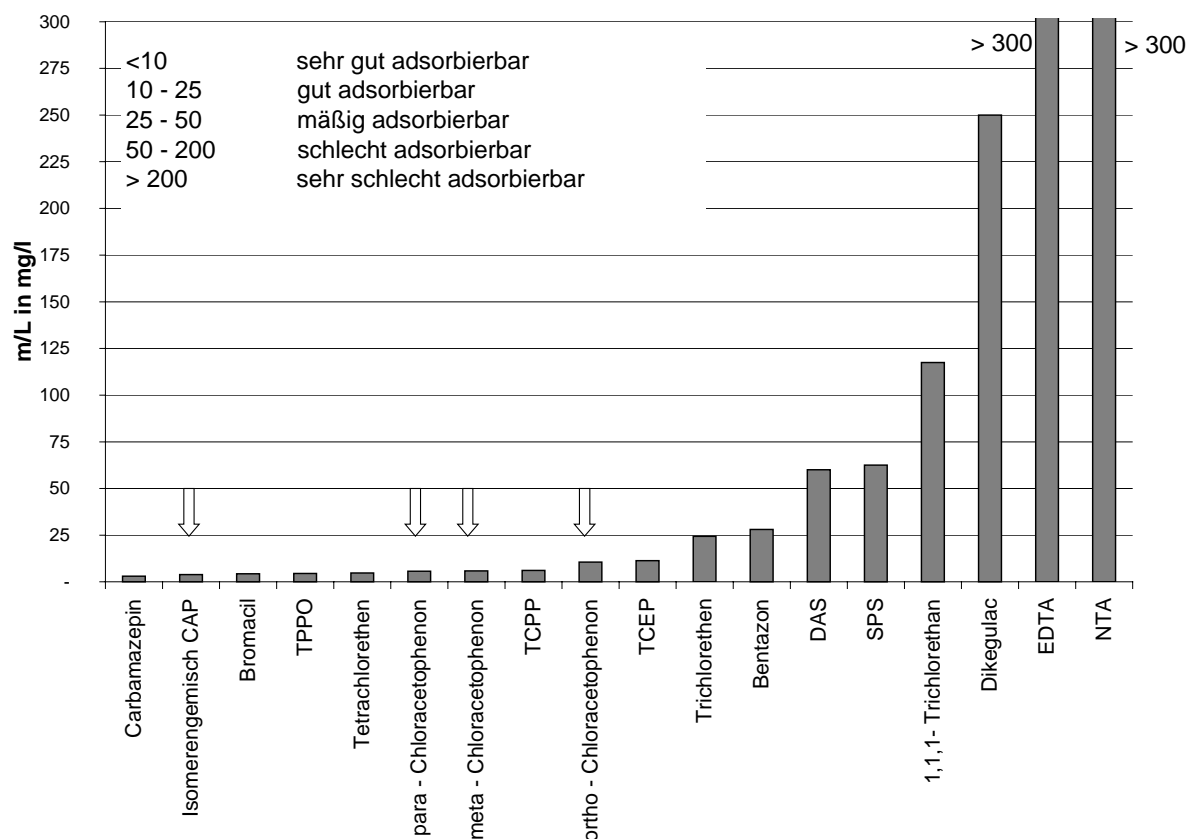


Bild 12.3: Vergleich der *m*/L-Werte

Chloracetophenon ist demnach als gut bis sehr gut adsorbierbar einzuschätzen. Auf Grund der guten Abbaubarkeit und der guten Adsorbierbarkeit ist daher davon auszugehen, dass Chloracetophenon bei der Trinkwasseraufbereitung am Rhein voll-

ständig zurückgehalten werden kann und die Trinkwassergewinnung aus dem Rhein durch diesen Vorfall nicht gefährdet war.

13 Auftreten ausgewählter Einzelstoffe im Rhein

Wegen der besseren Darstellbarkeit wurden in den folgenden Bildern Messergebnisse, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, mit dem halben Wert der Bestimmungsgrenze eingetragen. Beispielsweise wurden bei einem Parameter, der eine Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l besitzt, solche Werte als 0,025 µg/l dargestellt.

13.1 Organische Komplexbildner

Die Konzentrationsverläufe für NTA und EDTA im Rhein bei Köln sind in den Bildern 13.1 und 13.2 dargestellt. I.d.R. wurden zwei Stichproben pro Woche analysiert.

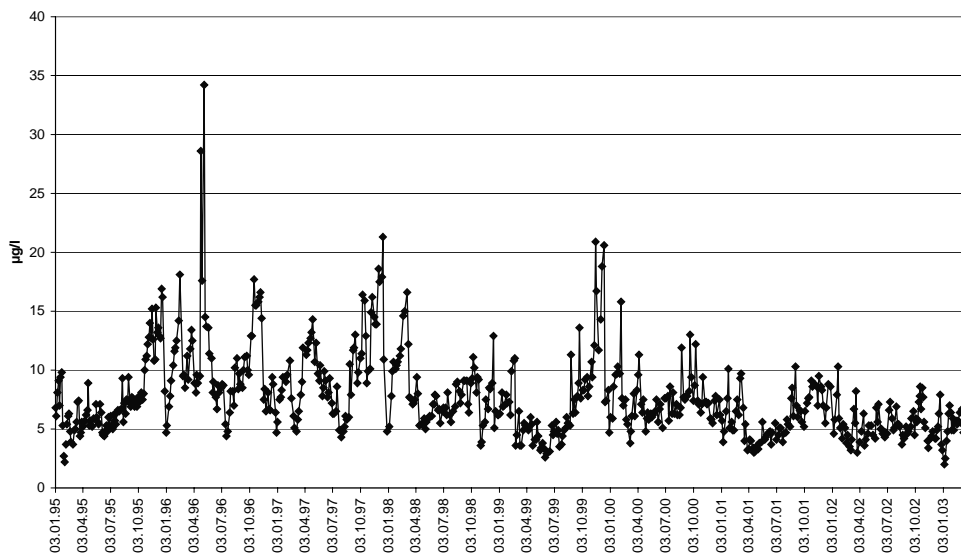


Bild 13.1: EDTA-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln; BG = 0,7 µg/l

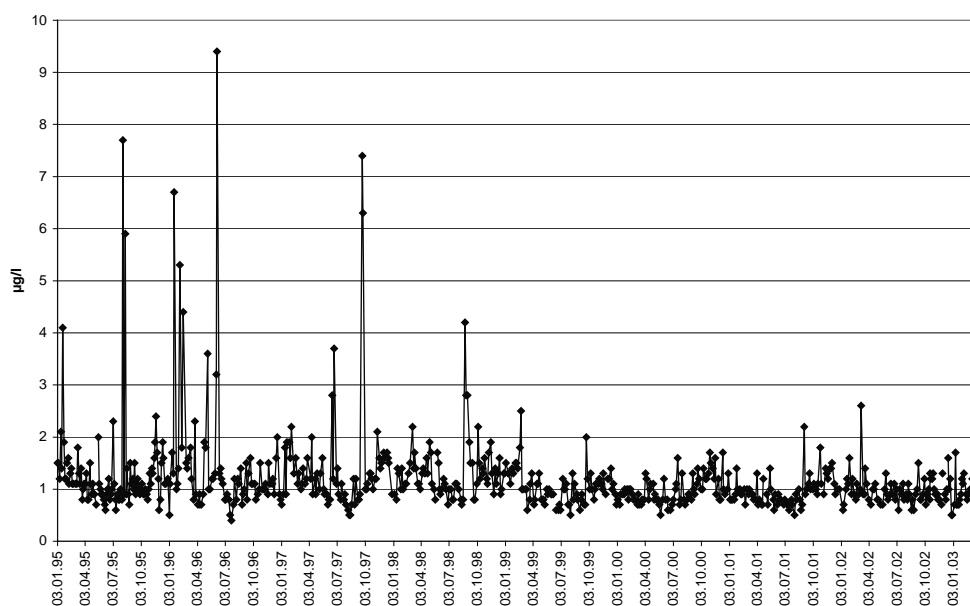


Bild 13.2: NTA-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln; BG=0,5 µg/l

13.2 Triphenylphosphinoxid (TPPO)

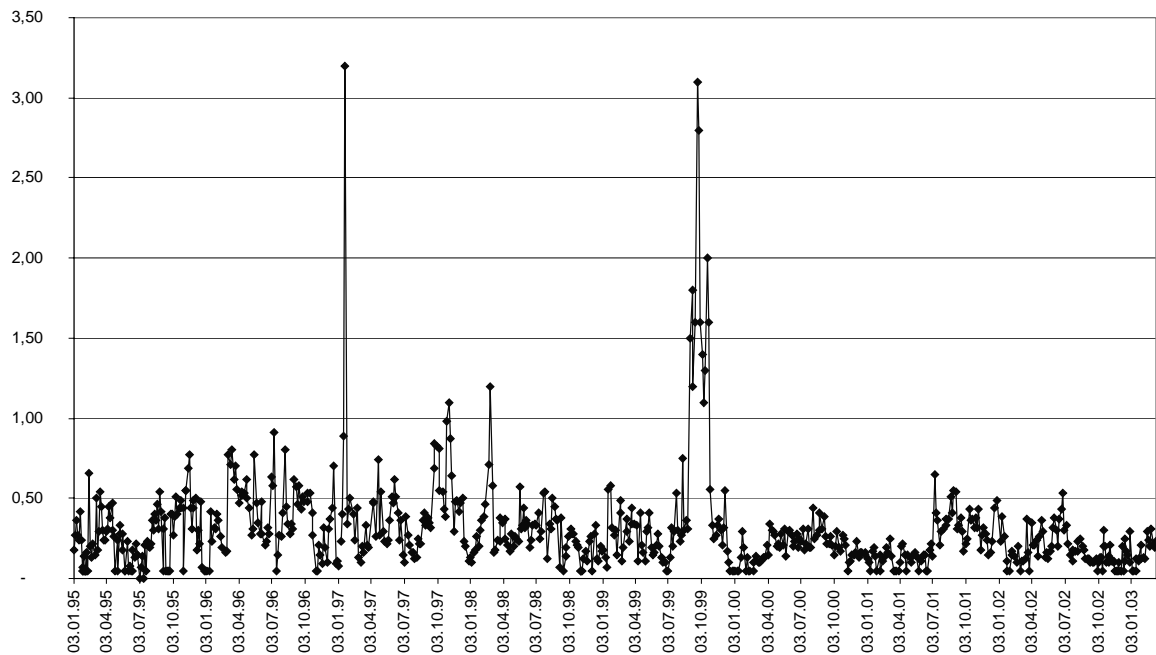


Bild 13.3: TPPO-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ im Rhein bei Köln; BG=0,05 $\mu\text{g/l}$

Das seit Mitte der 90er Jahre im Rheinwasser nachgewiesene TPPO wird relativ konstant über die Jahre mit einer mittleren Konzentration von 0,3 $\mu\text{g/l}$ bestimmt.

Im Rahmen der in Kapitel 6 beschriebenen Quer- und Längsbeprobung des Rheins zeigte sich, dass entgegen der bisherigen Annahme eine Belastung mit TPPO bereits bei Karlsruhe vorhanden war (Bild 13.4).

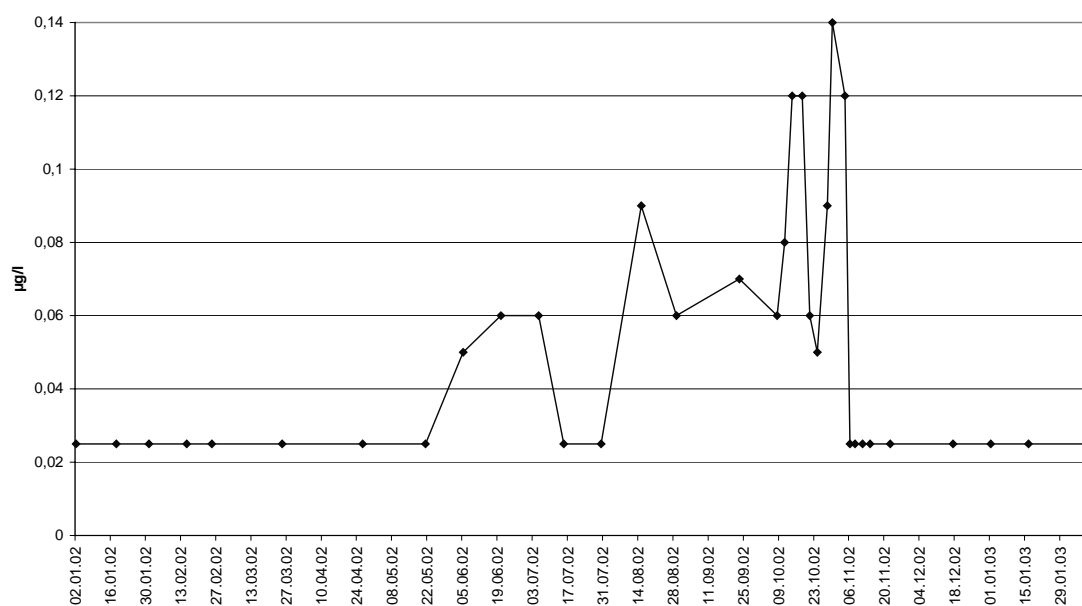


Bild 13.4: TPPO im Rhein bei Karlsruhe; BG=0,05 $\mu\text{g/l}$

Die im Verlauf des Jahres 2002 gemessenen Werte zeigten eine Maximalkonzentration von $0,14 \mu\text{g/l}$. Auffällig war, dass diese Einleitung in den Rhein sich offensichtlich nur auf den Zeitraum von Mai bis November 2002 beschränkte. Der hierfür verantwortliche Einleiter konnte bisher nicht ermittelt werden.

13.3 Sarkosin-N-(phenylsulphonyl) (SPS)

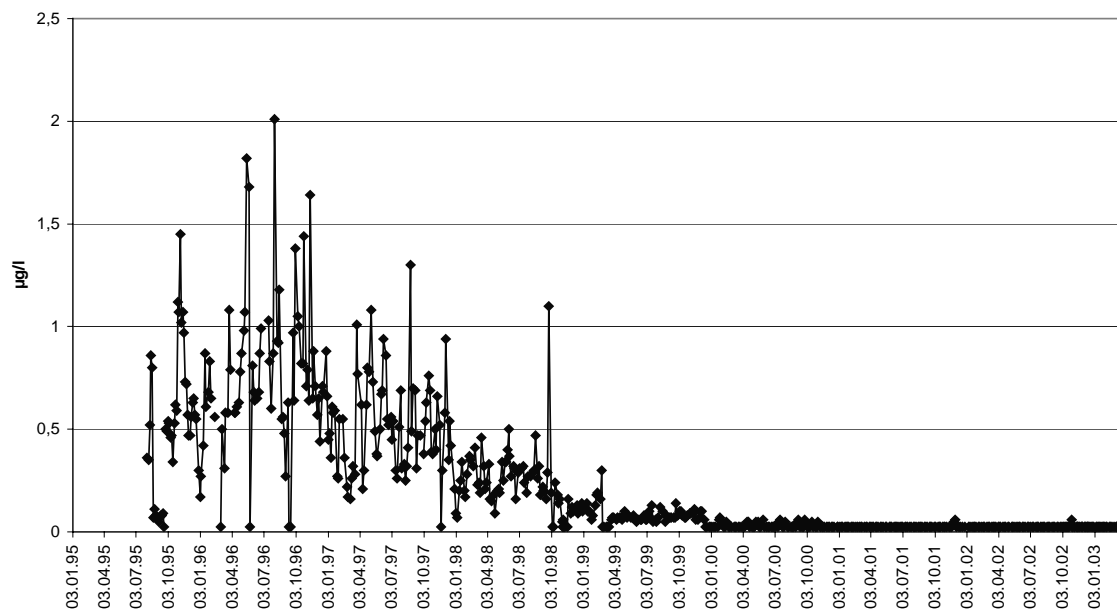


Bild 13.5: SPS-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ im Rhein bei Köln; BG= $0,05 \mu\text{g/l}$

Seit etwa 1998 ist beim SPS ein deutlicher Konzentrationsrückgang zu verzeichnen. Die HPS-Produktionseinstellung macht sich deutlich bemerkbar, sodass die mittlere Jahresdurchschnittskonzentration unter $0,1 \mu\text{g/l}$ gesunken ist. Auch die Frachten zeigen eine deutliche Tendenz nach unten. Da die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, können für 2000, 2001 und 2002 keine Frachten angegeben werden.

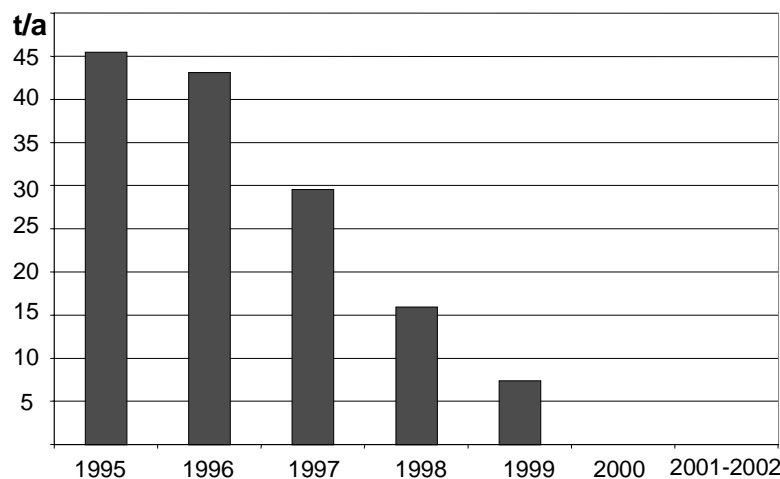


Bild 13.6: SPS-Frachten im Rhein bei Köln

13.4 Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP)

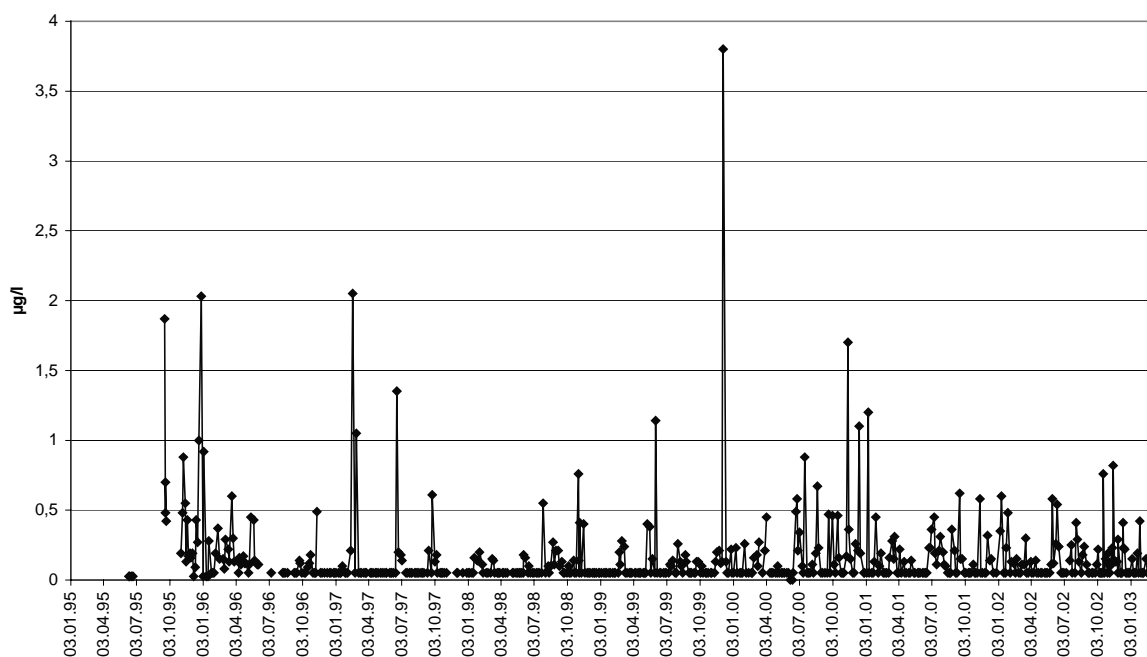


Bild 13.7: TCEP-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln. BG=0,1 µg/l.

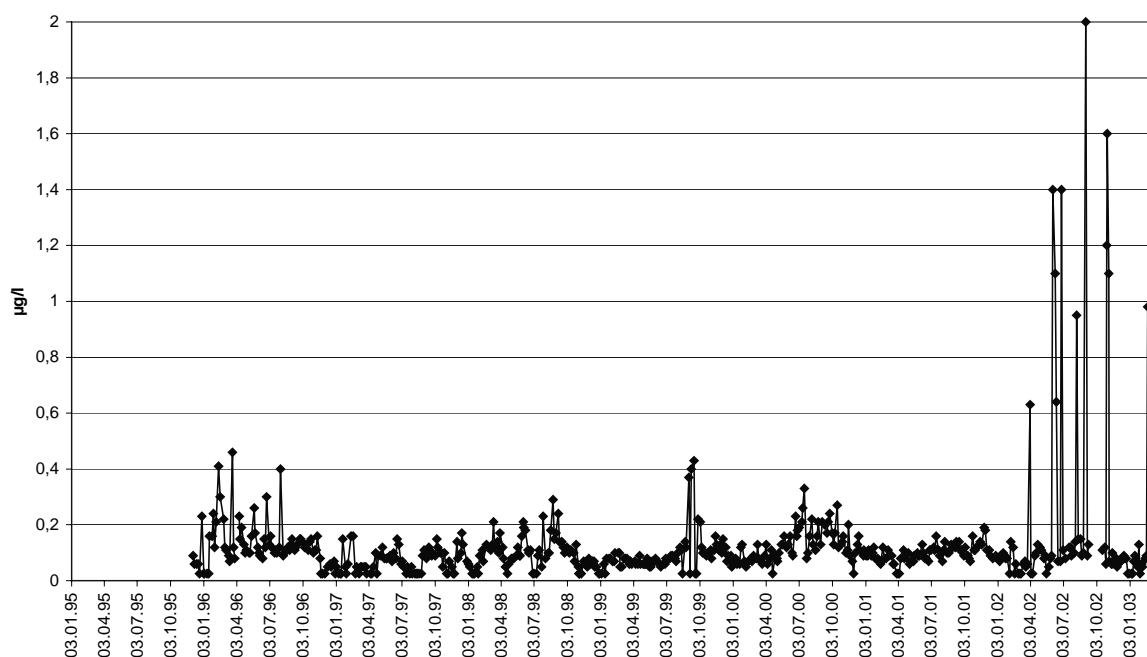


Bild 13.8: TCPP-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln. BG=0,05 µg/l.

Die seit 1995 bzw. 1996 untersuchten und als Flammschutzmittel und Weichmacher eingesetzten Stoffe Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) waren im Jahr 2001 wieder in fast allen Proben nachweisbar. Der Mittelwert

von 0,14 $\mu\text{g/l}$ und der 90-Perzentilwert von 0,30 $\mu\text{g/l}$ an TCEP entsprechen den Werten aus 2001. Als Maximalkonzentration wurden 0,8 $\mu\text{g/l}$ gefunden. Dagegen zeigten sich für TCPP 2002 stark ansteigende Konzentrationen. Der Mittelwert von 0,20 $\mu\text{g/l}$ lag doppelt so hoch und der 90-Perzentilwert von 0,63 $\mu\text{g/l}$ lag fünfmal so hoch wie im Vorjahr. Die Maximalkonzentration von 2,0 $\mu\text{g/l}$, gemessen Ende August, stellt einen Spitzenwert seit Untersuchungsbeginn dar. Gegenüber dem Jahr 2001 bedeutet dies einen Anstieg um das 10-fache. Dieser deutliche Anstieg der TCPP-Konzentration im Rhein deutet auf einen vermehrten Einsatz dieses schwer abbaubaren Flammschutzmittels hin.

13.5 Isoproturon

Beim Isoproturon liegt die Jahresmittelkonzentration bei 0,05 $\mu\text{g/l}$. Im jahreszeitlichen Verlauf treten aber immer wieder Spitzenkonzentrationen bis zu 1 $\mu\text{g/l}$ auf, die auf den wachstumsperiodenabhängigen Einsatz von Isoproturon als Vor- oder Nachlaufherbizid im Getreideanbau zurückzuführen sind (Bild 13.9).

Aus Bild 13.10 wird der periodische Konzentrationsverlauf des IPU je nach Anwendungszeitraum deutlich sichtbar. Durch die quartalsweise Mittelwertbildung der Daten aus Bild 13.9 werden die Konzentrationsspitzen gemildert.

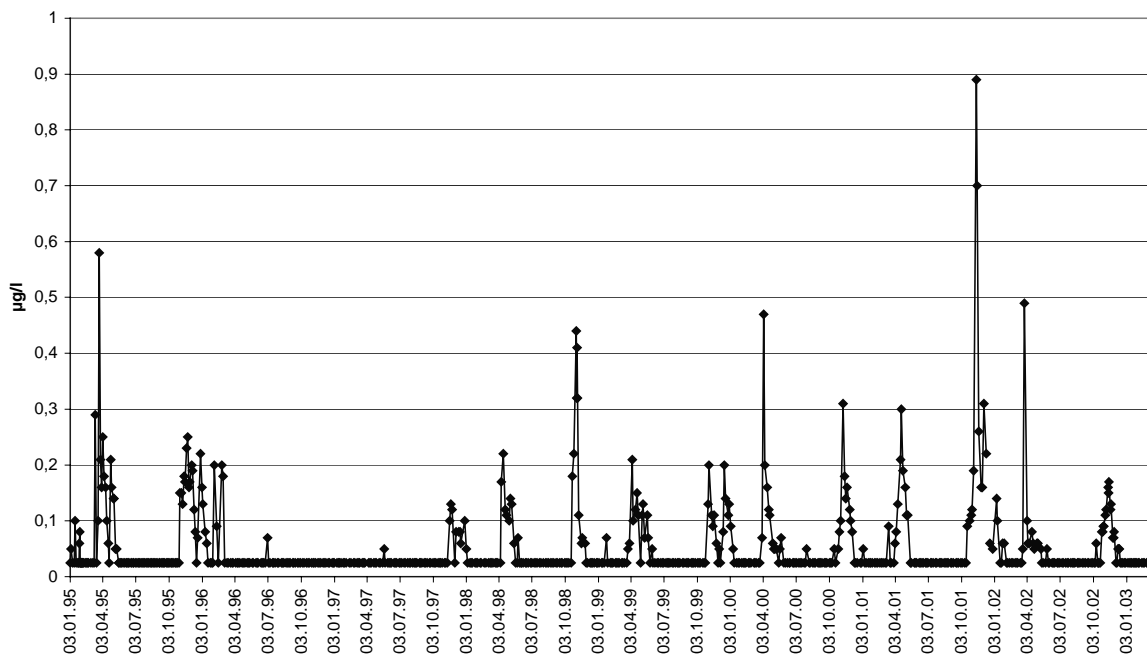


Bild 13.9: IPU-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ im Rhein bei Köln. BG=0,05 $\mu\text{g/l}$.

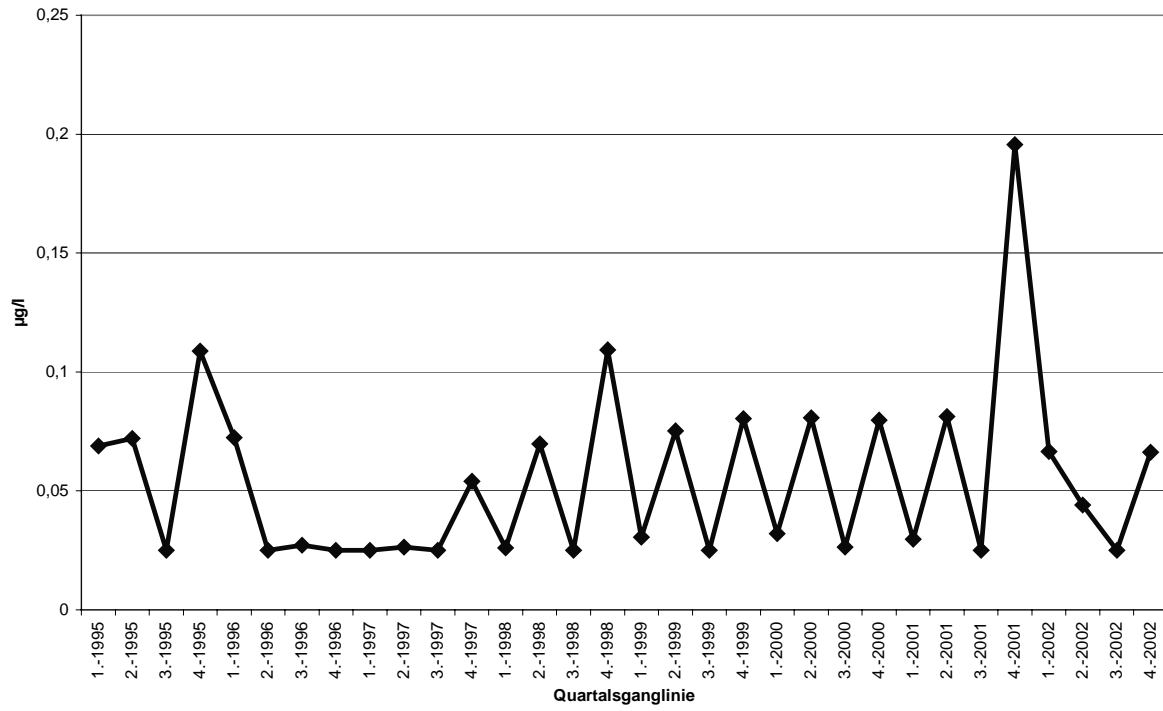


Bild 13.10: Quartalsganglinie des IPU im Rhein bei Köln

14 Diskussion und Beurteilung der Ergebnisse

- ***Schwellenwerte der Analyte***

Erstmals wurden durch die durchgeführten Arbeiten mikrobielle Abbauprobversuche bei nanomolaren Konzentrationen systematisch beschrieben. Es zeigte sich, dass die Konzentrationen für die untersuchten abbaubaren Einzelstoffe in einem Bereich von mindestens 0,1 µg/l bis 2 mg/l liegen müssen, um einen mikrobiellen Abbau zu erreichen. In einigen Fällen (z.B. Bisphenol A) können die Schwellenwerte auch niedriger liegen. In den untersuchten Oberflächengewässern wurden diese Schwellenkonzentrationen zumeist nicht erreicht, oft aber in den einleitenden kommunalen bzw. industriellen Kläranlagen. Die in den Kläranlagen adaptierten Mikroorganismen werden dann als potentielle Abbauer für die zudosierten Analyten in die Oberflächengewässer eingetragen. Im Testfilterexperiment können die adaptierten Mikroorganismen, die im Oberflächenwasser vorhanden sind, dann auf dem Trägermaterial immobilisiert werden. Zum Abbau der zudosierten Substanzen muss jedoch der Schwellenwert überschritten werden.

Ein mikrobieller Abbau im Testfilterexperiment findet dann statt, wenn zum einen adaptierte Mikroorganismen in genügender Zahl vorhanden sind (siehe Ergebnisse der Mischungsexperimente) und zum anderen die Konzentration des dosierten Stoffes über dem Schwellenwert liegt. Wenn ein mikrobieller Abbau stattfindet, dann erfolgt die Metabolisierung der abbaubaren Einzelverbindungen i.d.R. bis zur Nachweisgrenze.

Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass nur für einige Verbindungen die Schwellenwerte im Bereich umweltrelevanter Konzentrationen liegen. Für mikrobiell gut abbaubare Verbindungen wie NTA findet auch bei geringsten, gerade noch nachweisbaren Konzentrationen ein mikrobieller Abbau statt. Im Gegensatz hierzu werden schwer abbaubare Verbindungen wie EDTA auch bei hohen Konzentrationen im mg/l-Bereich nicht abgebaut.

- ***Mikroorganismen***

Die durchgeführten Abbauprobversuche mit zudosierten Substanzen lassen sich in zwei Kategorien aufteilen:

- i) der mikrobielle Primärabbau von Substanzen, welche von ubiquitär vorkommenden „Generalisten“ durch z.B. ω - und β -Oxidation durchgeführt werden (z.B. Ab-

bau von HPS). Dieser mikrobielle Abbau ist i.d.R. schnell und unabhängig von der Entnahmestelle des Wassers;

- ii) der mikrobielle Primärabbau von Substanzen, welche von lokal vorkommenden „Spezialisten“ abgebaut werden, wie z.B. die Dephenylierung von TPPO. Dieser mikrobielle Abbau ist i.d.R. abhängig von der Entnahmestelle des Wassers.

- **Konzentration der Mikroorganismen**

Die durchgeführten Experimente mit verschiedenen Wässern zeigten, dass für einen Abbau einzelner Verbindungen eine Mindestkonzentration an potentiellen Abbauern im Testfilter vorhanden sein muss. Dies konnte sowohl anhand gezielt durchgeführter Verdünnungsreihen als auch bei den Längs- und Querbeprobungen am Rhein belegt werden. Die Untersuchungen mit Mischungen unterschiedlicher Wässer deuten darauf hin, dass bereits ein etwa 10%iger Anteil an Rheinwasser ausreichend ist, um einen Abbau einzelner Verbindungen zu erreichen. Hingegen wurde bei einem nur 5%igen Anteil an Rheinwasser erst nach langer Zeit und nach Zugabe von Nährsalzen ein Abbau beobachtet. Offensichtlich jedoch war selbst bei dieser hohen Verdünnung die Konzentration der Mikroorganismen noch hoch genug, um einen mikrobiellen Abbau der dotierten Verbindung zu erreichen.

- **Adaptation der Mikroorganismen**

Eine Mehrfachdotierung einzelner Substanzen führt zu einem beschleunigten Abbau der Verbindungen. Adaptierte Mikroorganismen können auch ohne Substrat auf dem Testfilter über einen längeren Zeitraum (Wochen bis Monate) ihre Fähigkeit zum Abbau beibehalten. Es ist anzunehmen, dass dies auch für adaptierte Mikroorganismen in natürlichen Gewässern zutrifft. Durch diese Annahme lassen sich auch die von uns beobachteten, saisonalen Abhängigkeiten des IPU-Abbaus erklären. Die Ergebnisse der Längsbeprobung des Rheins deuten darauf hin, dass adaptierte Mikroorganismen auch über weite Strecken flussabwärts transportiert werden können. So wurde TPPO selbst in Wasser, das mehrere hundert km nach Einleitung in den Rhein entnommen wurde, im Testfilterexperiment abgebaut.

- **Offene Fragen**

Die Ergebnisse dieses dritten gemeinsamen Projektes von Wasserwerken und chemischer Industrie haben die meisten der nach Abschluss des 2. Forschungsvorhabens offenen Fragen beantwortet. Aber es ergaben sich auch neue, interessante Fragestellungen:

-
- Wie lange ist die Lebensdauer adaptierter Mikroorganismen in der Umwelt und wie erfolgt ihr Transport im Gewässer? Erfolgt eine Ansiedlung an festen Stoffen (Schwebstoffe, Sedimente,...) im Bereich des Kläranlagen-Auslaufs?
 - Worin besteht der Einfluss einzelner Wasserbestandteile (chemische und mikrobiologische Parameter) in Mischungen unterschiedlicher Wässer? Wie lassen sich Effekte, wie sie bei der Mischung von Rheinwasser und Uferfiltrat „Weißer Bogen“ beobachtet wurden, erklären?
 - Besteht ein Bedarf für eine Normung von Abbauversuchen – möglicherweise auf internationaler Ebene – zur Beurteilung des Umweltverhaltens (Abbau, Persistenz ...) bei niedrigen Konzentrationen?

15 Zusammenfassung

Inhalt des Forschungsvorhabens war die systematische Untersuchung mikrobieller Abbauvorgänge bei niedrigen Konzentrationen in der aquatischen Umwelt. Im Rahmen einer Literaturrecherche zum Thema „Mikrobieller Abbau von organischen Einzelstoffen bei niedrigen Konzentrationen“ wurden nur wenige Arbeiten gefunden. Diese beschreiben zudem i.d.R. den mikrobiellen Abbau und Adaptationsprozesse in Böden, jedoch nicht im Gewässer. Mit dem hier beschriebenen Forschungsprojekt wurde somit wissenschaftliches Neuland beschritten.

Für die Abbauersuche wurden insbesondere solche Stoffe eingesetzt, die im Rhein vorkommen und über industrielle oder kommunale Kläranlagen eingetragen werden. Hierzu gehören Pflanzenbehandlungsmittel (PBM), wie das Herbizid Isoproturon (IPU), Arzneimittelwirkstoffe, wie Diclofenac oder Carbamazepin, Industriechemikalien, wie Bisphenol A oder die synthetischen Komplexbildner EDTA und NTA, und Nebenprodukte industrieller Synthesen, wie z. B. Triphenylphosphinoxid (TPPO) und 4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro- α -methyl-1-naphthalinacetonitril (THNA).

Mit der entwickelten Methode – der Kombination eines nicht sorptiv wirkenden Testfilters und begleitender Analytik mittels hochempfindlichem und selektivem massenspektrometrischem Nachweis – war es erstmals möglich, reproduzierbar mikrobielle Abbauersuche bei sehr niedrigen Konzentrationen im nano- bis pikomolaren Bereich durchzuführen. Für die Mehrzahl der mikrobiell abbaubaren Verbindungen, wie z.B. NTA, LAS, HPS, Bisphenol A und IPU war der Metabolismus aus der Literatur bekannt oder wurde, wie für TPPO, im Rahmen des Forschungsvorhabens teilweise aufgeklärt. Der analytische Nachweis der Ausgangsverbindungen sowie der Metabolite in Zusammenhang mit den Ergebnissen für den Abbau des C14-markierten IPU (Totalabbau) bestätigen, dass es sich bei den beobachteten Vorgängen in den Testfiltern um einen mikrobiellen Abbau und nicht um Adsorptionsprozesse handelt.

Bei der Untersuchung mikrobieller Abbauvorgänge von Gemischen im Testfilter, u.a. auch mit den Arzneimittelwirkstoffen Diclofenac und Carbamazepin, konnte fast ausnahmslos keine gegenseitige Beeinflussung des Abbauverhaltens festgestellt werden. Lediglich durch Zugabe des Antibiotikums Sulfamethoxazol wurde eine Verlangsamung des mikrobiellen Abbaus bei einer sehr hohen Konzentration von 100 mg/l beobachtet. Diese Konzentration liegt weit oberhalb der Gehalte, die üblicherweise für Arzneimittelrückstände selbst in Kläranlagenzuläufen gefunden werden, und kann daher als nicht umweltrelevant eingestuft werden.

Durch den Zusatz von Nährsalzen oder zusätzlichen organischen Substanzen konnte bei den im Rahmen des Forschungsvorhabens gewählten niedrigen Einzelstoffkonzentrationen keine wesentliche Beeinflussung des mikrobiellen Abbaus innerhalb des üblichen Untersuchungszeitraums von mindestens 25 Tagen erreicht werden.

In weiteren Versuchen wurden Schwellenwerte für den mikrobiellen Abbau nicht persistenter Substanzen im Bereich von unterhalb 0,1 µg/l bis 2 mg/l bestimmt. Lag die zudotierte Konzentration im Testfilterexperiment unterhalb des Schwellenwertes, so wurde bis zu einem Zeitpunkt von i.d.R. 25 Tagen kein Abbau beobachtet.

Es konnte gezeigt werden, dass für einige Stoffe der mikrobielle Abbau vom Zeitpunkt und Ort der Probenahme des Wassers, mit dem die Testfilter betrieben wurden, abhängig ist. Dieser Effekt wurde insbesondere für IPU und TPPO beobachtet. Eine Beeinflussung des mikrobiellen Abbaus durch bereits vorhandene oder zudotierte sehr geringe Analyt-Konzentrationen im ng/l-Bereich, wie sie im Abschlussbericht zum 2. ARW/VCI-Forschungsvorhaben für IPU vermutet worden war, konnte durch die neuen Experimente nicht bestätigt werden. Eine Adaptation bei real vorliegenden, niedrigen Konzentrationen in Gewässern sollte demnach ausgeschlossen werden können.

Die beobachtete „Vorbelastung“ vieler der eingesetzten Wässer lässt sich dadurch erklären, dass in den industriellen oder kommunalen Kläranlagen, in denen höhere Einzelstoffkonzentrationen vorliegen, adaptierte Mikroorganismen entstehen und in die Gewässer eingetragen werden. Das Vorkommen eines Einzelstoffs im Gewässer geht daher oft mit dem Auftreten adaptierter Mikroorganismen, die zu seinem Abbau befähigt sind, einher. Durch diesen Zusammenhang lässt sich der beschleunigte Abbau organischer Stoffe in Wässern, in denen eine Vorbelastung mit der untersuchten Verbindung vorliegt, erklären.

Die bisher durchgeführten Versuche zum mikrobiellen Abbau organischer Einzelstoffe in Mischungen verschiedener Wässer mit Rheinwasser zeigen, dass bis zu einer Verdünnung um den Faktor 10 mit Wässern, in denen kein Abbau stattfindet, die Abbaugeschwindigkeit der zudotierten Einzelstoffe gleich bleibt. Größere Verdünnungen der zum Abbau befähigten Mikroorganismen haben eine Verringerung der Abbaugeschwindigkeit zur Folge.

Für viele rheinrelevante Substanzen wurde das Vorkommen im Rhein und ihre Bedeutung für die Wassergewinnung untersucht. Besonders erwähnenswert ist die Strukturaufklärung und Herkunft des Styrol/Acrylnitril-Trimeren-Gemisches THNA.

Anhand aktueller Beispiele konnte gezeigt werden, dass durch die Testfilterexperimente im Falle von kurzfristigen Einleitungen in die Gewässer auch sehr rasch Aussagen über potentielle Gefährdungen für Umwelt und Wasserwerke gemacht werden können (z.B. bei Einleitung der Chloracetophenon-Isomeren in den Main).

16 Anhang

16.1 Literatur

- [1] K. Lindner, T. P. Knepper, F. Karrenbrock, O. Rörden, H.-J. Brauch, F. Th. Lange, F. Sacher: Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein. IARW-Rheinthemen **1** (1996)
- [2] K. Lindner, T. P. Knepper, J. Müller, F. Karrenbrock, O. Rörden, H.-J. Brauch, F. Sacher: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. IARW-Rheinthemen **3** (2001)
- [3] J. J. Pignatello: Microbial degradation of 1,2-dibromoethane in shallow aquifer materials. J. Environ. Qual. **16**, 307-312 (1987)
- [4] N. Nyholm, F. Ingerslev, U. T. Berg, J. P. Pedersen, H. Frimerlarsen: Estimation of kinetic rate constants for biodegradation of chemicals in activated sludge wastewater treatment plants using short term batch experiments and µg/l range spiked concentrations. Chemosphere **33**, 851-864 (1996)
- [5] M. Tarao, M. Seto: Estimation of the yield coefficient of pseudomonas sp. Strain DP-4 with a low substrate (2,4-dichlorophenol [DCP]) concentration in a mineral medium from which uncharacterized organic compounds were eliminated by a non-DCP-degrading organism. Appl. Environ. Microbiol. **66**, 566-570 (2000)
- [6] R. D. Neufeld, S. Niaki, C. Badali, P. K. T. Liu, D. Powers: Activated biofilm removal of low concentrations of toluene. Water Environ. Res. **66**, 899-904 (1994)
- [7] A. Mordocco, C. Kuek, R. Jenkins: Continuous degradation of phenol at low concentration using immobilized pseudomonas putida. Enzyme Microbial. Technol. **25**, 530-536 (1999)
- [8] F. Roch, M. Alexander: Inability of bacteria to degrade low concentrations of toluene in water. Environ. Tox. Chem. **16**, 1377-1383 (1997)
- [9] R. M. Yager, S. E. Bilotta, C. L. Mann, E. L. Madsen: Metabolic adaptation and in situ attenuation of chlorinated ethenes by naturally occurring microorganisms in a fractured dolomite aquifer near niagra falls, New York. Environ. Sci. Technol. **31**, 3138-3147 (1997)
- [10] M. B. Woudneh, B. Lloyd, D. Stevenson: The behaviour of 2,4-D as it filters through slow sand filters. Aqua **46**, 144-149 (1997)

- [11] X. H. Xing, T. Inoue, Y. Tnaji, H. Unno: Enhanced microbial adaptation to p-nitrophenol using activated sludge retained in porous carrier particles and simultaneous removal of nitrite released from degradation from p-nitrophenol. *J. Biosci. Bioeng.* **87**, 372-377 (1999)
- [12] A. Saupe: High-rate biodegradation of 3- and 4-nitroaniline. *Chemosphere* **39**, 2325-2346 (1999)
- [13] M. A. Pahm, M. Alexander: Selecting inocula for the biodegradation of organic compounds at low concentrations. *Microb. Ecol.* **25**, 275-286 (1993)
- [14] K. D. Racke, J. L. Coats (Hrsg.): Enhanced biodegradation of pesticides in the environment, ACS Symposium Series **426**, S. 302. Washington (1990)
- [15] A. Walker, M. Jurado-Exposito, G. D. Bending, V. J. R. Smith: Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. *Environ. Poll.* **111**, 407-415 (2001)
- [16] T. J. Besien, R. J. Williams, A. C. Johnson: The transport and behaviour of isoproturon in unsaturated chalk cores. *J. Cont. Hydrol.* **43**, 91-110 (2000)
- [17] A. C. Johnson, C. D. Hughes, R. J. Williams, P. J. Chilton: Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. *J. of Cont. Hydrol.* **30**, 281-297 (1998)
- [18] A. C. Johnson, C. White, C. L. Bhardwaj: Potential for isoproturon, atrazine and mecoprop to be degraded within a chalk aquifer system., *J. of Cont. Hydrol.* **44**, 1-18 (2000)
- [19] J. E. Cullington, A. Walker: Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biol. & Biochem.* **31**, 677-686 (1999)
- [20] A. Walker, M. Jurado-Exposito, G. D. Bending, V. J. R. Smith: Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. *Environ. Poll.* **111**, 407-415 (2001)
- [21] G. D. Bending, S. D. Lincoln, S. R. Soerensen, J. A. W. Morgan, J. Amand, A. Walker: In-field spatial variability in the degradation of the phenyl-urea herbicide isoproturon is the result of interactions between degradative *Spingomonas* spp. and soil pH. *Appl. Env. Microbiol.* **69**, 827-834 (2003)
- [22] P. Eichhorn, T. P. Knepper, α,β -Unsaturated sulfophenylcarboxylate intermediates detected during aerobic degradation of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactant: direct evidence for ω -oxygenation followed by β -oxidations by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Environ. Tox. Chem.* **21**, 1-8 (2002)

- [23] T. P. Knepper, J. Müller, S. Gabriel, P. Seel: Analysis and monitoring of priority pesticides in urban waste water treatment plants and receiving waters. Eingereicht bei J. A.O.C.
- [24] DIN EN ISO 11369: Bestimmung von Pflanzenbehandlung- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Grund-, Trink- und Oberflächenwasser mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und UV-Detektion (1997)
- [25] F. Sacher, F. Th. Lange, H.-J. Brauch, I. Blankenhorn: Pharmaceuticals in groundwaters – Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* **938**, 199-210 (2001)
- [26] P. Seel, T. P. Knepper, S. Gabriel, A. Weber, K. Haberer: Sewage works as the main source of pesticides in surface water - Balance of the entry. *Vom Wasser* **86**, 247-262 (1996)
- [27] W. Dong, S. Radajewski, P. Eichhorn, K. Denger, T. P. Knepper, J. C. Murell, A. M. Cook: Linear alkybenzenesulfonate (LAS) surfactant: Bacterial communities initiate catabolism by various ω -oxygenations followed by β -oxidation, ring cleavage and desulfonation. Eingereicht bei *Appl. Environ. Microbiol.*
- [28] T. A. Ternes: Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.* **20**, 419-434 (2001)
- [29] T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H.-J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner: Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Management* **19**, 77-99 (1999)
- [30] T. P. Knepper, H. Weil: Studie zum Eintrag synthetischer Komplexbildner und Substanzen mit komplexbildenden Eigenschaften in die Gewässer. *Vom Wasser* **97**, 193-232 (2001)
- [31] Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR): Bericht zum mikrobiologischen Messprogramm der AWBR, ARW und RIWA 1997-1999 (2001)
- [32] M. L. F. Paje, U. Kuhlicke, M. Winkler, T. R. Neu: Inhibition of lotic biofilms by diclofenac. *Appl. Microbiol Biotechnol.* **59**, 488-492 (2002)
- [33] Th. A. Ternes: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat. Res.* **32**, 3245-3260 (1998)
- [34] F. Sacher, H.-J. Brauch: Rückstände von Arzneimitteln und endokrin wirksamen Stoffen in den Gewässern. *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* **18**, 1-12 (2002)

- [35] F. Sacher, E. Lochow, D. Bethmann, H.-J. Brauch: Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern. *Vom Wasser* **90**, 233-243 (1998)
- [36] F. Sacher, M. Metzinger, H.-J. Brauch: Arzneimittelwirkstoffe im Rhein. *Umwelt Focus* **5**, 39-41 (2001)
- [37] I. Rönnefahrt: Abbau und Verteilung des Herbizids Isoproturon in Wasser/Sediment-Systemen. VWB – Verlag. ISBN 3-86135-047-5 (1996)
- [38] World Health Organization (WHO): Guidelines for drinking water quality, 2. Aufl., Vol. 2.: Health criteria and other supporting information. S. 699 – 704. Genf, 1996
- [39] G. Mascolo, A. Lopez, H. James, M. Fielding: By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. *Wat. Res.* **35**, 1695-1704 (2001)
- [40] N. Herrmann: Diplomarbeit Europa-Fachhochschule Fresenius, Idstein, 2001
- [41] R. Soerensen, G. D. Bending, C. S. Jacobsen, A. Walker, J. Aamand: Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Micro. Biol.* **1524**, 1-11 (2003)
- [42] D. L. Hasha et al.: Oligomer Formation and the Mechanism of Initiation in the Spontaneous Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile. *Macromolecules* **25**, 3046-3051 (1992)
- [43] K. Kircher, H. Schlapkohl: The Formation of Oligomers in the Thermal Copolymerisation of the Styrene/Acrylonitrile-System. *Makromol. Chem.* **177**, 2031-2042 (1976)
- [44] Water Health Assessment (Dover Township) Toms River, New Jersey www.tr-teach.org/resources/health/water
- [45] Background Information Styrene-Acetonitril Trimer (SAN-Trimer) http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/Chem_Background/ExecSumm/SANTRIMER.html
- [46] Studies to evaluate the toxicologic and carcinogenic potential of SAN TRIMER in laboratory animals for the National Toxicology Programm. National Institut of Health, July 12, 2001

16.2 Liste der untersuchten Einzelverbindungen

Tabelle 16.1: Untersuchte Einzelverbindungen

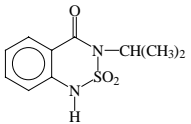
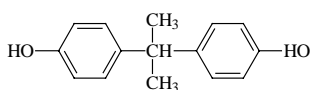
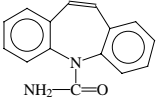
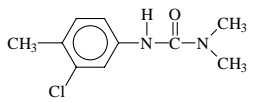
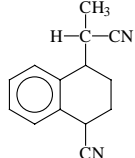
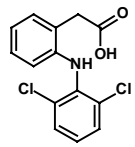
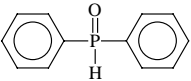
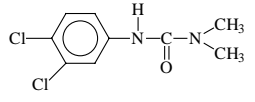
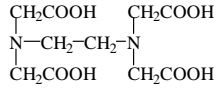
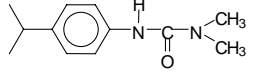
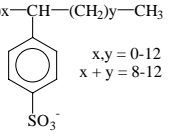
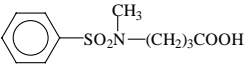
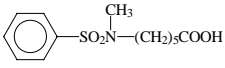
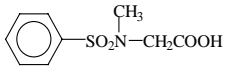
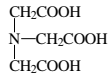
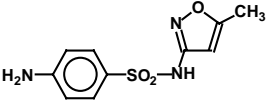
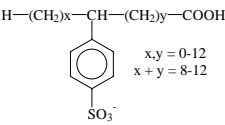
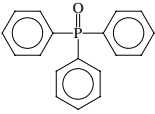
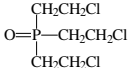
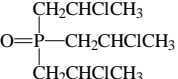
Verbindung	Abkürzung	Strukturformel
Bentazon	-	
Bisphenol A	-	
Carbamazepin	-	
Chlortoluron	-	
4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro- α -methyl-1-naphthalinacetonitril	THNA	
Diclofenac	-	
Diphenylphosphinoxid	DPPO	
Diuron	-	
Ethylendinitrilotetraessigsäure	EDTA	
Isoproturon	IPU	
Lineare Alkylbenzolsulfonate	LAS	 $x, y = 0-12$ $x + y = 8-12$
		...

Tabelle 16.1 Fortsetzung: Untersuchte Einzelverbindungen

Verbindung	Abkürzung	Strukturformel
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)- ϵ -aminobuttersäure	BPS	
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)- ϵ -aminohexansäure	HPS	
N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)glycin	SPS	
Nitrilotriacetat	NTA	
Sulfamethoxazol	-	
Sulfophenylcarboxylate	SPC	
Triphenylphosphinoxid	TPPO	
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	
Tris(2-chlorpropyl)phosphat (Isomerengemisch)	T CPP	z.B.: 

16.3 Abkürzungsverzeichnis

ARW	Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.
BIOL	Bisethylisooctanolacton
BPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)- ϵ -aminobuttersäure
DAD	Dioden-Array-Detektor
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DPPO	Diphenylphosphinoxid

...

...

EDTA	Ethylendinitrilotetraessigsäure
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
HPLC	Flüssigkeitschromatographie
HPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)- ϵ -aminohexansäure
IPU	Isoproturon
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie
NTA	Nitrilotriessigsäure
SAK(254 nm)	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
SPC	Sulfophenylcarboxylate
SPS	N-Methyl-N-(phenylsulfonyl)glycin
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Tris(2-chlorpropyl)phosphat
THNA	4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro- α -methyl-1-naphthalinacetonitril
THNP	4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalin-propionitril
TPPO	Triphenylphosphinoxid
VCI	Verband der Chemischen Industrie

16.4 Verzeichnis der Bilder

Bild 4.1: Aufbau der Testfilter

Bild 4.2: Abbau von IPU zu verschiedenen Zeiten in Rheinwasser aus Wiesbaden

Bild 4.3: Abbau von IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe

Bild 4.4: Primärabbau von 10 $\mu\text{g/l}$ IPU in Bodenseewasser (Juni 2001)

Bild 4.5: Dotierung von 10 $\mu\text{g/l}$ IPU in Wasser aus dem Rabengrund (April 2001)

Bild 4.6: Primärabbau von HPS und Bildung von SPS über BPS in Wasser aus dem Rabengrund, einem unbelasteten Bach bei Wiesbaden (Januar 2003)

Bild 4.7: Dotierung von 10 $\mu\text{g/l}$ IPU in Rheinwasser sowie unterschiedlichen Mischungen aus Rhein- und Rabengrundwasser mit verschiedenen langen Entwöhnungsphasen der zuvor adaptierten Mikroorganismen (Januar 2003)

- Bild 4.8:** Dotierung eines Gemischs aus HPS, Bentazon, IPU und Diuron in Rheinwasser aus Wiesbaden (März 2001)
- Bild 4.9:** Abbau von HPS und Bildung von SPS bei Dotierung eines Gemischs aus HPS und IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln (Mai 2001)
- Bild 4.10:** Primärabbau IPU bei Dotierung einer HPS/IPU-Mischung in Rheinwasser aus Karlsruhe, Wiesbaden und Köln (Mai 2001)
- Bild 4.11:** Mechanismus der Bildung geradkettiger SPC-Metabolite aus C12-LAS bei aerobem Abbau
- Bild 4.12a:** Konzentrationsprofil des C6-SPCs nach Dotierung von 100 mg/l C12-LAS auf einen Testfilter mit Rheinwasser aus Wiesbaden; nach 42 Tagen erfolgte die Nährsalzzugabe
- Bild 4.12b:** Konzentrationsprofil des C6-SPCs nach Dotierung von 100 mg/l C12-LAS und direkter Nährsalzzugabe auf einen Testfilter mit Rheinwasser aus Wiesbaden
- Bild 4.13:** Dotierung von 10 µg/l IPU in Rheinwasser aus Köln mit und ohne Nährsalzzugabe
- Bild 4.14:** Verhalten von Carbamazepin in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 4.15:** Verhalten von TPPO in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 4.16:** Verhalten von TCEP in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 4.17:** Verhalten von TCPP in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 4.18:** Verlauf der DOC-Gehalte in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 4.19:** Verlauf des SAK(254 nm) in Rheinwasser aus Karlsruhe bei Zugabe von Nährsalzen und DOC-Lösung (Januar 2001)
- Bild 5.1:** Abbauprobversuche für NTA bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (Februar 2002)
- Bild 5.2:** Abbauprobversuche für EDTA bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (März 2002)
- Bild 5.3:** Abbauprobversuche für Isoproturon bei vier unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (August 2001)

- Bild 5.4:** Wiederholung des Abbauersuchs für Isoproturon bei vier unterschiedlichen Anfangskonzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Oktober 2001)
- Bild 5.5:** Weiterführung der in Bild 5.4 dargestellten Versuche (Details siehe Text; Dezember 2001)
- Bild 5.6:** Abbauersuche für THNA bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Januar 2002)
- Bild 5.7:** Abbauersuche für TPPO bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Köln (Januar 2002)
- Bild 5.8:** Abbauersuch für HPS bei einer Konzentration von 1 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)
- Bild 5.9:** Abbauersuch für HPS bei einer Konzentration von 10 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)
- Bild 5.10:** Abbauersuch für HPS bei einer Konzentration von 100 µg/l in Rheinwasser aus Wiesbaden (Februar 2002)
- Bild 5.11:** Abbauersuche für Diuron bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Wiesbaden
- Bild 5.12:** Abbauersuch von Diuron in höheren Konzentrationen in Rheinwasser aus Wiesbaden
- Bild 5.13:** Abbauersuche für Bisphenol A bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (Juli 2002)
- Bild 5.14:** Abbauersuche für Diclofenac bei drei unterschiedlichen Konzentrationen in Rheinwasser aus Karlsruhe (August 2002)
- Bild 5.15:** Abbauersuch von 100 µg/l der Biol-Isomeren A und C in Rheinwasser aus Wiesbaden
- Bild 5.16:** Grafische Darstellung des Abbauverhaltens einzelner Verbindungen
- Bild 6.1:** DOC-Gehalte an fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 24.04.2002)
- Bild 6.2:** SAK(254 nm)-Werte für fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 24.04.2002)
- Bild 6.3:** Gesamtzellzahl vor und während der Testfilterexperimente
- Bild 6.4:** Koloniezahl (7 Tage, 20 °C, R2A-Agar, Details siehe [31]) vor und während der Testfilterexperimente

- Bild 6.5:** DOC-Gehalte an fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 31.10.2002)
- Bild 6.6:** SAK(254 nm)-Werte für fünf Probenahmestellen entlang des Rheins vor und nach dem Testfilterexperiment (Dotierung am 31.10.2002)
- Bild 6.7:** Abbauprobversuche für IPU mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)
- Bild 6.8:** Abbauprobversuche für Chlortoluron mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)
- Bild 6.9:** Abbauprobversuche für TPPO mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)
- Bild 6.10:** Abbauprobversuch für TPPO mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)
- Bild 6.11:** DPPO-Bildung beim Abbauprobversuch für TPPO mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Oktober 2002)
- Bild 6.12:** Abbauprobversuche für HPS mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)
- Bild 6.13:** BPS-Bildung bei Abbauprobversuchen für HPS mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)
- Bild 6.14:** SPS-Bildung bei Abbauprobversuchen für HPS mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (April 2002)
- Bild 6.15:** Abbauprobversuche für NTA mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Dezember 2002)
- Bild 6.16:** Abbauprobversuch für EDTA mit Rheinwässern aus verschiedenen Entnahmestellen (Dezember 2002)
- Bild 6.17:** Vorrichtungen zur Probenahme aus der Flussmitte im Rhein bei Worms
- Bild 6.18:** Abbauprobversuch für TPPO im Rheinquerprofil bei Worms (September 2002)
- Bild 7.1:** Abbauprobversuche für Isoproturon in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Wiesbaden (Juni 2002)
- Bild 7.2:** Abbauprobversuche für NTA in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Karlsruhe (Januar 2003)
- Bild 7.3:** Abbauprobversuche für EDTA in Mischungen aus Rabengrundwasser und Rheinwasser aus Karlsruhe (Januar 2003)

- Bild 7.4:** Abbauprobungen für TPPO in Mischungen aus Uferfiltrat „Weißer Bogen“ und Rheinwasser aus Köln (Dezember 2002)
- Bild 7.5:** Bildung von DPPO bei Abbauprobungen für TPPO in Mischungen aus Rhein- uferfiltrat „Weißer Bogen“ und Rheinwasser aus Köln (Dezember 2002)
- Bild 7.6:** Abbauprobungen für TPPO in Mischungen zweier Rheinwässer aus Worms
- Bild 7.7:** Bildung von DPPO bei Abbauprobungen für TPPO in Mischungen zweier Rhein- wässer aus Worms
- Bild 8.1:** Abbauprobung für NTA in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Diclofenac (Februar 2003)
- Bild 8.2:** Abbauprobung für Isoproturon in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotie- rung von Diclofenac (August 2002)
- Bild 8.3:** Abbauprobung für Bisphenol A in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotie- rung von Diclofenac (Februar 2003)
- Bild 8.4:** Abbauprobung für IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Carbamazepin (Juni 2002)
- Bild 8.5:** Abbauprobungen für NTA in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Sulfamethoxazol (Juli 2002)
- Bild 8.6:** Abbauprobungen für IPU in Rheinwasser aus Karlsruhe mit und ohne Dotierung von Sulfamethoxazol (August 2002)
- Bild 9.1:** Mikrobieller Abbaupfad von IPU im Boden (aus [37])
- Bild 9.2:** Oxidativer Abbaupfad von IPU [39]
- Bild 9.3:** (+)-ES-Massenspektrum von IPU, Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU ohne Trennsäule
- Bild 9.4:** LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von Monodesmethyl-IPU (A) und IPU (B) nach Auftrennung auf einer RP-C18-Trennsäule
- Bild 9.5:** LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von IPU aus der Testfilter- probe von Versuchstag 7
- Bild 9.6:** LC-MS-Chromatogramm und ES-Massenspektrum von Hydroxy-IPU mit zugehö- rigem dehydriertem Fragment aus der Testfilterprobe von Versuchstag 12
- Bild 9.7:** Mineralisierung des ¹⁴C-Ring-markierten IPU; ESWE-1: Flüssige Phase; ESWE- 2: Carrier-Material
- Bild 10.1:** Abnahme des TPPO (rechts) und Bildung eines neuen Peaks (links)

- Bild 10.2:** Massenspektrum von TPPO (oben) und DPPO (unten)
- Bild 10.3:** Abbau von TPPO und Bildung von DPPO bei der Querbeprobung des Rheins bei Worms (Details siehe Kapitel 6)
- Bild 10.4:** Abbau von TPPO und Bildung von DPPO bei der Längsbeprobung des Rheins (Bedingungen s. Kapitel 6)
- Bild 10.5:** Abbauversuche mit DPPO bei 100 bzw. 10 µg/l in Rheinwasser aus Köln (Juli 2002)
- Bild 10.6:** Abbauversuche mit TPPO und einer TPPO/DPPO-Mischung in Rheinwasser aus Köln (Februar 2003)
- Bild 11.1:** Struktur des THNA/THNP-Gemisches
- Bild 11.2:** Gaschromatogramm und Massenspektrum der im Rhein nachgewiesenen THNA/THNP-Isomeren
- Bild 11.3:** Gaschromatogramm des THNA-Referenzmaterials
- Bild 11.4:** Adsorptionsisotherme von THNA
- Bild 11.5:** Konzentrationsverlauf für die Summe von THNA und THNP im Rhein bei Köln ab September 2001
- Bild 12.1:** Formel und Zusammensetzung des Chloracetophenon-Isomerengemischs
- Bild 12.2:** Abbau der Chloracetophenon-Isomere in Rheinwasser aus Köln (07.02.03)
- Bild 12.3:** Vergleich der m/L-Werte
- Bild 13.1:** EDTA-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.2:** NTA-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.3:** TPPO-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.4:** TPPO im Rhein bei Karlsruhe
- Bild 13.5:** SPS-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.6:** SPS-Frachten im Rhein bei Köln
- Bild 13.7:** TCEP-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.8:** TCPP-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.9:** IPU-Konzentration in µg/l im Rhein bei Köln
- Bild 13.10:** Quartalsganglinie des IPU im Rhein bei Köln

16.5 Verzeichnis der Tabellen

- Tabelle 4.1:** Abbau von IPU in Rheinwasser aus Wiesbaden
- Tabelle 5.1:** Konzentrationen ausgewählter Substanzen in kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen
- Tabelle 9.1:** Molekülionen, Fragmentionen und Natriumaddukte von IPU, Isopropylanilin und Monodesmethyl-IPU
- Tabelle 9.2:** Molekülionen und Natriumaddukte von IPU und Monodesmethyl-IPU
- Tabelle 9.3:** Molekülion und Natriumaddukt von Hydroxy-IPU in der Testfilterprobe von Tag 12
- Tabelle 12.1:** Analysenergebnisse der Chloracetophenon-Isomere im Rhein bei Köln
- Tabelle 12.2:** Daten aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen der einzelnen Chloracetophenon-Isomere (F 200 Frischkohle der Fa. Chemviron)
- Tabelle 12.3:** Daten aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen der einzelnen Chloracetophenon-Isomere (beladene F 200 der Fa. Chemviron)
- Tabelle 16.1:** Untersuchte Einzelverbindungen