

Kurzfassung

Das Vorkommen organischer Spurenschadstoffe im Abwasser stellt eine große Herausforderung für die Abwasseraufbereitungsindustrie dar. Die Schadstoffe gelangen nach häuslichem Gebrauch von Hygieneprodukten und Medikamenten in die städtischen Abwassersysteme und zu den kommunalen Kläranlagen. Da eine Vielzahl dieser Schadstoffe nicht durch traditionelle Abwasseraufbereitung abgebaut oder entfernt werden können, gelangen die Schadstoffe nach dem Passieren der Kläranlagen in die Umwelt.

Eine effektive Methode für den Abbau dieser Spurenschadstoffe ist die chemische Oxidation durch Ozon. Untersuchungen von Laboranlagen bis hin zu Pilotanlagen haben die Effizienz des Schadstoffabbaus durch Verwendung von Ozon in der Abwasserbehandlung und der Trinkwasseraufbereitung gezeigt. Dennoch bringt die Ozonbehandlung wesentliche Nachteile mit sich. Eine Vielzahl der Schadstoffe wird nicht vollständig mineralisiert, sondern nur teilweise abgebaut. Diese sogenannten Transformationsprodukte (TP) stellen ein bis heute ungeklärtes Risiko für den Menschen und die Umwelt dar. Nur wenig ist bekannt über das Vorkommen und Entstehen, die Toxizität und die Bioakkumulation dieser TPs.

In Anbetracht der geringen Konzentrationen der Spurenschadstoffe, erfordert die Analyse der Umwelteinflüsse eine effiziente Anreicherungsmethode, die in der Lage ist, ein großes Spektrum an TPs aus verschiedenen Matrices zu binden. Hierbei stellt die Festphasenextraktion eine der am häufigsten verwendeten Extraktionstechniken im Bereich der Umweltanalyse dar.

Im ersten Schritt dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene handelsübliche SPE Materialien aus drei verschiedenen Klassen getestet: reversed-phase, mixed-mode anion exchanger und mixed-mode cation exchanger. Acht Hauptverbindungen mit verschiedenen physikochemischen Eigenschaften und 17 nach Ozonbehandlung entstandene TPs wurden für die Evaluation der Anreicherungseffizienz verwendet. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurden die pH-Werte und die Wasch- und Elutionsmittel variiert um eine optimierte Anreicherung zu erhalten. Wiederfindungsraten von $\geq 91\%$ wurde unter

Verwendung einer Kombination aus im Tandem verwendeten mixed-mode strong anion und cation exchanger Materialien ohne pH-Wert Einstellung erreicht.

Die Analyse der mit Hilfe der optimierten SPE Methode angereicherten Hauptkomponenten und TPs erfolgte über eine eigens entwickelte Flüssig Chromatographie Tandem Massen Spektrometer (LC-MS/MS) Methode. Die Validierung der Methode erfolgte über die Bestimmung der Hauptkomponenten und TPs aus realen Wasserproben mit verschiedenen Matrices. Wiederfindungsraten lagen bei 90 bis 110%, die Linearität lag bei $R^2 > 0.99$ und die Nachweisgrenzen der Methoden lagen im Subnanogramm-Bereich pro Liter. Matrixeffekte konnte in keiner der extrahiert und analysierten Realproben beobachtet werden.

Im zweiten Teil der Studien wurde ein sogenanntes suspect screening durchgeführt. Hierbei wurden die Wasserproben auf das Vorkommen einer Vielzahl von literaturbekannten organischen Substanzen und der korrespondierenden Nebenprodukte nach Ozonierung analysiert. Das suspect screening führte zu 245 potenzielle Kandidaten, welche bereits aus Laborversuchen und wissenschaftlichen Arbeiten bekannt sind. Die Auswahl der potenziellen Kandidaten erfolgte ohne Verwendung von Referenzstandards, daher wurde entschieden, im weiterem Verlauf der Studie die Analysemethode für die Verifizierung der Ergebnisse zu optimieren. Die Optimierung basierte auf der Verwendung eines LC-Q-TOF-MS Systems und basierte auf der Bestimmung der exakten Massen der mit optimierter SPE angereicherten Analyten. Das verwendete LC-Q-TOF-MS System ermöglichte neben dem Nachweis einer hohen Effizienz der Anreicherungs-methode auch die quantitative Analyse zahlreicher Abbauprodukte. Die relativen Konzentrationen der Ursprungssubstanzen und deren potenziellen Nebenprodukte zu verschiedenen Zeitpunkten der Abwasseraufbereitung konnte aus den detektierten Peakflächen abgeleitet werden. Die Massengenauigkeit der verifizierten Suspects lag bei $< 5\text{ppm}$ mit einem Isotopenscore $\geq 80\%$ und Peakhöhen $> 1000\text{ counts}$. Als zusätzliche Absicherung wurden die Ergebnisse einer Plausibilitätsprüfung unterzogen, bei der die experimentell erhaltenen Retentionszeiten mit literaturbekannten Werten verglichen wurden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die untersuchte Kläranlage in der Lage war, mit Hilfe der fortschrittlichen Behandlung durch Ozon eine Vielzahl der organischen Spurenschadstoffe vollständig oder partiell abzubauen.

Zukünftig Studien werden mithilfe der entwickelten SPE Methode das Vorkommen, die Akkumulation und die Ökotoxizität diverser Substanzklassen und derer Transformationsprodukte in der aquatischen Umwelt verifizieren können. Die weitere Identifikation und Bestätigung von suspect screening Daten durch Verwendung der SPE Methode wird hierbei hilfreich sein.