

## Literaturstudie

Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der  
Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen  
– Chemische Aspekte

### Inhaltliche Bearbeitung

**Alfred Golloch, Clemens von Sonntag  
& Tobias Nöthe**

**Version vom 26. Oktober 2004**

**überarbeitet am**

**25. April 2005**



# Inhaltsverzeichnis

1. Vorbemerkung.....	3
2. Ozon.....	4
2.1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.....	4
2.1.1. Ozonzehrerung in Trink- und Abwasser.....	7
2.2. Reaktionsmechanismen.....	10
2.2.1. Olefine.....	10
2.2.2. Aromaten.....	12
2.2.3. Amine.....	17
2.2.4. Schwefelverbindungen.....	18
2.2.5. Aliphaten.....	18
2.2.6. Halogenide.....	19
2.2.7. Übergangsmetalle.....	19
2.2.8. Bildung von $\cdot\text{OH}$ Radikalen bei der Ozonung.....	20
3. Desinfektion von Abwasser durch Ozon.....	22
4. Mutagenität und Toxizität von ozonbehandeltem Abwasser.....	23
5. Problematische Verbindungen, die einem biologischen Abbau widerstehen und ihr Abbau durch Ozon.....	23
5.1 Alkylphenole.....	26
5.2 Amidotrizoesäure.....	26
5.3 Atenolol.....	27
5.4 Bisphenol A.....	27
5.5 Carbamazepin.....	28
5.6 Clarithromycin.....	28
5.7 Clofibrinsäure.....	29
5.8 Diclofenac.....	30
5.9 Estron, 17- $\beta$ -Estradiol und 17- $\alpha$ -Ethinestradiol.....	31
5.10 Galaxolid (HHCB).....	32
5.11 Iopamidol und Iopromid.....	32
5.12 Mestranol.....	33
5.13 Metoprolol.....	33
5.14 Naphthalin-1,5-disulfonsäure.....	34
5.15 Naproxen.....	34
5.16 Phenazon.....	35
5.17 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	35
5.18 Roxithromycin.....	35
5.19 Sotalol.....	36
5.20 Sulfamethoxazol.....	36
5.21 Tonalid (AHTN).....	36
5.22 Triclosan.....	37
5.23 Tri-n-butylphosphat.....	37
5.24 Trimethoprim.....	38
5.25 Tris(2-chlorethyl)-phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP) und Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCP).....	38
5.26 Zinnorganische Verbindungen.....	39
6. UV.....	39
7. Synergismen (AOP).....	40
8. Abkürzungen.....	41
9. Schlußfolgerungen.....	42
10. Zusammenfassung der Literaturstudie.....	43

## 1. Vorbemerkung

Die bei weitem kostengünstigste Behandlung des Abwassers ist die biologische Reinigung. Sie ist in der Lage, die gelöste organische Fracht (DOC) zu guten Teilen zu oxidieren und damit zu eliminieren. Allerdings verbleiben eine Vielzahl biorefraktärer Verbindungen, die ohne eine weitere Behandlung in den Vorfluter gelangen. Zu diesen biorefraktären Stoffen gehören Verbindungen, die aufgrund ihres hohen Molekulargewichts von den Bakterien nicht mehr aufgenommen und somit auch nicht abgebaut werden können. Zum anderen gibt es eine Vielzahl von niedermolekularen Verbindungen, die wegen ihrer bakteriotoxischen und auch anderer Eigenschaften nicht, oder nur sehr langsam, eliminiert werden. Dazu gehören eine Reihe von Medikamenten, Hormonen und auch Stoffen nicht-biologischen Ursprungs, die endokrine Eigenschaften haben. Manche dieser Verbindungen zeigen eine Fischtoxizität und belasten so das ökologische Gleichgewicht des Vorfluters.

Im Zuge der Verbesserung der Wasserqualität unserer Bäche und Flüsse, die ja zu guten Teilen auch eine Quelle unseres Trinkwassers sind (z.B. Talsperren und Uferfiltrat), sucht man nach Wegen, die Belastung der Vorfluter weiter zu reduzieren. Hierbei dürfen die dabei aufzuwendenden Kosten nicht das ökonomisch noch sinnvolle Maß überschreiten. Es hat sich gezeigt, daß eine Ozonbehandlung in hohem Maße dieses ermöglicht, und diese Zusammenstellung soll hierüber einen Überblick geben. Dieser Überblick soll über die in der Literatur schon vielfältig vorhandenen Übersichtsartikel (Gulyas, 2004; Rice, 2002; Langlais, 1999; Lowndes, 1999; Böhme, 1999; Kruithof und Masschelein, 1999; Matsumoto und Watanabe, 1999; Rao und Prabakaran, 1998; Paraskeva und Graham, 2002; Ried und Mielke, 2002) insofern hinausgehen, daß neben den berichteten Abbauraten, Veränderungen an wassertechnischen Parametern wie DOC, CSB, BSB<sub>5</sub> (zur Bedeutung der Abkürzungen siehe Kapitel 8) auch mechanistische Aspekte mit einfließen, die es erlauben Voraussagen über das zu erwartende Produktspektrum, soweit es noch nicht bekannt ist, zu machen.

In der Literatur wird häufig auf die Möglichkeit einer Verbesserung des Abbaus der unerwünschten Verbindungen durch eine Kombination von Ozon + UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV und Ozon + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hingewiesen (Andreozzi *et al.*, 1999; Shishida *et al.*, 2000). Diese Prozesse (AOP) beruhen auf der Umwandlung von (sehr selektivem) Ozon in das indiskriminierende OH-Radikal (<sup>•</sup>OH). Insbesondere beim Einsatz von UV sind derartige Prozesse mit weiteren Kosten verbunden. Auf diese Methoden wird unten hingewiesen, aber es darf schon hier erwähnt werden, daß der Ozon + UV Prozeß nur zu geringen Anteilen <sup>•</sup>OH-Radikale liefert (Reisz *et al.*, 2003a) und der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV Prozeß wegen der geringen Absorption des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im zugänglichen UV-Bereich ebenfalls wenig effektiv ist. Von diesen drei AOPs verbleibt als zu

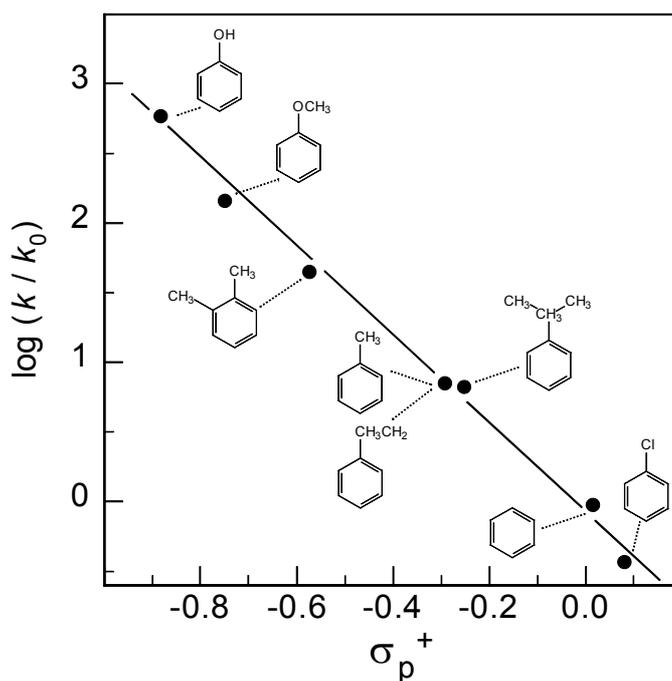
erwägender und möglicherweise finanziell nicht zu aufwendiger Prozeß nur die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Ozonung.

## 2. Ozon

### 2.1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Für eine Beurteilung der Reaktivität eines Wasserinhaltsstoffes mit Ozon bedarf es der genauen Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Aus diesem Grund soll hier etwas detailliert auf diesen Punkt eingegangen werden.

Ozon reagiert bevorzugt mit elektronenreichen Verbindungen. Aus den Daten, die aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Benzol und seinen Derivaten erhalten wurden folgt ein  $\rho$ -Wert von  $-3.1$  (Steigung der Geraden in Abb. 1), der anzeigt, daß das Ozon ein überaus elektrophiles Reagenz ist.

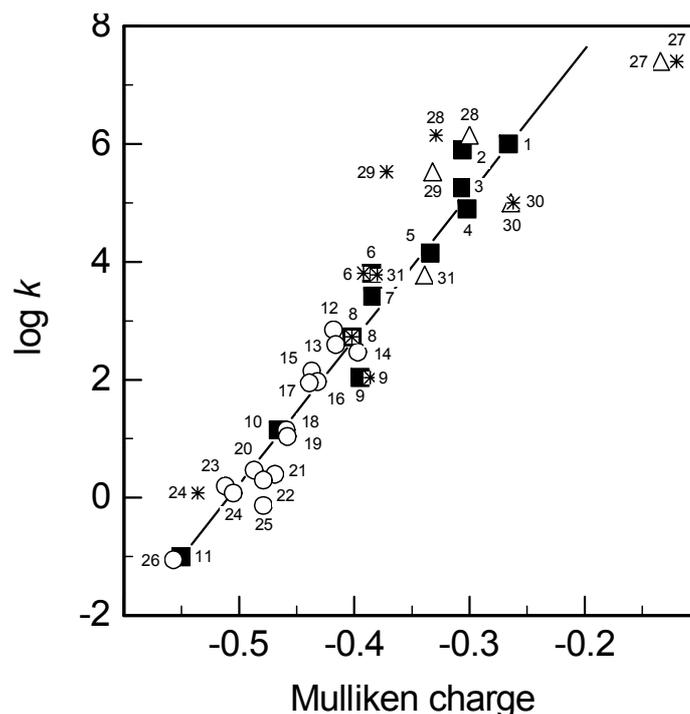


**Abbildung 1.** Stock-Brown Plot der Reaktion von Ozon mit Aromaten nach (Hoigné und Bader, 1983b).

Unter Verwendung des in Abb. 1 gezeigten Plots können die Geschwindigkeitskonstanten substituierter Benzolderivate mit sehr großer Genauigkeit abgeschätzt werden, und unten wurde hiervon Gebrauch gemacht.

Noch deutlicher wird die große Substituentenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in seinen Reaktionen mit Olefinen. Hier werden acht Größenordnungen

überstrichen (Abb. 2). Hier wurden die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die durch quantenchemische Berechnungen gewonnene Mulliken charge aufgetragen. Aus der guten Korrelation kann man entnehmen, daß diese etwas vereinfachte Darstellung sich schon relativ gut eignet, die Ozon-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer olefinischen Verbindung, für die es noch keine experimentellen Daten gibt, mit relativ geringem rechnerischen Aufwand vorauszusagen.

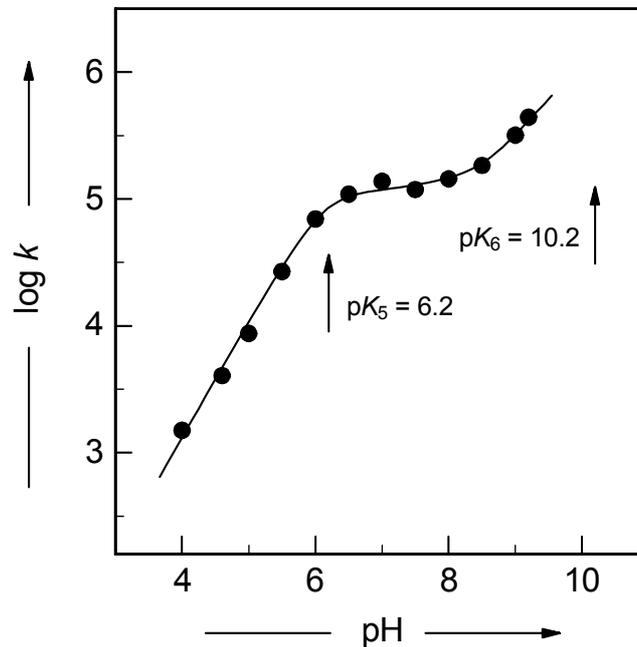


**Abbildung 2.** Auftragung des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Ozon mit Olefinen als Funktion der „Mulliken charge“ als quantenchemischer Parameter (Naumov und von Sonntag, unveröffentlicht)

Aus der Elektrophilie des Ozons folgt auch, daß Amine nur dann rasch mit Ozon reagieren, wenn sie nicht protoniert sind (Muñoz und von Sonntag, 2000b) (zum Mechanismus siehe Kapitel 2.2.2) und Phenole etwa 1000 mal rascher mit Ozon reagieren, wenn sie deprotoniert sind. Das bedeutet z.B., daß bei der Ozonung von Phenol ( $pK_a = 10$ ) im Neutralen ( $pH = 7$ ) das Ozon weitgehend mit dem im Gleichgewicht vorhandenen Phenolat und nur zu geringen Anteilen mit dem Phenol selbst reagiert (Mvula und von Sonntag, 2003).

Die Bedeutung der Protonierung des Stickstoffs kann an der Reaktion mit dem EDTA verdeutlicht werden. Oberhalb  $pH\ 10.2$  sind beide Stickstoffe nicht protoniert. Unterhalb von  $pH\ 6.2$  sind beide Stickstoffe protoniert. Unterhalb  $pH\ 6$  nimmt die Geschwindigkeits-

konstante pro pH Einheit um eine Dekade ab, da das voll protonierte EDTA praktisch nicht mehr mit dem Ozon reagiert (Abb. 3).



**Abbildung 3.** Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ozon mit EDTA als Funktion des pH (Dissoziationsgrades) nach (Muñoz und von Sonntag, 2000b).

Wenn das EDTA mit  $Fe^{3+}$  einen Komplex eingeht, werden die freien Elektronenpaare der Stickstoffe durch das Eisen beansprucht, und ähnlich einer Protonierung sinkt die Geschwindigkeitskonstante, während eine Komplexierung durch  $Ca^{2+}$ , welches nur über die Carboxylatgruppen verläuft, die Geschwindigkeitskonstante nicht wesentlich beeinflusst (Tabelle 1).

Für eine Zusammenstellung der Ozon-Geschwindigkeitskonstanten siehe (Neta *et al.*, 1988). Tabelle 1 gibt eine Auswahl sowie einige neuere Werte, die für das Abwasserproblem von Relevanz sein könnten.

**Tabelle 1.** Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter Verbindungen mit Ozon. Weitere verwandte Verbindungen finden sich meist in der angegebenen Literatur und in der Zusammenstellung (Neta *et al.*, 1988).

Verbindung	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Referenz
<b>Aromaten</b>		
Nitrobenzol	0.09	(Hoigné und Bader, 1983b)
Chlorbenzol	0.75	(Hoigné und Bader, 1983b)
Benzol	2	(Hoigné und Bader, 1983b)
Methylbenzol (Toluol)	14	(Hoigné und Bader, 1983b)
Methoxybenzol (Anisol)	290	(Hoigné und Bader, 1983b)
Phenol	$1.3 \times 10^3$	(Hoigné und Bader, 1983a)
Phenolation	$1.4 \times 10^9$	(Hoigné und Bader, 1983a)
1,3,5-Trimethoxybenzol	$5.4 \times 10^5$	(Muñoz und von Sonntag, 2000a)
Naphthalin	$3 \times 10^3$	(Hoigné und Bader, 1983b)
Diclofenac	$1.8 \times 10^4$	(Gulyas, 2004)
<b>Olefine</b>		
Ethen (Äthylen)	$1.8 \times 10^5$	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
Propen (Propylen)	$8 \times 10^5$	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
Vinylchlorid	$1.4 \times 10^4$	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	540	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	$6.5 \times 10^3$	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
Trichlorethen (TRI)	14	(Dowideit und von Sonntag, 1998)
Tetrachlorethen (PER)	<0.1	(Hoigné und Bader, 1983b)
Acrylsäure (Anion)	$6 \times 10^4$	(Leitzke und von Sonntag, 2002)
Muconsäure (Monoanion)	$2.65 \times 10^4$	(Leitzke und von Sonntag, 2002)
Zimtsäure	$3.8 \times 10^5$	(Leitzke <i>et al.</i> , 2001)
Acrylnitril	670	(Leitzke <i>et al.</i> , 2003)
<b>Amine</b>		
Triethylamin	$5.1 \times 10^6$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
Ethylenediaminetetraessigsäure (EDTA) pH 7	$\sim 2 \times 10^5$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
EDTA pH < 4	$\ll 10^3$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
EDTA Komplex mit $\text{Ca}^{2+}$	$\sim 10^5$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
EDTA Komplex mit $\text{Fe}^{3+}$	$3.3 \times 10^2$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
Nitrilotriessigsäure (NTA)	$9.8 \times 10^5$	(Muñoz und von Sonntag, 2000b)
<b>Anorganische Verbindungen</b>		
Iodidion ( $\text{I}^-$ )	$1.2 \times 10^9$	(Liu <i>et al.</i> , 2001)
Bromidion ( $\text{Br}^-$ )	250	(Liu <i>et al.</i> , 2001)
Mangan(II)ion ( $\text{Mn}^{2+}$ )	$1.5 \times 10^3$	(Jacobsen <i>et al.</i> , 1998)
Eisen(II)ion ( $\text{Fe}^{2+}$ )	$5 \times 10^5$	(Hoigné <i>et al.</i> , 1985)

### 2.1.1. Ozonzehrung in Trink- und Abwasser

Im Gegensatz zu einer Reinsubstanz, bei der die Kinetik der Ozonzehrung bei einem Substratüberschuß einem Gesetz erster Ordnung folgt, ist in komplexen Gemischen, wie sie im Trink- und Abwasser vorliegen, die Ozonzehrung notwendigerweise ein nicht-

linearisierbarer Prozeß. Zuerst werden die Verbindungen, die eine hohe Geschwindigkeitskonstante haben, abgebaut, wobei die Kinetik der Gleichung (1) folgt. Dabei sind  $k_A$ ,  $k_B$  und  $k_C$  die Geschwindigkeitskonstanten der Komponenten **A**, **B** und **C**, die in dem Gemisch in den Konzentrationen **[A]**, **[B]** und **[C]** vorliegen.

$$d[-O_3]/dt = k_A[A] + k_B[B] + k_C[C] + \dots \quad (1)$$

Unter der Annahme, daß  $k_A = 10 \times k_B = 100 \times k_C$  sei und  $[C] = 10 \times [B] = 100 \times [A]$  sei, folgt, daß alle drei Komponenten mit dem Ozon gleich schnell reagieren. Daraus folgt jedoch nicht, daß alle drei Komponenten gleichermaßen abgebaut werden. Bei einer Ozonkonzentration gleich der von **A** wird in diesem Gemisch **A** zu etwa 90%, **B** zu etwa 9% und **C** zu etwa 1% abgebaut. Das bedeutet, daß die reaktiven Stoffe zuerst oxidiert werden und daß die Oxidation der anderen Verbindungen gemäß ihrer Reaktionskonstante eliminiert werden. Der Eliminierungsgrad einer unerwünschten Verbindung hängt nun ganz wesentlich von der ihr zukommenden Ozon-Geschwindigkeitskonstante und die dafür einzusetzende Ozonmenge hängt von der Ozonzehrungsrate anderer Komponenten ab. Ein schönes Beispiel ist die Ozonungskinetik von Trinkwasser. In der allerersten Phase („Nullschluck“) reagieren die im NOM in geringem Maße vorhandenen phenolischen Verbindungen sehr rasch mit Ozon, wobei zu gewissen Anteilen  $\cdot OH$  Radikale entstehen (s. unten) (Elovitz und von Gunten, 1999). Erst gegen Ende der Ozonung, wenn die Ozonreaktionen mit den Wasserinhaltsstoffen nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend sind, treten  $\cdot OH$  Radikale, die aus der Reaktion von Ozon mit  $OH^-$  stammen, wieder auf.

Ozonzehrungsraten können im Prinzip direkt (spektroskopisch, Stopped-flow) vor allem aber auch über eine Kompetitionskinetik bestimmt werden (Muñoz und von Sonntag, 2000a).

Bei dem hohen DOC des Abwassers ist zu erwarten, daß der Ozonverbrauch in der initialen Phase sehr groß sein wird. In der Tat wird berichtet, daß je nach Qualität des Abwassers 3.1–9.6 mg/L Ozon innerhalb der ersten 20 Sekunden verbraucht werden (Janex *et al.*, 1999).

Für eine genauere Abschätzung, welche Verbindungen aus dem Katalog der persistenten Verbindungen (Tabellen 5 und 6) eine Chance haben zu guten Teilen in dieser ersten Phase der Ozonzehrung abgebaut zu werden, wird es einer detaillierten Analyse der Ozonzehrungsraten als Funktion der Ozondosis bedürfen. Jedoch kann hier schon grob abgeschätzt werden, daß Verbindungen, die mit Ozon mit einer Geschwindigkeitskonstante  $> 500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reagieren, weitgehend eliminiert werden. In diesen Bereich fallen jedoch nicht alle Verbindungen aus diesem Katalog (Kapitel 5). Es ist daher für die notwendige Ozondosierung von großer Wichtigkeit zu wissen, wie sich die Ozonzehrungsrate nach dieser

ersten raschen Phase entwickelt. Hierfür lassen sich keine Anhaltswerte aus der Literatur gewinnen. Sie müssen von Fall zu Fall bestimmt werden.

In einer sehr ausführlichen Studie, die von Ternes in Wiesbaden durchgeführt wurde (Ternes *et al.*, 2003), wurde der Abbau einer Serie von im Abwasser aufgefundenen Pharmaka [zur Analytik siehe auch (Andreozzi *et al.*, 2003a)] durch Ozongaben von 5–15 mg/L zum biologisch gereinigten kommunalen Abwasser (DOC = 23 mg/L, CSB = 30 mg/L, BSB<sub>5</sub> = 2.8 mg/L, AOX = 0.1 mg/L, pH = 7.2) bestimmt. Wegen der großen Bedeutung dieser Arbeit für die vorliegende Studie sei die wichtigste Tabelle schon hier wiedergegeben (Tabelle 2). Zusätzlich wurde die Spalte mit den Ozon-Geschwindigkeitskonstanten eingefügt, da diese mit dem Abbau korrelieren muß. Nur allzu wenige sind bekannt, so daß hier noch eine wichtige Lücke zu füllen ist.

**Tabelle 2.** Eliminierung einiger Spurenschadstoffe (X) aus biologisch gereinigtem Abwasser (u. N = unter der Nachweisgrenze) nach Ternes *et al.*, 2003 und weiteren Veröffentlichungen. In der zweiten Spalte sind die Ozongeschwindigkeitskonstanten angegeben, sofern sie schon bekannt sind (siehe Text).

Spurenschadstoffe (X)	$k_{\text{Ozon}}$	[X] µ/L	[O <sub>3</sub> ] = 5 mg/L	[O <sub>3</sub> ] = 10/15 mg/L
<b>Antibiotika</b>				
Trimethoprim	~2.5 × 10 <sup>6</sup> (a)	0.34	u. N. > 85%	
Sulfamethoxazol		0.62	u. N. > 92%	
Clarithromycin		0.21	u. N. > 76%	
Erythromycin		0.62	u. N. > 92%	
Roxithromycin	4.5 × 10 <sup>6</sup> (a)	0.54	u. N. > 91%	
<b>Antiepileptica</b>				
Carbamazepin	~3 × 10 <sup>5</sup> (a) 7.8 × 10 <sup>4</sup> (b)	2.1	u. N. > 91%	
<b>Antiphlogistica</b>				
Ibuprofen	~1 × 10 <sup>6</sup> (a) 1.8 × 10 <sup>4</sup> (c)	0.13	0.067 (48%)	u. N. > 62%
Naproxen		0.10	u. N. > 50%	
Indomethazin		0.1	u. N. > 50%	
Diclofenac		1.3	u. N. > 96%	
<b>Lipid Regulatoren</b>				
Clofibrinsäure	30 – 2.5 × 10 <sup>3</sup> (d)	0.12	0.06 (50%)	u. N. > 62%
Fenofibrinsäure		0.13	0.06 (>62%)	u. N. > 62%
Betablocker				
Atenolol		0.36	0.14 (61%)	u. N. > 86%
Sotalol		1.32	u. N. > 96%	
Celipolol		0.28	u. N. > 82%	
Propranolol		0.18	u. N. > 72%	

Spurenschadstoffe (X)	$k_{\text{Ozon}}$	[X] $\mu\text{L}$	[O <sub>3</sub> ] = 5 mg/L	[O <sub>3</sub> ] = 10/15 mg/L
<b>Synthetische Moschus Duftstoffe</b>				
AHTN (Tonalide)		0.10	u. N. > 50%	
HHCB (Galixolide)		0.73	0.09 (>93%)	u. N. > 93%
<b>Röntgenkontrastmittel</b>				
Iopamidol				0,48 (57 %)
Amidotrizoesäure				5,0 (13 %)
Iopromid				1,0 (80 %)
<b>Natürliche Östrogene</b>				
Estron		0.015	u. N. > 50%	
<b>Coffein</b>		0.22	0.11 (50%)	u. N. > 87%
			[O <sub>3</sub> ] = 5,7 mg/L	[O <sub>3</sub> ] = 5 g/min
<b>Nonylphenol (e)</b>		0.50 (e)	82,8 % (e)	
<b>Bisphenol A (f)</b>		1.9 (f)		99 % (f)

(a) (Huber *et al.*, 2003), (b) (Andreozzi *et al.*, 2002), (c) (Gulyas, 2004), (d) (Andreozzi *et al.*, 2003b) wahrscheinlich falsch, siehe Text., (e) (Yoshida *et al.*, 2001), (f) Nakagawa *et al.*, 2002)

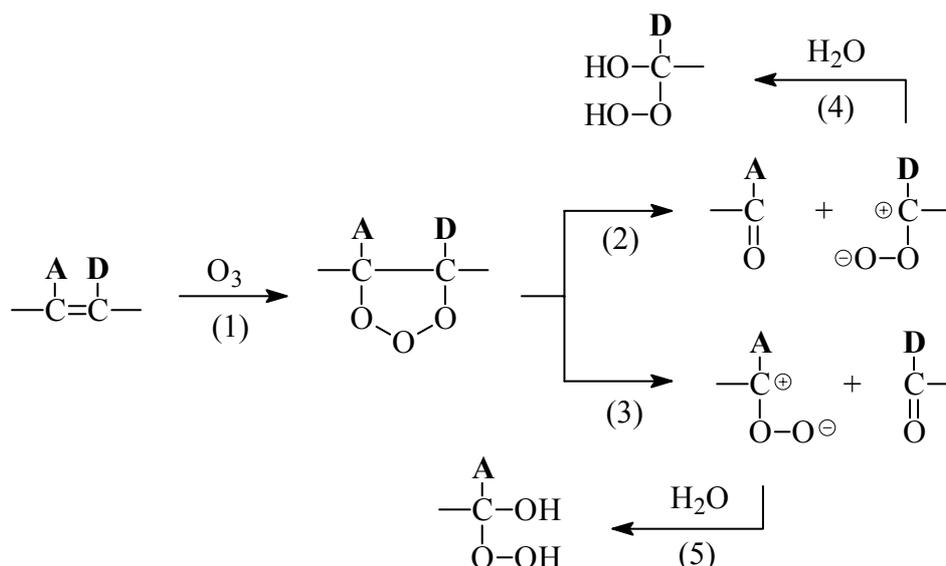
## 2.2. Reaktionsmechanismen

Verglichen mit der Ozonchemie in organischen Lösungsmitteln (Bailey, 1978; Bailey, 1982) ist die Ozonchemie in wässriger Lösung nur wenig untersucht [für einen Übersichtsartikel siehe (von Gunten, 2003a)]. Da das Wasser zu einem sehr frühen Zeitpunkt in das Reaktionsgeschehen eingreift, unterscheiden sich die Reaktionswege und damit auch die Produkte in diesen unterschiedlichen Lösungsmitteln häufig merklich. In den folgenden Kapiteln wird der Reaktionsweg einzelner Verbindungen mit Ozon beispielhaft beschrieben. Dabei handelt es sich um Molekülstrukturen, die sich zum Teil auch in den zu betrachtenden Spurenschadstoffen wiederfinden. So finden sich Phenolgruppen beispielsweise in allen Östrogenen, sowie in Alkylphenolen und Bisphenol A. Durch diese bekannten Reaktionsmechanismen können somit Rückschlüsse auf das Verhalten der relevanten Spurenschadstoffe bei der Oxidation mittels Ozon erfolgen.

### 2.2.1. Olefine

Die Olefine reagieren in wässriger Lösung nach dem Criegee-Mechanismus (Criegee, 1975), wobei zwitterionische Zwischenstufen durch das Wasser abgefangen werden (Dowideit und von Sonntag, 1998). In Reaktion (1) bildet sich durch 1,3-dipolare Addition des Ozons an das Olefin das Criegee-Ozonid, welches über die Reaktionen (2) und (3) in eine Carbonyl-

verbindung und ein Zwitterion zerfallen kann. Die Substituenten (**A**: Elektronenakzeptor, **D**: Elektronendonator) haben dabei einen sehr großen Einfluß auf die Zerfallswege (2) und (3), wobei der Elektronendonator **D** das Carbokation stabilisiert und somit die Reaktion sehr spezifisch in diese Richtung lenkt. In dem gegebenen Beispiel wird also sehr bevorzugt die Carbonylverbindung mit dem Substituenten **A** und das Hydroxyalkylhydroperoxid mit dem Substituenten **D** [Reaktion (4)] gebildet.



Die Hydroxyalkylhydroperoxide lassen sich sehr gut über ihre Reaktionskinetik mit Iodid, welches durch Molybdat aktiviert ist, charakterisieren (Dowideit und von Sonntag, 1998; Flyunt *et al.*, 2003b). Aufgrund des sehr deutlichen dirigierenden Effekts der Substituenten **A** und **D** lassen sich in den meisten Fällen die zu erwartenden Primärprodukte voraussagen. Dieses ist jedoch bei komplexeren Systemen, wie z.B. bei den pyrimidinischen Nucleobasen (Flyunt *et al.*, 2002) nicht immer möglich.

Sowohl die Formylverbindungen als auch die Hydroxyhydroperoxide können instabil sein und weiter zerfallen (Dowideit und von Sonntag, 1998; Leitzke *et al.*, 2003). Über die hier beschrifteten Wege liegen einige Erfahrungen vor, so daß auch hier schon, in gewissen Grenzen, Voraussagen gemacht werden können. Als Beispiele mögen die Reaktionen von Formylcyanid [Reaktion (6), aus Acrylnitril] (Leitzke *et al.*, 2003) und Hydroxy-chlor-methylhydroperoxyd [aus 1,2-Dichlorethen, [Reaktion (7)] (Dowideit und von Sonntag, 1998), sowie Phosgen [aus 1,1-Dichlorethen, [Reaktion (8), (Dowideit *et al.*, 1996)] dienen.



### 2.2.2. Aromaten

Die Ozonchemie der Aromaten unterscheidet sich häufig merklich von der der Olefine, wengleich die typische Criegee-Reaktion ebenfalls beobachtet wird. Derartig gute Materialbilanzen, wie wir sie von den Olefinen gewohnt sind, werden hier meist nicht beobachtet. Dieses kann zum Teil, aber nur zum Teil, daran liegen, daß die einfachen Aromaten wie Benzol nur sehr langsam mit Ozon reagieren, während das Criegee-Produkt, eine Mucon-Verbindung, mehrere Größenordnungen rascher mit Ozon reagiert. Somit kann sich dieses nur zu kleinen Konzentrationen aufbauen.

Bessere Materialbilanzen erhält man bei den rascher reagierenden methoxysubstituierten Aromaten (Mvula und von Sonntag, 2002; Muñoz und von Sonntag, 2000a). Diese methoxylierten Benzolderivate sind als Modellverbindungen für das Lignin und seine technischen und biologischen Abbauprodukte von Interesse.

Am besten untersucht ist das Phenol (Mvula und von Sonntag, 2003). Die Produkte und ihre Ausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.** Ozonolyse von Phenol in wäßriger Lösung. Produkte und ihre Ausbeuten in % verbrauchtes Ozon. Wenn mehr als ein Wert angegeben ist, waren weitere Experiment mit 4–5 verschiedenen Ozonkonzentrationen durchgeführt worden.

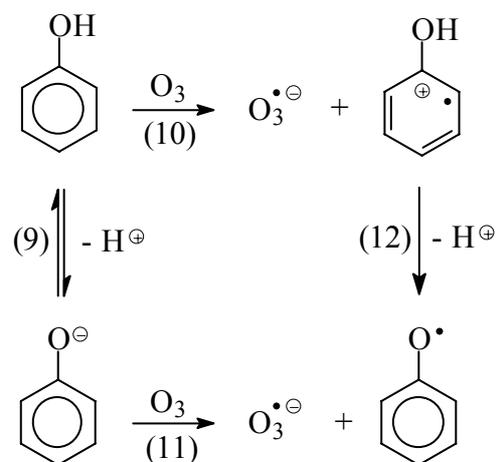
Produkt (Radikalfänger)	≤ pH 3	pH 6-7	pH 10
Hydrochinon	1.6/1.1 <sup>a</sup>	13.3/16	0.8
Hydrochinon (t-BuOH)	–	< 1	–
Brenzkatechin	4.8/1.8 <sup>a</sup>	13.6	20
Brenzkatechin (t-BuOH)	–	2	–
1,4-Benzochinon	9.6/10.4/6.1 <sup>a</sup>	4.6/4.6	32
1,4-Benzochinon (t-BuOH)	–	13	–
<i>cis,cis</i> -Muconsäure	4.8/4.0/3 <sup>a</sup>	2.8	1
<i>cis,cis</i> -Muconsäure (t-BuOH)	–	2.0	–
4,4'-Dihydroxybiphenyl	–	–	~1
2,4'-Dihydroxybiphenyl	–	–	~1
Singulet Sauerstoff [O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )]	abwesend	5.6	8
Formaldehyd (t-BuOH)	10/11	14/13/12	11
2-Hydroxy-2-methylpropionaldehyd (t-BuOH)	–	15.4	–
Methanesulfinsäure (DMSO)	–	–	16
Methanesulfonsäure (DMSO)	–	–	4
Nitroformanion (TNM)	3	–	–
Organische (Hydro)peroxide	–	abwesend	–
Organische (Hydro)peroxide (t-BuOH)	–	2.6	–
Wasserstoffperoxid	8.5	4.8	2
Wasserstoffperoxid (t-BuOH)	–	16	–
Wasserstoffperoxid (DMSO)	–	13	–
Phenol Verbrauch	33 <sup>a</sup>	48 <sup>a</sup>	59 <sup>a</sup>
Phenol Verbrauch (t-BuOH)	–	42 <sup>a</sup>	–

<sup>a</sup> [Phenol] =  $2.5 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>

Da bei pH 10 und praktisch auch schon bei pH 7 Phenol rascher oder zumindest ähnlich rasch mit Ozon reagiert wie seine Produkte, konnte eine befriedigende Materialbilanz erhalten werden. Dies erlaubte, Rückschlüsse bezüglich der zugrunde liegenden Mechanismen zu ziehen. Das Phenolsystem ist ein typisches Beispiel für einen recht komplexen Reaktionsmechanismus, der nur mit Hilfe weiterer Experimente und einem beträchtlichen Hintergrundwissen über das Verhalten von OH-Radikalen aufgeklärt werden kann. Hierbei sei als *caveat* erwähnt, daß (nach Popper) Reaktionsmechanismen nie „bewiesen“ werden können; es kann bestenfalls gelingen, Alternativen zu falsifizieren. Das heißt, daß ein Reaktionsmechanismus dann als „aufgeklärt“ gilt, wenn nach dem derzeitigen Stand unseres Wissens es kein Experiment gibt, der den vorgeschlagenen Mechanismus zu falsifizieren vermag.

Durch gezielte Fängerversuche konnte gezeigt werden, das in der Reaktion von Ozon mit Phenol zu hohen Anteilen OH-Radikale gebildet werden. Diese entstehen über einen

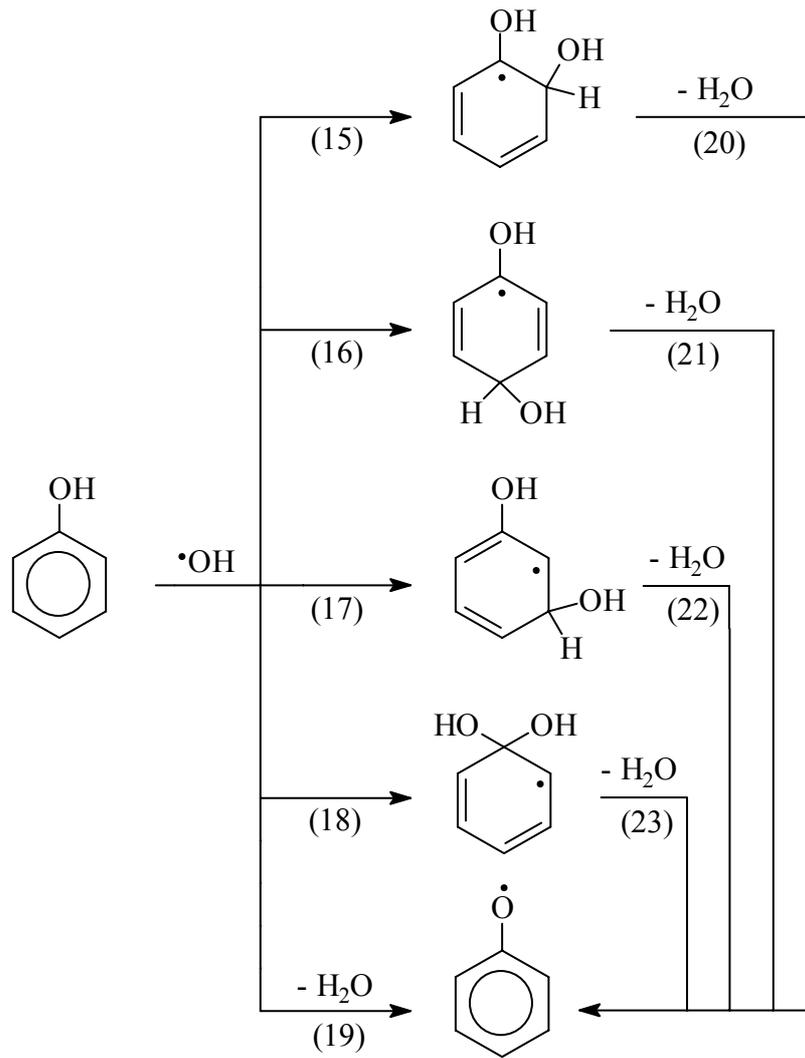
Elektronentransfer, wobei Phenoxyradikale und  $O_3^{\bullet-}$  als Vorläufer des  $\cdot OH$  gebildet werden [Reaktionen (9)–(12)].



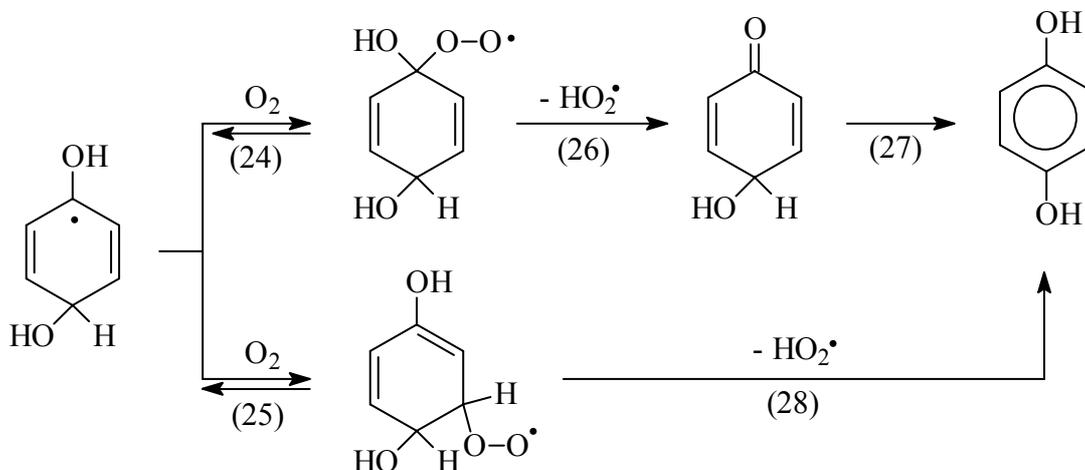
Das  $O_3^{\bullet-}$  wird durch Wasser protoniert, und das  $HO_3^{\bullet}$  verliert  $O_2$  [Reaktionen (13) und (14)].



Die Reaktionen von  $\cdot OH$  mit Phenol [Reaktionen (15)–(23)] wurde durch Pulsradiolyse und Produktanalyse (Analyse der durch Ozon entstandenen Produkte) aufgeklärt (Mvula *et al.*, 2001).

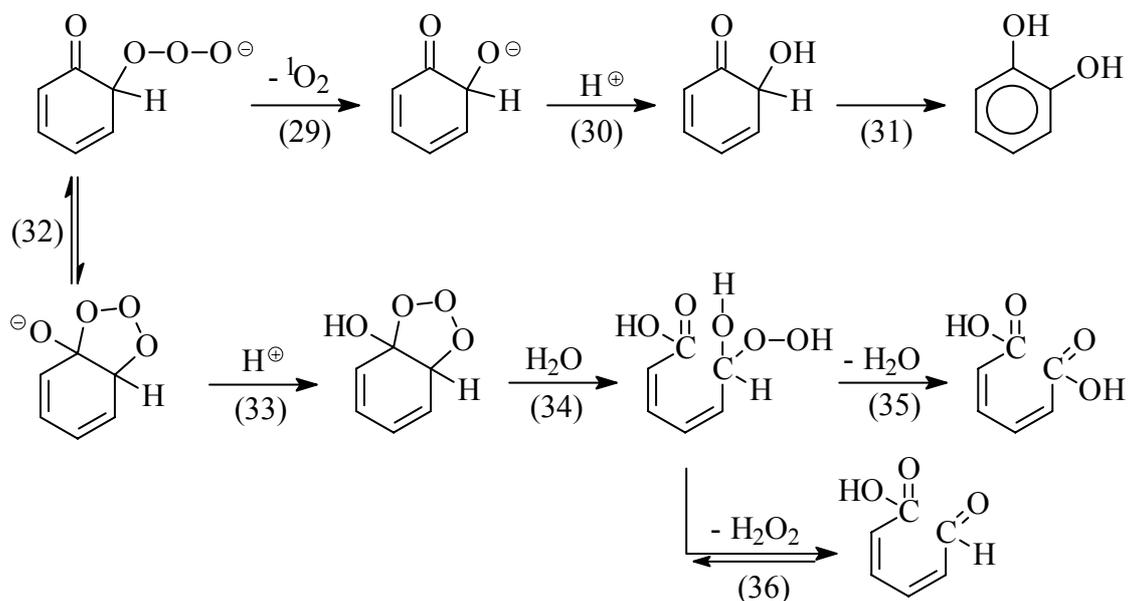


Die  $\cdot\text{OH}$ -Adduktradikale reagieren mit  $\text{O}_2$ , wobei als neues Radikal  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$  [ $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HO}_2\cdot) = 4.8$ ; (Bielski *et al.*, 1985)] gebildet wird und in den Reaktionsablauf mit eintritt [Reaktionen (24)–(28)].

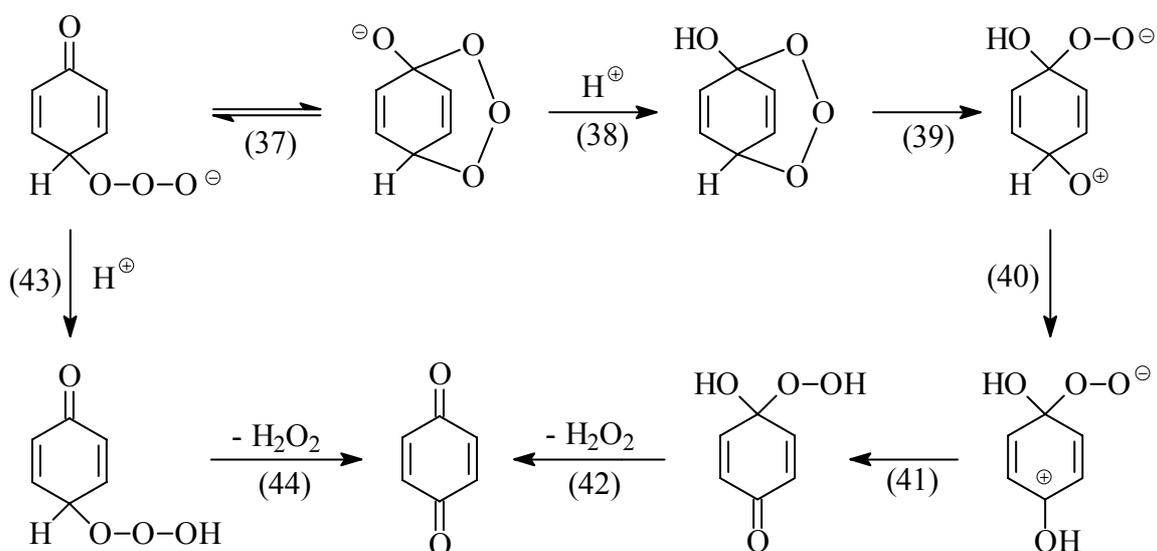


Als elektrophiles Reagenz addiert Ozon vorwiegend in die 2- und 4-Positionen des Phenols. Bei einer Addition in 2-Position kann Muconsäure entstehen [Reaktionen (32)–(35);

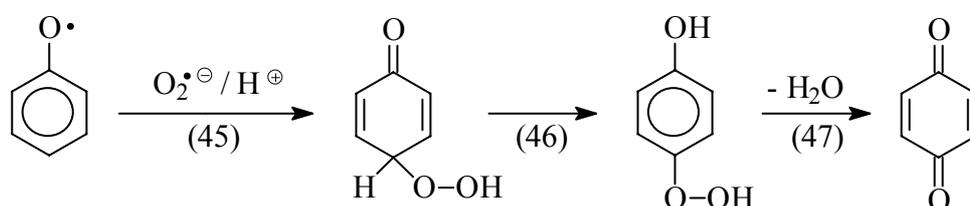
die unübliche Wassereliminierung des  $\alpha$ -Hydroxyalkylhydroperoxids wird in der Originalarbeit diskutiert].



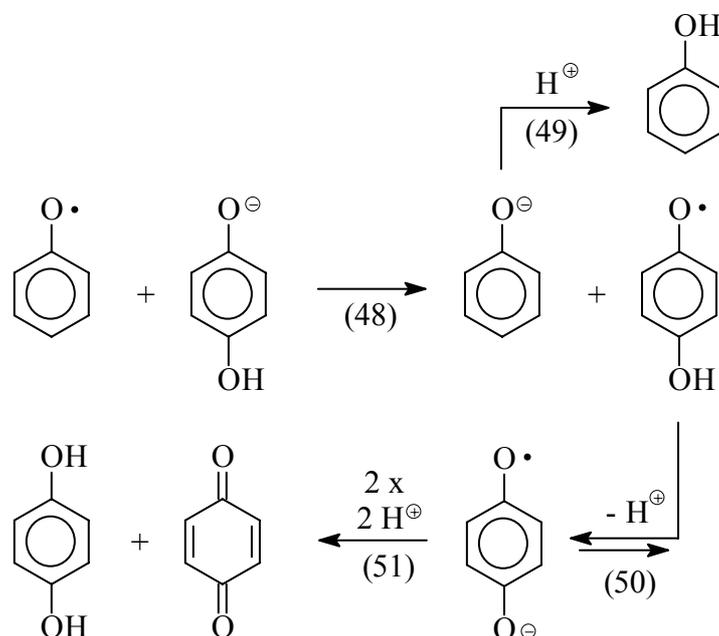
Eine Addition in 4-Position führt zum 1,4-Benzochinon [Reaktionen (37)–(44)].



Phenoxyradikale und  $O_2^{\cdot-}$  sind beides wenig reaktive Radikale, was so viel bedeuten soll, daß sie nicht mit dem Substrat reagieren. Ihre Rekombination, die kinetisch rasch, praktisch diffusionskontrolliert, ist (s. z. B. (d'Alessandro *et al.*, 2000; Jin *et al.*, 1993) kann eine weitere Quelle für das 1,4-Benzochinon sein [Reaktionen (45)–(47)].



Das Reduktionspotential der Phenoxyradikale ist höher als das einiger Produkte, z. B. des Hydrochinons. Dadurch wird dieses oxidiert und das Phenoxyradikal zu Phenol reduziert [Reaktionen (48)–(51)].



Diese Reaktionsfolge ist für den nicht-stöchiometrischen Phenolabbau (Tabelle 3) verantwortlich.

Wesentliche Elemente der hier beschriebenen Ozonchemie des Phenols finden sich auch in der höherer Phenole wie Hydrochinon und Brenzkatechin wieder (Mvula und von Sonntag, 2003). Weibliche Hormone, die eine Phenolfunktion tragen wie das 17- $\beta$ -Estradiol und die technischen Alkylphenole, Nonylphenol und Octylphenol (s. Tabelle 6), werden sehr wahrscheinlich auch zu guten Teilen nach dem hier beschriebenen Mechanismus abgebaut.

### 2.2.3. Amine

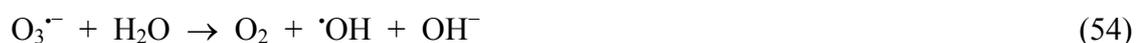
Amine reagieren rasch mit Ozon, wobei die Übertragung eines O-Atoms meist die Hauptreaktion ist [Reaktion (52)] (Muñoz und von Sonntag, 2000b).



Daneben kann auch eine Elektronenübertragung stattfinden [Reaktion (53)].



Hierbei entstehen freie Radikale. Das Aminradikalkation deprotoniert, wenn in  $\beta$ -Stellung ein Wasserstoff zur Verfügung steht, und das  $\text{O}_3^{\cdot-}$  reagiert rasch ( $k > 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) mit Wasser unter Bildung eines  $\cdot\text{OH}$  Radikales [Reaktion (54)].



Die hierüber gebildeten  $\cdot\text{OH}$  Radikale sind überaus reaktiv (für Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten siehe (Buxton *et al.*, 1988)) und daher wenig spezifisch (s. unten).

Die Reaktionen (53) und (53) stehen in Konkurrenz zu einander, und mit sinkendem Reduktionspotential wird Reaktion (53) bevorzugt. Jedoch selbst bei der Reaktion von  $N,N,N',N'$ -Tertramethylphenylendiamin wird noch  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) in 10%iger Ausbeute gefunden, was dafür spricht, daß auch hier noch, wenngleich in geringem Maße, eine O-Transfer Reaktion stattfindet (Flyunt *et al.*, 2003a).

#### 2.2.4. Schwefelverbindungen

Schwefelverbindungen, sofern der Schwefel nicht (VI)-wertig vorliegt, reagieren meist rasch mit Ozon durch Übertragung eines O-Atoms (Flyunt *et al.*, 2001; Flyunt *et al.*, 2003a), wobei der dabei freigesetzte Sauerstoff im elektronisch angeregten Zustand als Singlet-Sauerstoff [ $\text{O}_2$   $^1\Delta_g$ ] frei wird [z. B. Reaktion (55)] (Muñoz *et al.*, 2001).



Eine interessante aber in den Details noch nicht aufgeklärte Variante ist die Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{O}_3$ . Hier entsteht Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wobei nur 2.4 Mol  $\text{O}_3$  pro Mol  $\text{H}_2\text{S}$  verbraucht werden (Mark *et al.*, 2000; Overbeck, 1995; Solision *et al.*, 1999).

#### 2.2.5. Aliphaten

Auch in seiner Reaktion mit Aliphaten verhält sich das Ozon als elektrophiles Reagenz. Details werden noch nicht sehr gut verstanden, jedoch werden Hydrotrioxide gebildet (rein formal, möglicherweise sogar mechanistisch ein Einschub von  $\text{O}_3$  in die C–H Bindung) [Reaktion (56)].



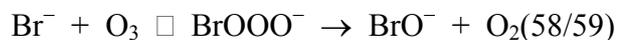
Die Produkte entstehen aus dem Zerfall der sehr instabilen Hydrotrioxide (Cerkovnik und Plesnicar, 1993; Koller *et al.*, 1990; Kovac und Plesnicar, 1979; Kulak *et al.*, 1988; Plesnicar *et al.*, 1991; Plesnicar *et al.*, 1998; Plesnicar *et al.*, 2000; Shereshovets *et al.*, 1989; Stary *et al.*, 1974; Stary *et al.*, 1975). Die Stärke der C–H Bindung spielt für die Reaktivität des Aliphaten mit Ozon eine große Rolle, und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nehmen in der Reihenfolge tertiär > sekundär > primär dramatisch ab. So reagiert 2-Propanol mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $1.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (zusätzlich aktiviert durch die OH-Gruppe) und tertiärer Butylalkohol nur noch mit  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Neta *et al.*, 1988).

Es ist bemerkenswert, daß einige aktivierte Aliphaten doch vergleichsweise rasch mit Ozon reagieren, wenn man z.B. bedenkt, daß Benzol auch nur mit  $2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reagiert. Das

bedeutet, daß der biologische Abbau hochmolekularer aber aktivierter Aliphaten, die als biologisch schwer abbaubar gelten, z.B. Poly(ethylenglykol) (Carbowax) (Alvares *et al.*, 2001), durch partielle Oxidation mit Ozon stimuliert werden kann. Das könnte auch generell für Kohlenhydrate gelten (Cellulosebruchstücke). Zum Abbau der Glucose durch Ozon liegt eine detaillierte Produktstudie vor (Schuchmann und von Sonntag, 1989).

### 2.2.6. Halogenide

Die Halogenidionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  reagieren mit  $\text{O}_3$ , wobei die Reaktion mit  $\text{I}^-$  rasch [Reaktion (57)], die mit  $\text{Br}^-$  langsam und reversibel ist (Liu *et al.*, 2001) (Reaktionen (58/–58) und (59)).



Die Ausbeuten an  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (Singulet Sauerstoff) sind im Falle der Reaktion mit dem  $\text{Br}^-$  54%, im Falle des  $\text{I}^-$  sogar nur 14% (Muñoz *et al.*, 2001). Das ist ein starker Hinweis dafür, daß auch beim  $\text{I}^-$  intermediär ein  $\text{IOOO}^-$  Addukt auftritt. Der Schweratomeffekt (beim  $\text{Br}^-$  geringer als beim  $\text{I}^-$ ) ermöglicht die Spinumkehr im Komplex und die Abspaltung von Grundzustand (Triplet)  $\text{O}_2$ . Das  $\text{BrO}^-$  ist der Vorläufer des Bromats (von Gunten und Hoigné, 1992; von Gunten und Hoigné, 1996; von Gunten und Oliveras, 1997a; von Gunten und Oliveras, 1997b), welches aufgrund des niedrigen Grenzwerts die intensive Ozonung von  $\text{Br}^-$ -haltigen Wässern zur Trinkwassergewinnung häufig nicht erlaubt.

### 2.2.7. Übergangsmetalle

Für eine Reaktion der Übergangsmetalle mit  $\text{O}_3$  kommen nur Übergangsmetalle in einen niedrigen Oxidationszustand in Frage. Beispiele sind  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ . Hierbei wird bevorzugt ein O-Atom übertragen [Reaktionen (60) und (61)] (Jacobsen *et al.*, 1996; Jacobsen *et al.*, 1997b; Jacobsen *et al.*, 1997a; Jacobsen *et al.*, 1998; Lögager *et al.*, 1992).



$\text{MnO}^{2+}$  ist in Wasser instabil und hydrolysiert sofort zu  $\text{MnO}_2$ .  $\text{FeO}^{2+}$  ist eine Fe(IV) Spezies mit hohem Reduktionspotential und kann andere Verbindungen, z.B.  $\text{Mn}^{2+}$  oxidieren [Reaktion (62)] (Reisz *et al.*, 2003c).



Erlaubt die Koordinationshülle nicht die Verdrängung eines Liganden durch das  $\text{O}_3$ , kann auch ein Elektronentransfer eintreten oder der Ligand kann selbst oxidiert werden. Ein

Beispiel ist das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , welches mit  $\text{O}_3$  zu hohen Anteilen (80%) unter Bildung von  $\cdot\text{OH}$  Radikalen [über  $\text{O}_3^{\cdot-}$ , siehe Reaktionen (13) und (14)] reagiert [Reaktion (63)] (Flyunt *et al.*, 2003a).



Eine Ozonung zur Entfernung von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  wird vor allem in der Trinkwasseraufbereitung und in der Getränkeindustrie eingesetzt. Dabei wird beobachtet, daß die Oxidation des  $\text{Mn}^{2+}$  bis zur Permanganatstufe führen kann. Diese überraschende Reaktion ist sehr wahrscheinlich auf eine Oxidation des über Reaktion (64) gebildeten  $\text{Mn}^{3+}$  zurückzuführen (Reisz *et al.*, 2003b; Reisz *et al.*, 2003c).



### 2.2.8. Bildung von $\cdot\text{OH}$ Radikalen bei der Ozonung

Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{O}_3$  führt zu  $\cdot\text{OH}$  Radikalen [Reaktionen (65)–(67)] (Stahelin und Hoigné, 1982; Stahelin, 1983), wobei die reagierende Spezies das Anion des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist [ $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 11.6$ ].



Das in Reaktion (65) gebildete  $\text{HO}_2^{\cdot}$  hat einen  $\text{p}K_a$  von 4.8 und liegt somit im Neutralen als  $\text{O}_2^{\cdot-}$  vor. Es reagiert rasch mit  $\text{O}_3$  zu weiteren  $\cdot\text{OH}$  Radikalen [Reaktion (67), gefolgt von (13) und (14)]. In Abwesenheit von Radikalfängern kann das  $\cdot\text{OH}$  Radikal über Reaktion (68) eine Kettenreaktion starten, die zu einer unerwünschten Ozonzehrung führt. Im Abwasserbereich wird diese Reaktion im allgemeinen zu vernachlässigen sein.



Eine wichtige zu  $\text{OH}$ -Radikalen führende Ozonreaktion ist die Reaktion mit  $\text{OH}^-$  [Reaktion (69)].



Diese Reaktion ist zwar nicht rasch ( $k = 70 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Forni *et al.*, 1982), aber wenn andere Reaktionen ebenfalls langsam sind, kann über diese Route der Ozonabbau im Alkalischen zu  $\cdot\text{OH}$  Radikalen führen. Aus diesem Grund wurde auch schon vorgeschlagen, bei der Behandlung von Abwasser mit Ozon den pH anzuheben, um einen besseren Abbau des DOC zu induzieren (Fehn und Held, 1995). Dies ist ein überaus interessanter Aspekt, der jedoch durch weitere Experimente abgesichert werden muß, da eine pH-Anhebung mit nicht unerheblichen Kosten verbunden ist.

Auch bei der Ozonung von Aminen und Phenolen, generell bei der Reaktion mit Verbindungen mit einem niedrigen Reduktionspotential, können  $\cdot\text{OH}$  Radikale durch Elektronentransferprozesse gebildet werden (Flyunt *et al.*, 2003a) (Tab. 4).

**Tabelle 4.** Reduktionspotentiale bei pH 7 diverser Substrate (Wardman, 1989) ihre Differenz gegenüber dem Reduktionspotential von Ozon (1.01 V) und die  $\cdot\text{OH}$  Ausbeuten nach (Flyunt *et al.*, 2003a).

Substrat	$E^7 / \text{V}$	$\Delta E$	$\cdot\text{OH}$ Ausbeute / %
<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylphenylenediamin	0.24	0.77	Siehe Originalarbeit
<i>o</i> -Phenylenediamin	0.34	0.67	30±5
Hydrochinon	0.45	0.56	43±7
Brenzkatechin	0.53	0.48	24±4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0.77	0.34	~70
<i>N,N</i> -Diethylanilin	0.86	0.15	28±5
Phenol	0.86	0.15	24±4
Triethylamin <sup>a</sup>	1.04		15
1,3,5-Trimethoxybenzol	(1.23) <sup>a</sup>	(-0.22) <sup>a</sup>	16±2.5
	(1.27) <sup>a</sup>	(-0.26) <sup>a</sup>	
Iodid	1.28	-0.27	0
Guanosin <sup>a</sup>	1.29 <sup>a</sup>	-0.28	0
1,4-Dimethoxybenzol	1.30 <sup>a</sup>	-0.29	18±3
1,2-Dimethoxybenzol	1.44 <sup>a</sup>	-0.43	15±2
Adenosin	1.56 <sup>a</sup>	-0.55	43±7
Anisol	1.62 <sup>a</sup>	-0.61	9±1.5
Bromide	2.00	-0.99	0

<sup>a</sup> zu den Referenzen siehe die Originalarbeit (Flyunt *et al.*, 2003a).

Mit ganz geringen Ausnahmen, z.B.  $\text{CCl}_4$ , werden alle organischen Wasserinhaltsstoffe angegriffen [z.B. Reaktion (70)].



Dabei dürfte für biologisch abgebautes Abwasser ähnliche Reaktionskonstanten gelten, wie sie auch für das DOC des Trinkwassers gefunden wurden [für eine Zusammenstellung der in der Literatur berichteten Werte siehe (Reisz *et al.*, 2003a)]. Die hierbei gebildeten kohlenstoffzentrierten Radikale reagieren meist sehr rasch mit  $\text{O}_2$  zu den entsprechenden Peroxylradikalen [Reaktion (71)].



Die Chemie der Peroxylradikale in wässriger Lösung ist zu guten Teilen aufgeklärt (von Sonntag und Schuchmann, 1991; von Sonntag und Schuchmann, 1997) (zur Bildung von  $\text{O}_2^{\cdot-}$  in Peroxylradikalreaktionen siehe daselbst). Da jedoch stetes mehrere Wege beschrritten werden, die sich in ihren kinetischen Parametern nur sehr wenig unterscheiden, ist eine

Voraussage der Verteilung der aus Reaktion (72) resultierenden Produkte nur in günstigen Fällen möglich.

Wenn die Ozonzehrungsrate auf sehr niedrige Werte sinkt, wird die Ozonzehrung durch die Reaktion (69) bestimmt. Aus den nachfolgenden Reaktionen (65)–(67) entstehen  $\cdot\text{OH}$  Radikale, die dann den weiteren Abbau bestimmen [Reaktionen (69)–(71)].

### 3. Desinfektion von Abwasser durch Ozon

Die Desinfektion von Trink- und Abwasser durch Ozon hat gegenüber dem Abbau von Wasserinhaltsstoffen ein sehr viel größeres Interesse gefunden, und die Literatur hierzu ist beträchtlich (von Gunten, 2003b). Ozon wird seit 1886 zur Desinfektion im Trinkwasserbereich angewendet (Langlais, 1999). Wie auch im Falle anderer chemischer Desinfektionsmittel kann die Desinfektionswirkung des Ozons in guter Annäherung nach Chick und Watson durch ein einfaches  $C \times t$  „Gesetz“ beschrieben werden [Gleichung (72)], wobei  $N$  die Anzahl der Mikroorganismen pro ml,  $k$  eine für den Mikroorganismus typische Desinfektionskonstante,  $C$  die Ozonkonzentration und  $t$  die Einwirkungszeit ist.

$$\log(N/N_0) = -kCt \quad (72)$$

Im Trinkwasserbereich, verstärkt aber im Abwasserbereich, wird in der Anfangsphase das Ozon so rasch gezehrt (initiale Phase, sog. „Nullschluck“), daß von einer stabilen Ozonkonzentration nicht ausgegangen werden kann. Angaben über  $C \times t$  Werte ( $k$  Werte) in der Literatur wurden daher aus Daten gewonnen, die die initiale Phase nicht berücksichtigen, bzw. in so fern berücksichtigen, als die in der Nullschluckphase verbrauchte Ozonmenge ( $X$ ) abgezogen wird [Gleichung (73)] (Roustan *et al.*, 1997).

$$C_{\text{effektiv}} = (C_{\text{total}} - X)/(1 + t) \quad (73)$$

Erwartungsgemäß ist die Ozonzehrung der raschen initialen Phase beim Abwasser sehr groß. Für zwei verschiedene biologisch aufbereitete Abwässer werden Werte von 3.1–4.2 mg/l bzw. 7.4–9.6 mg/l und für ein anschließend sandfiltriertes Abwasser 2.5–5.3 mg/l innerhalb der ersten 20 Sekunden verbraucht (Janex *et al.*, 1999). Jedoch kann auch in dieser raschen Phase eine Desinfektionswirkung bis zu etwa zwei log-Stufen beobachtet werden (Janex *et al.*, 2000).

#### **4. Mutagenität und Toxizität von ozonbehandeltem Abwasser**

Die Frage nach der Mutagenität und der Toxizität von ozonbehandeltem Trink- und Abwasser wurde bereits in einigen Arbeiten behandelt. Eine gute Übersicht geben (Paraskeva und Graham, 2002). Danach konnte mit den verwendeten Testverfahren zumeist keine Mutagenität (im Rahmen der für diese Tests typischen Fehlergrenzen) nachgewiesen werden. Es wurde sogar beschrieben, dass die Fischtoxizität durch Ozonung des Abwassers verringert wird. In einigen wenigen Fällen wurde jedoch auch ein Anstieg der Toxizität des Abwassers nach der Ozonisierung beobachtet.

Bezüglich der allgemeinen Toxizität liegen somit zwar Untersuchungen vor, die keinen signifikanten Anstieg der Toxizität anzeigen, jedoch wird das Oxidationsmittel Ozon nach wie vor häufig kritisch beurteilt, wenn es sich um den Einsatz am Ende der Abwasserreinigung handelt. So wurden beispielsweise auf dem BMU Workshop „Neue Anforderungen an die Abwassereinleitung...“ am 28. und 29.09.04 in Bonn zum Thema Entkeimung des Abwassers von einem Vertreter des Umweltbundesamtes der Einsatz von Ozon als nicht empfehlenswert beurteilt, da wegen der im Abwasser möglicherweise enthaltenen organischen Chloride und Bromide das Entstehen von kritischeren halogenierten organischen Verbindungen nicht auszuschließen ist.

Bei Untersuchungen zur Ozonisierung von Abwasser ist daher die parallele Beurteilung der Toxizität vor und nach der Ozonung sinnvollerweise ergänzend durchzuführen.

Bezüglich der Mutagenität wurden bisher überwiegend Testverfahren wie Ames- oder UMU-Tests verwendet, die auf prokaryontischen Testorganismen (Bakterien) beruhen. Mittlerweile existiert aber ein Mutagenitätstest, der höhere Empfindlichkeit und höhere Aussagekraft aufweist, da er mit Eukaryonten (z.B. Hefezellen) arbeitet. Für weitere Untersuchungen wäre es sinnvoll, diesen empfindlicheren Mutagenitätstest auf Abwasser vor und nach der Ozonung anzuwenden, um negative Effekte der Ozonung bezüglich Mutagenität sicher ausschließen zu können.

#### **5. Problematische Verbindungen, die einem biologischen Abbau widerstehen und ihr Abbau durch Ozon**

Eine Reihe von Verbindungen, von denen bekannt ist (oder vermutet wird), daß sie unerwünschte Wirkungen haben, z.B. Fischtoxizität im Vorfluter oder ein endokrines Verhalten zeigen, werden durch die biologische Reinigung nicht oder zu langsam abgebaut.

Eine Liste geben Tabellen 5 und 6. Von einem Teil dieser Verbindungen ist bekannt, daß sie durch eine Ozonung des Abwassers eliminiert werden (Tabelle 2), von anderen kann dieses aufgrund ihrer bekannten Geschwindigkeitskonstanten vorausgesagt werden. Für eine weitere Gruppe kann, basierend auf ihren Strukturelemente, abgeschätzt werden, ob auch sie eine Chance haben, eliminiert zu werden. Da es auch hier keinen Königsweg gibt, werden einige der unerwünschten Verbindungen nicht oder nur mit hohem Aufwand zu eliminieren sein.

Einige Verbindungen, insbesondere Pharmaka, deren Abbau schon gesichert ist, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für die es noch keine Daten in der Literatur gibt, wird hier aufgrund ihrer Struktur eine Abschätzung versucht, die jedoch experimentell überprüft werden muß. Für einige Verbindungen liegen schon Produktstudien und in günstigen Fällen sogar mechanistische Untersuchungen vor. Auf diese Arbeiten wird unten im Detail eingegangen werden. Auch hier sind merkliche, zu erwartende, Defizite, da derartige Untersuchungen erst in den letzten 2–3 Jahren, als die Bedeutung des Problems der biorefraktären Verbindungen im Abwasser klarer erkannt wurde, gezielt unternommen wurden. In den nachfolgenden Tabellen werden, übernommen von Tabelle 2, teilweise Abbauraten bis unter die Nachweisgrenze ausgewiesen. Da diese Verbindungen manchmal schon nur nahe der Nachweisgrenze im Abwasser vorhanden sind, kann über eine Abbaueffizienz hier noch nichts Endgültiges gesagt werden. Die Gliederung der Tabellen in Stoffe der Gruppe 3 (keine Elimination in der Kläranlage) und der Gruppe 2 (> 50 % Elimination in der Kläranlage, jedoch relevante Ablaufkonzentrationen) beruht auf einer vorangegangenen Studie (Fahlenkamp *et al.*, 2004). In den Tabellen 5 und 6 finden sich in Spalte 3 zuerst die Bewertung aufgrund der Strukturelemente, danach die Information aus Tabelle 2 sofern erhältlich. Eine Abschätzung der Ozonreaktivität aufgrund von Strukturelementen geben auch (Huber *et al.*, 2003) für eine Reihe der auch hier interessierenden Verbindungen. Sie stimmen mit unseren Abschätzungen weitgehend überein.

**Tabelle 5.** Zusammenstellung der Verbindungen, die in der kommunalen Kläranlage nicht eliminiert werden (**Gruppe 3**) und ihr Abbau durch Ozon.

Stoffe der Gruppe 3	Verbindung	Oxidation durch Ozon
<b>Chlorierte Organophosphate</b>		
	TCEP, TDCP, TCPP	sehr fraglich
<b>Pharmaka</b>		
	Clofibrinsäure	Grenzfall, abbaubar Tabelle 2
	Carbamazipin	gut, Tabelle 2
	Clarithromycin	gut, Tabelle 2
	Roxithromycin	gut, Tabelle 2
	Sotalol	gut
	Trimethoprim	sehr gut, Tabelle 2
	Phenazon	sehr gut
	Methoprolol	gut
	Sulfamethoxazol	sehr gut, Tabelle 2
	Naproxen	sehr gut, Tabelle 2
	Diclofenac	sehr gut, Tabelle 2
<b>Röntgenkontrastmittel</b>		
	Amidotrizoesäure	Fraglich

**Tabelle 6.** Zusammenstellung der Verbindungen, die in der kommunalen Kläranlage > 50 % eliminiert werden, jedoch weiterhin relevante Ablaufkonzentrationen aufweisen (**Gruppe 2**) und ihr Abbau durch Ozon.

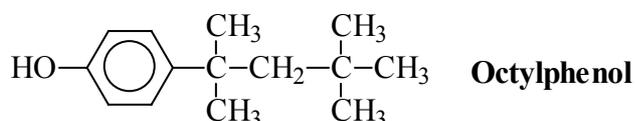
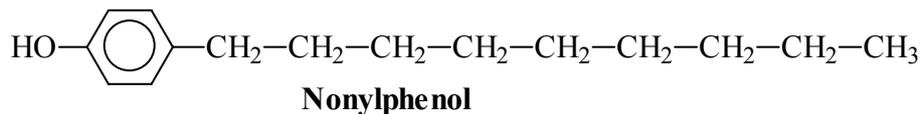
Stoffe der Gruppe 2	Verbindung	Oxidation durch Ozon
<b>Alkylphenole</b>		
	Nonylphenol	sehr gut
	Octylphenol	sehr gut
<b>Industriechemikalien</b>		
	Bisphenol A	sehr gut
	Tri-n-butylphosphat	fraglich
<b>Personal Care Produkte</b>		
	Galaxolid	gut, Tabelle 2
	Tonalid	gut, Tabelle 2
	Triclosan	sehr gut
<b>Zinnorganika</b>		
	Mono-, Di- und Tributylzinn	fraglich
<b>Röntgenkontastmittel</b>		
	Iopamidol	Fraglich
<b>Östrogene</b>		
	17- $\beta$ -Estradiol	sehr gut
	Estron	sehr gut, (Tabelle 2)
	17- $\alpha$ -Ethinylestradiol	sehr gut
	Mestranol	gut

Im Nachfolgenden findet sich eine Bewertung der Ozonreaktivität der oben aufgeführten Verbindungen aufgrund von Strukturelementen. Sofern schon etwas über den Mechanismus bekannt ist, wird hierüber ebenfalls berichtet. Einige wenige weitere Verbindungen, die an

anderer Stelle als problematisch aufgeführt sind, wurden ebenfalls aufgenommen. Die betrachteten Verbindungen sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

## 5.1 Alkylphenole

Nonylphenol und Octylphenol werden zur Herstellung von Tensiden verwendet. Sie werden in der Kläranlage zwar deutlich eliminiert liegen aber wegen ihrer endokrinen Eigenschaften noch in relevanten Ablaufkonzentrationen vor.



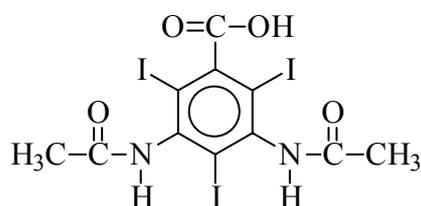
Als Phenole sind die Alkylphenole sehr gut durch Ozon abbaubar. Der hohe Verzweigungsgrad des Octylphenols spielt hierbei keine Rolle, wohl aber ist anzunehmen, daß ein Ozonangriff an der *para*-Position dadurch erschwert wird.

Zum Abbau von Nonylphenol mit Ozon liegen verschiedene Publikationen vor. Ausgehend von 1 mg/l an Nonylphenol konnte bei pH = 7 im Labor ein Abbau von 80 % in 6 min erzielt werden (Ike *et al.*, 2002).

Unter realistischeren Bedingungen in der Kläranlage wurde ein Abbau von 82 % erzielt, ausgehend von einer Konzentration von 0,5 µg/l (Yoshida *et al.*, 2001).

## 5.2 Amidotrizesäure

Amidotrizesäure gehört zur Gruppe der Röntgenkontrastmittel.

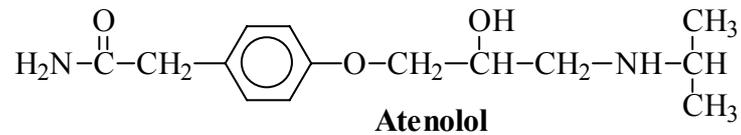


**Amidotrizesäure**

Der aromatische Ring ist durch die drei Halogenatome deaktiviert. Inwiefern die *N*-Acetylaminogruppe diesen Effekt verstärkt oder gar die Reaktivität erhöht kann derzeit nicht vorausgesagt werden. Auch könnten die Iodsubstituenten mit dem Ozon durch O-Transfer reagieren. Auch hierzu ist nichts bekannt. Die Geschwindigkeitskonstante wird sicher gering sein, und dieses wird durch den Wert von  $<0.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestätigt, der für Iopromid, welches ähnliche Strukturelemente hat, berichtet wird (Huber *et al.*, 2003).

### 5.3 Atenolol

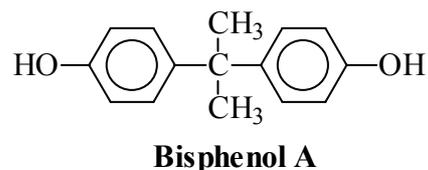
Atenolol gehört zu der Gruppe der Betablocker.



Atenolol hat zwei funktionelle ozonreaktive Gruppen, die aliphatische Aminogruppe und den durch die Alkoxy- Acetylamidogruppen aktivierten Aromaten. Wegen der Aminogruppe ist die Ozongeschwindigkeitskonstante sehr stark pH-abhängig (s. oben). Der aromatische Teil sollte mit einer Geschwindigkeitskonstante in der Nähe von  $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reagieren. Somit ist die Verbindung im Abwasser durch Ozon abbaubar, was durch die Daten in Tabelle 2 bestätigt wird. Allerdings wird seine Konzentration nur bei höheren Ozondosen unter die Nachweisgrenze gedrückt. Das deutet darauf hin, daß die Aminfunktion unter den dort gegebenen Bedingungen noch weitgehend protoniert ist. Anderenfalls wäre der Abbau schon bei niedrigen Ozondosen praktisch quantitativ. Diese Schlußfolgerung ist vernünftig, da die  $\text{pK}_a$  Werte protonierter aliphatischer Amine über 10 liegt. Eine Geschwindigkeitskonstante, die diese Überlegungen stützen könnte, fehlt bisher.

### 5.4 Bisphenol A

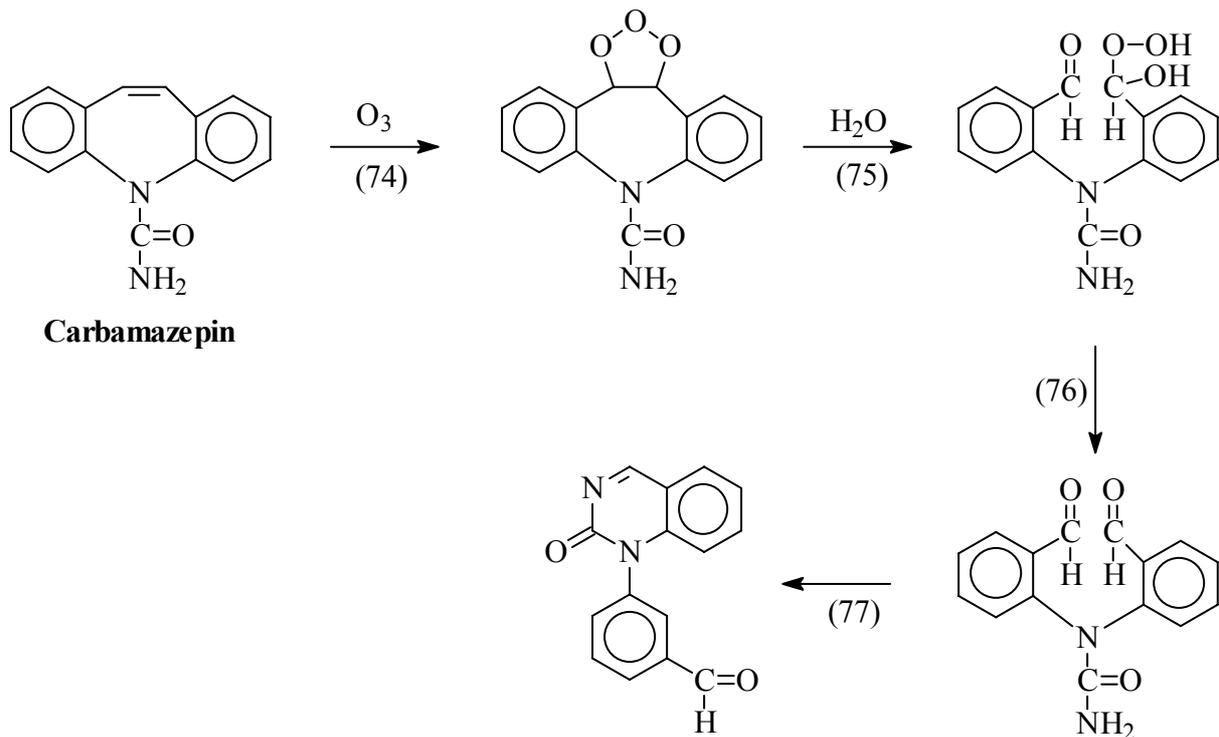
Im Bisphenol A sind die beiden phenolischen Ringe noch zusätzlich durch die zentrale Alkylgruppe aktiviert, so daß der Abbau durch Ozon sehr rasch erfolgen sollte.



Die Geschwindigkeitskonstante sollte sehr stark vom pH Wert abhängen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit sollte im schwach Alkalischen noch dramatisch zunehmen. Die für Bisphenol A aufgrund der phenolischen Struktur u erwartende Reaktionsfähigkeit gegenüber Ozon wurde durch Versuche bestätigt. Sowohl unter Laborbedingungen (Lee, 2003), als auch in einer Versuchsanlage (Nakagawa et al., 2002) konnte ein fast vollständiger Abbau durch Ozon erzielt werden.

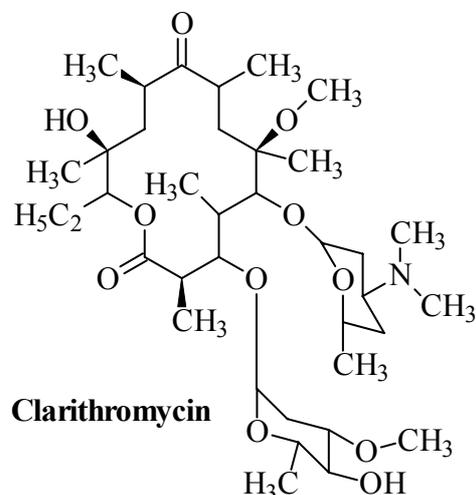
## 5.5 Carbamazepin

Carbamazepin ist ein vielfältig eingesetztes Antiepileptikum, welches durch die biologische Reinigungsstufe nur sehr langsam, durch Ozon jedoch sehr rasch abgebaut wird ( $k = 7.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Andreozzi *et al.*, 2002)). Erwartungsgemäß reagiert das Carbamazepin als Olefin. Nach Joss (Vortrag Mülheim 2004) zyklisiert der durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Eliminierung entstandene Dialdehyd [Reaktionen (74)–(77)].



## 5.6 Clarithromycin

Clarithromycin gehört zur Gruppe der Antibiotika.

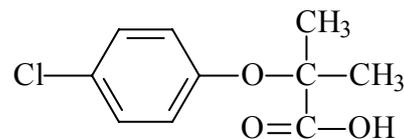


Von den funktionellen Gruppen, zeigt nur die tertiäre Aminogruppe eine starke Ozonreaktion – allerdings nur dann, wenn sie deprotoniert ist. Da für das unprotonierte Clarithromycin eine Geschwindigkeitskonstante von  $\geq 1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zu erwarten ist verbleibt bei einem angenommenen  $pK_a$  Wert des protonierten Clarithromycin von  $\sim 10$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $\sim 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei pH 7. Da der pH pro Einheit die Geschwindigkeitskonstante um eine Zehnerpotenz ändert, sollte der pH des Abwassers für die Entfernung von Clarithromycin von großer Bedeutung sein. Eine genaue pH Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist für eine bessere Abschätzung der Eliminierungsbedingungen von Nöten.

Das zu erwartende Hauptprodukt ist das Clarithromycin-*N*-oxid (s. oben). Inwieweit dieses noch biologisch aktiv ist, ist nicht bekannt.

## 5.7 Clofibrinsäure

Die Clofibrinsäure ist ein Benzolderivat mit einem Chlor und einem Alkoxy Substituenten.



**Clofibrinsäure**

Die Geschwindigkeitskonstante mit Ozon soll von experimentellen Bedingungen, z.B. u. a. von dem pH abhängen und Werte zwischen  $30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $2500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  werden angegeben (Andreozzi *et al.*, 2003b). Eine derartig starke pH-Abhängigkeit ist wegen der Distanz der Carboxylatgruppe zum Ring nicht möglich. Selbst in den Ring hinein konjugierende Zimtsäuren zeigen z.B. nur eine wesentlich geringere pH-Abhängigkeit (Leitzke *et al.*, 2001). Betrachtet man die Werte von Chlorbenzol und Anisol als Vergleich (aus Abb. 1 kann der Wert für das 4-Chloranisol abgeschätzt werden), sollte die Geschwindigkeitskonstante der Clofibrinsäure in der Nähe von  $70\text{--}80 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen. Die angegebenen Werte sollten durch bessere Messungen richtiggestellt werden.

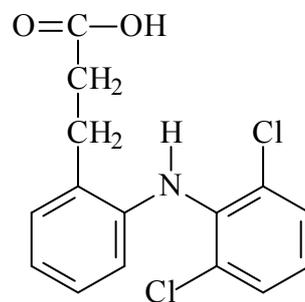
Wenn die Clofibrinsäure durch Ozon vollständig abgebaut ist, wurde ca. 80% des Chlorgehalts als  $\text{Cl}^-$  freigesetzt und 1/5 des DOC eliminiert (Andreozzi *et al.*, 2003b). Das Produktspektrum ist nicht bekannt.

Gemäß Tabelle 2 wurde unter den experimentellen Bedingungen Clofibrinsäure nur teilweise ( $\sim 50\%$ ) abgebaut. Dieser doch relativ gute Abbau steht im Widerspruch zu einer Studie zur Reaktion von Clofibrinsäure in destilliertem Wasser (Zwiener und Frimmel,

2000). Hier wurde bei einer Ozonkonzentration von 1 mg/L innerhalb von 10 Minuten nur 8% der im großen Unterschluß vorhandenen Clofibrinsäure abgebaut. Auch in dieser Arbeit wurde nur dieser eine singulärer Wert bestimmt. Nimmt man diesen jedoch als Basis für eine grobe Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten, dann erhält man einen Wert in der Nähe von  $80 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt überraschend gut mit der oben von uns gemachten Abschätzung überein. Der verwirrende Stand der in der Literatur berichteten Ergebnisse zeigt aber deutlich, wie wichtig es ist, daß man über verlässliche Geschwindigkeitskonstanten verfügt, und diese sollte daher unbedingt erneut (und mit gesicherten Methoden) bestimmt werden.

## 5.8 Diclofenac

Diclofenac ist ein anti-inflammatorisch wirkendes Medikament, welches in sehr großen Mengen (tausende Tonnen pro Jahr) produziert wird, und, da es biologisch nicht oder nur sehr langsam abgebaut wird, in den Vorfluter gelangt. Es zeigt selbst bei Konzentrationen von nur  $1 \text{ }\mu\text{g/L}$  merkliche Fischtoxizität.



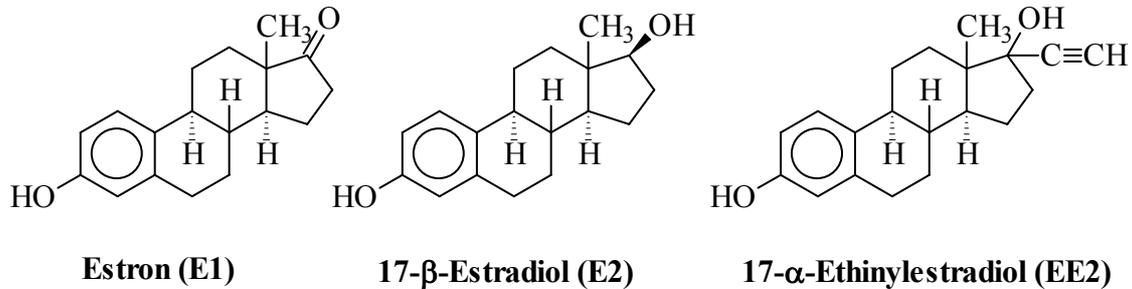
**Diclofenac**

Als relevante Strukturelemente enthält das Diclofenac zwei Aromaten, von denen der eine zwei Chlorsubstituenten trägt. Beide sind durch eine Iminogruppe verknüpft. Diese ist dafür verantwortlich, daß Diclofenac bei pH 5–6 mit Ozon mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $1.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reagiert (Gulyas, 2004). Die Chlorsubstituenten deaktivieren den Ring, so daß die Reaktionen bevorzugt am anderen Ring und möglicherweise an der Iminogruppe (hierfür jedoch keine Hinweise) stattfinden werden. In der Tat wird berichtet, daß das Hauptprodukt das 4-Hydroxy-derivat sei. Eine detaillierte und quantitative Dosisabhängigkeit der Produkte wurde nicht durchgeführt, weswegen es verfrüht erscheint, mit mechanistischen Vorschlägen aufzuwarten.

Eine etwas detailliertere und quantitative Produktanalyse wäre in diesem Falle (relativ hohe Konzentration im Abwasser, s. Tab. 2) wünschenswert.

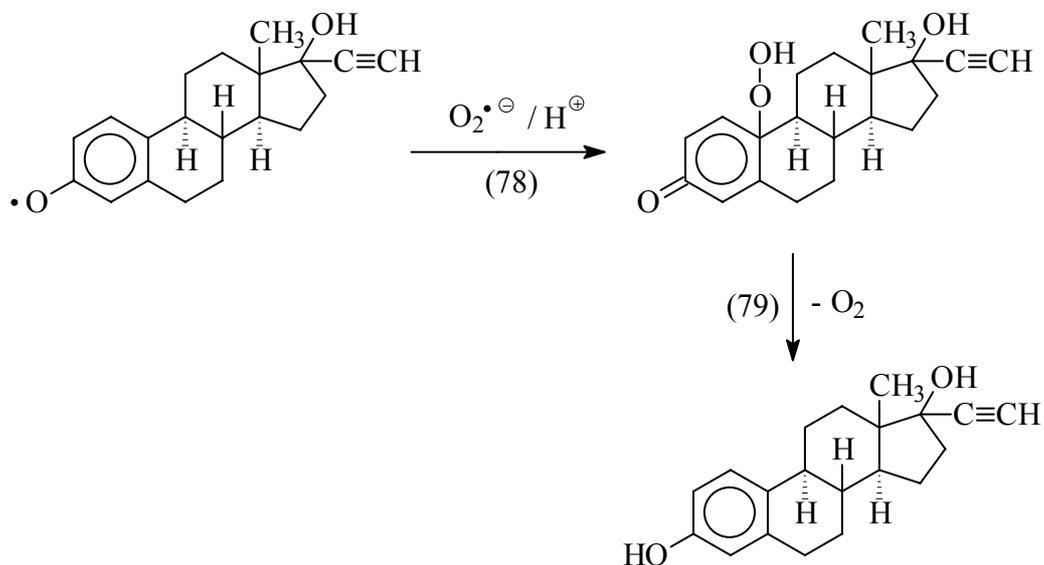
## 5.9 Estron, 17- $\beta$ -Estradiol und 17- $\alpha$ -Ethinestradiol

Die weiblichen Hormone Estron, 17- $\beta$ -Estradiol und 17- $\alpha$ -Ethinestradiol werden bei der biologischen Klärung des Abwassers nicht vollständig abgebaut. Als Phenol reagieren sie jedoch so rasch mit Ozon, daß sie durch eine Ozonbehandlung sehr effizient eliminiert werden (Shishida *et al.*, 2000) (Tabelle 2).



Das 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol enthält zusätzlich zur phenolischen Gruppe eine C-C Dreifachbindung. Acetylen und seine Derivate reagieren sehr viel langsamer mit Ozon als die entsprechenden Olefine und wegen dieser reduzierten Aktivität wird hier die Dreifachbindung nicht angegriffen. Beide oben angeführten Verbindungen verhalten sich somit als Phenole. Die Ozonchemie des Prototyp wurde oben ausführlich diskutiert.

Ein Kuriosum ist die partielle Rückbildung der Östrogene einige Zeit nach der Ozonung [Reaktionen (78) und (79)] (von Gunten, private Mitteilung).

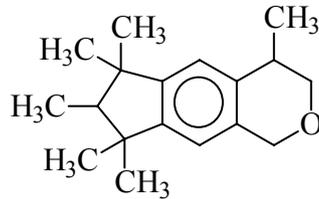


Bei der Ozonung von Phenolen werden u.a. auch Phenoxyradikale gebildet (s. oben), die mit dem ebenfalls gebildeten Superoxidradikalen zu Hydroperoxiden reagieren. Nach (d'Alessandro *et al.*, 2000) sind diese Hydroperoxide instabil und revertieren unter Sauerstoffabspaltung zum ursprünglichen Phenol. Der Anteil, der über diesen Weg führt, ist

gering, so daß nur etwa 1% der ursprünglichen Östrogene nach der Ozonung über diesen Weg zurückgebildet wird, d. h. die Eliminierungsrate bleibt hoch, nahe 99%.

### 5.10 Galaxolid (HHCB)

Galaxolid gehört zur Gruppe der synthetischen Moschusduftstoffe.

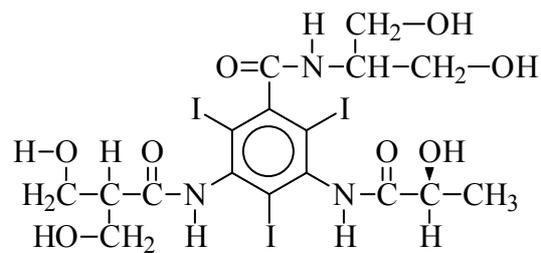


#### Galaxolid (HHCB)

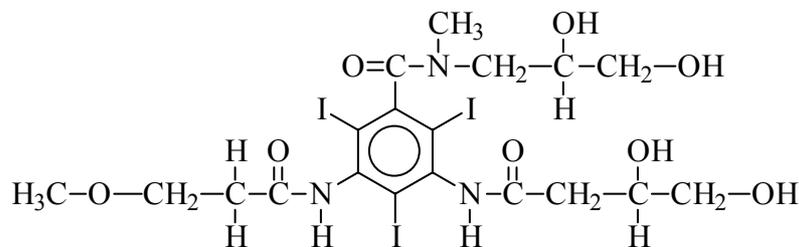
Seine Reaktivität gegenüber Ozon ist durch den aromatischen Ring gekennzeichnet. Dieser ist durch die vier Alkylgruppen aktiviert und etwas durch die Acetylgruppe desaktiviert. Aus dieser Tatsache kann abgeschätzt werden, daß die Geschwindigkeitskonstante um  $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen sollte. Eine genauere Wert fehlt derzeit noch. Nach Tabelle 2 wird diese Verbindung im Abwasser durch Ozon abgebaut, was mit der hier gemachten Abschätzung übereinstimmt.

### 5.11 Iopamidol und Iopromid

Iopamidol und Iopromid gehören zur Gruppe der Röntgenkontrastmittel.



#### Iopamidol



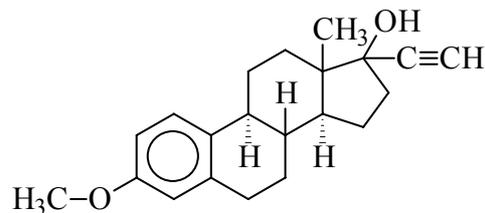
#### Iopromid

Für Iopromid wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $<0.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt (Huber *et al.*, 2003). Das bestätigt die schon für die Amidotrizoesäure gemachte Annahme,

daß dieser Verbindungstyp weitgehend ozonrefraktär sein sollte. ein Abbau durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale ist dagegen durchaus möglich.

### 5.12 Mestranol

Mestranol (MeEE2) gehört zur Gruppe der weiblichen Hormone.

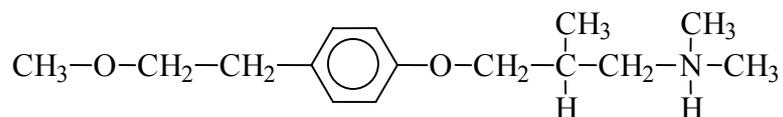


#### Mestranol (MeEE2)

Gegenüber dem 17- $\beta$ -Ethinestradiol (EE2) unterscheidet es sich nur durch eine Alkylierung der phenolischen Gruppe. Das hat aber einen dramatischen Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante. In diesem Falle könnte sogar ein Ozonangriff an der C–C Dreifachbindung einen Beitrag zum Abbau leisten. Der aromatische Ring hat mit einer Methoxy- und zwei Alkylgruppen eine abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante von  $> 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Mestranol sollte somit auch im Abwasser ebenfalls gut durch Ozon abgebaut werden.

### 5.13 Metoprolol

Metoprolol gehört zur Gruppe der Betablocker.

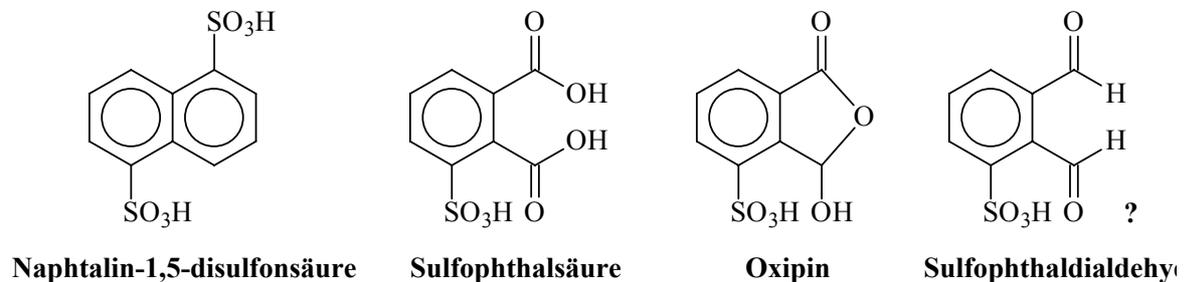


#### Metoprolol

Im Metoprolol ist der Benzolring durch einen Alkyl und einen Alkoxy substituenten aktiviert. Daraus folgt eine Geschwindigkeitskonstante von etwas über  $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die sekundäre aliphatische Aminogruppe kann noch zusätzlich zur Reaktivität beitragen, zumal bei etwas höherem pH. Die (pH-abhängige) Geschwindigkeitskonstante wurde noch nicht bestimmt. Der Ozonabbau im Abwasser wurde bisher noch nicht untersucht, sollte aber selbst bei moderaten Ozonkonzentrationen merklich sein.

## 5.14 Naphthalin-1,5-disulfonsäure

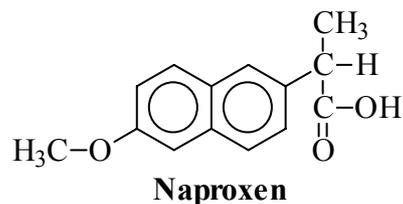
Naphthalin-1,5-disulfonsäure, eine Basischemikalie für Farbstoffe und Baumaterial ist biologisch nur sehr schwer abzubauen, und daher wurde untersucht, ob der Abbau durch Ozon möglich ist (Breithaupt *et al.*, 2003).



Als Produkte wurden Sulfophthalsäure und Oxipin nachgewiesen. Die Bildung des Dialdehyds ist fraglich. Der Ozonabbau ist möglich, die Geschwindigkeitskonstante unbekannt, doch wird für den Grundkörper, Naphthalin, eine Geschwindigkeitskonstante von  $1 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben (Tabelle 1). Der Einfluß der Sulfonsäuregruppen kann noch nicht abgeschätzt werden, so daß die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante sehr wünschenswert wäre, um Voraussagen zu machen, ob dieser Abbau auch unter Abwasserbedingungen effizient ist.

## 5.15 Naproxen

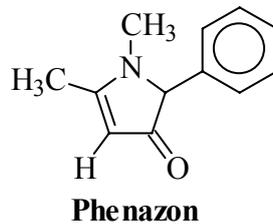
Naproxen ist ein Antiphlogistikon, welches im Abwasser durch Ozon unter die Nachweisgrenze abgebaut wird (Tabelle 2).



Als mit zwei Substituenten aktiviertes Naphthalinderivat sollte die Reaktivität gegenüber Ozon hoch sein und die Geschwindigkeitskonstante deutlich über  $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegen. Der Wert ist allerdings noch nicht gemessen.

## 5.16 Phenazon

Phenazon ist ein schwaches Analgetikum.



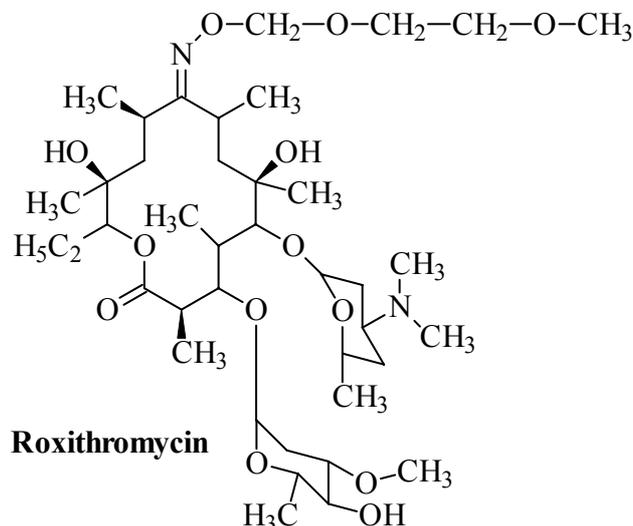
Das ozonreaktive Element ist die C–C Doppelbindung im Fünfring. Die Geschwindigkeitskonstante ist noch nicht bekannt. Sie sollte jedoch so hoch sein, daß ein Abbau im Abwasser selbst bei moderaten Ozonkonzentrationen möglich ist.

## 5.17 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAKs haben alle Geschwindigkeitskonstanten  $> 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und sollten daher sämtlich durch Ozon zu hohen Teilen eliminiert werden.

## 5.18 Roxithromycin

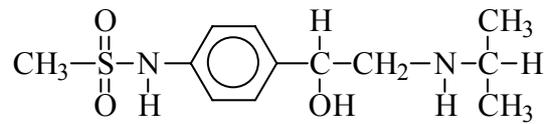
Das Antibiotikum Roxithromycin ist strukturell mit dem oben diskutierten Clarithromycin verwandt. Seine Abbaubarkeit im Abwasser durch Ozon wurde gezeigt (Tabelle 2).



Interessant ist hier die Frage, ob die Methoximgruppe einen wichtigen Beitrag zu Reaktivität und damit zum Abbau zeigt. Anderenfalls muß der Abbau über die tertiäre Aminogruppe führen. Hier ist die Geschwindigkeitskonstante pH-abhängig. Sie ist noch nicht gemessen. Das zu erwartende Hauptprodukt ist das *N*-oxid. Ob durch die Oxidation am tertiären Stickstoff die pharmakologische Wirksamkeit zerstört wird, ist nicht bekannt.

### 5.19 Sotalol

Sotalol gehört zur Gruppe der Sulfonamidantibiotika.

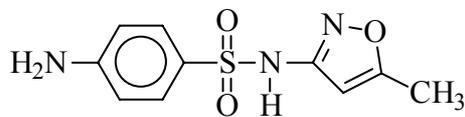


**Sotalol**

Sotalol hat zwei ozonreaktive funktionelle Gruppen, den aromatischen Ring und die sekundäre Aminogruppe. Die Reaktivität der letzteren ist stark pH-abhängig. Inwieweit die Sulfonamidsubstituent die Reaktivität des Aromaten erhöht ist experimentell noch nicht untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante ist nicht bekannt und sollte als Funktion des pH Werts bestimmt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Abbaubarkeit auch im Abwasser bei moderaten Ozonkonzentrationen möglich sein sollte.

### 5.20 Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol gehört zur Gruppe des Sulfonamidantibiotika. Sein Abbau im Abwasser durch Ozon wurde gezeigt (Tabelle2).

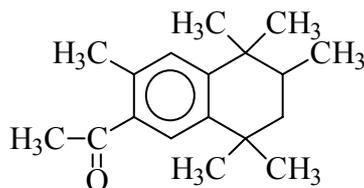


**Sulfamethoxazol**

Die Aminogruppe im aromatischen Ring, vor allem aber die C-C Doppelbindung im Oxazolring lassen eine hohe Geschwindigkeitskonstante erwarten. Sie wurde jedoch noch nicht bestimmt.

### 5.21 Tonalid (AHTN)

Tonalid gehört zur Gruppe der synthetischen Moschusduftstoffe.



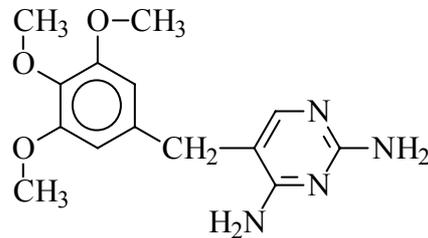
**Tonalid (AHTN)**

Seine Reaktivität gegenüber Ozon ist durch den aromatischen Ring gekennzeichnet. Dieser ist durch die drei Alkylgruppen aktiviert und etwas durch die Acetylgruppe desaktiviert. Aus



## 5.24 Trimethoprim

Das Pharmakon Trimethoprim wird bei einer Ozonung des Abwassers unter die Nachweisgrenze gedrückt (Tabelle 2).

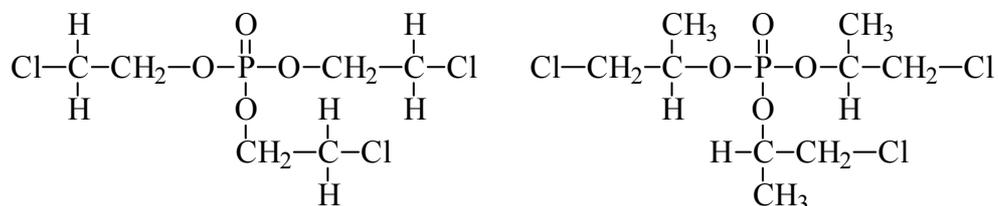


**Trimethoprim**

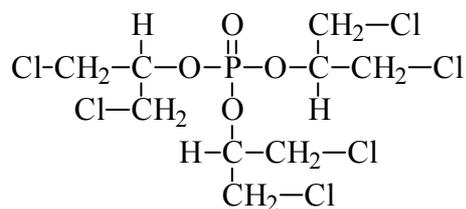
Dieses ist aufgrund der funktionellen Gruppen auch zu vermuten. Die C–C Doppelbindung im Pyrimidinring ist von hoher Reaktivität (Flyunt *et al.*, 2002), und auch die drei Methoxygruppen, verstärkt, durch eine Alkylfunktion, erlauben einen rasch Angriff am Aromaten (Muñoz und von Sonntag, 2000a). Die sicher sehr hohe Geschwindigkeitskonstante ist noch unbekannt.

## 5.25 Tris(2-chlorethyl)-phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP) und Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCP)

Die Chlorethylphosphate werden als Flammhemmer eingesetzt.



**Tris(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)    Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)**



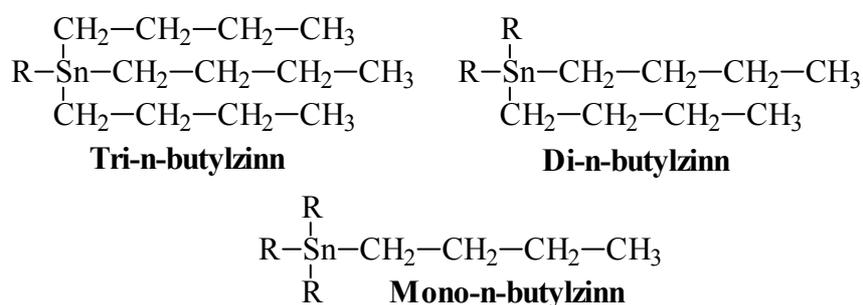
**Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCP)**

Sie haben keine funktionelle Gruppe, die auf eine hohe Ozonreaktivität hinweisen würde. Die Geschwindigkeitskonstanten sind noch unbekannt und müssen bestimmt werden, bevor eine Abschätzung gemacht werden kann, ob sie eine Chance haben, bei einer moderaten Ozonung angegriffen zu werden. Bei den Isopropylverbindungen käme der tertiäre Wasserstoff als Angriffspunkt in Frage. Eine Produktanalyse könnte dieses klären. Sollte eine Eliminierung dieser Verbindungsklasse von Nöten sein, könnte dieses über ·OH-Radikale

(Ozon + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) geschehen. Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch Pulsradiolyse unschwer bestimmen (von Sonntag, 1987).

## 5.26 Zinnorganische Verbindungen

Das Tri-n-butylzinn (TnBT) ist ein typischer Vertreter der zinnorganischen Verbindungen, die als Zusatzstoffe zu Antifouling-Anstrichen verwendet werden und so in das Hafen- Fluß- und Abwasser geraten. Es wird biologisch nur langsam abgebaut und ist der Vorläufer des Di-n-butyl- und Mono-n-butylzinns, die im Abwasser gefunden werden.



Das Zinn ist in diesen Verbindungen vierwertig und kann durch Ozon nicht weiter oxidiert werden. Der Rest des Moleküls ist aliphatisch und sollte demgemäß nur eine geringe Reaktivität gegenüber Ozon haben. Es wurde immer wieder behauptet, daß Tri-n-butylzinn durch Ozon abgebaut würde (Hafenwasser). Das widerspricht unserer eigenen Erfahrung (*sehr* vorläufige Ergebnisse, MPI Mülheim), und es ist denkbar, daß es seiner Flüchtigkeit wegen beim Ozonen durch den überschüssigen Sauerstoff ausgetragen wurde. Das Mono- und Di-n-butylzinn sind mich Sicherheit weniger flüchtig. Geschwindigkeitskonstanten sind nicht bekannt. Auch ist nicht bekannt, ob das Zinn die benachbarte Methylengruppe aktiviert. Diese könnte die Reaktivität dieser Verbindungsklasse im Vergleich mit einfachen Aliphaten erhöhen. Eine möglicherweise nicht allzu schwierige (partielle) Produktanalyse könnte hierüber Aufschluß geben.

## 6. UV

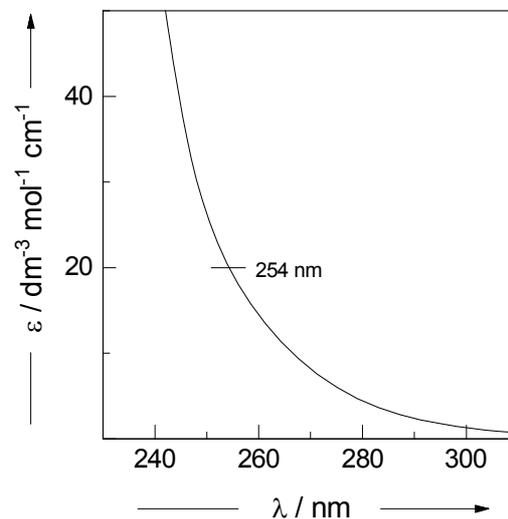
Ein Abbau durch UV-Strahlung ist sehr ineffizient, da die Quantenausbeuten (mol Produkt pro mol absorbierte UV-Quanten) meist nur gering sind und die Ausbeute an wirksamen UV-Quanten (pro Watt installierter Lampenleistung) 30–35% nicht übersteigt. Diese Aspekte wurden von uns an anderer Stelle diskutiert (von Sonntag *et al.*, 1993) und sollen hier nicht wiederholt werden.

## 7. Synergismen (AOP)

Es wurde in der Literatur vielfältig darauf hingewiesen, daß kombinierte Verfahren, die zu  $\cdot\text{OH}$  Radikalen führen (Advanced Oxidation Processes, AOP) hilfreich sein könnten. Hier sei vor allem auf die Prozesse mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  hingewiesen. Die UV-Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt zu 2  $\cdot\text{OH}$  Radikalen [Reaktion (80)], allerdings nur mit einer Ausbeute von 50%, da die Hälfte der ursprünglich gebildeten  $\cdot\text{OH}$  im Lösungsmittelkäfig wieder rekombinieren (Legrini *et al.*, 1993).



Dieses an sich attraktive System hat den einen ganz großen Nachteil, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur überaus gering in dem interessanten Wellenlängenbereich (UV C) absorbiert. Das Absorptionsspektrum ist in Abb 3 dargestellt.



**Abb. 3.** Absorptionsspektrum von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Des geringen Absorptionskoeffizienten von nur  $20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $254 \text{ nm}$  (und nur wenig mehr bei kürzeren Wellen) wegen wirken die Inhaltsstoffe des Abwassers als optische Filter und verhindern eine effizient Photolyse bei akzeptablen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrationen. Eine Kombination von UV +  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann daher zumindest in den meisten Fällen nicht empfohlen werden. Das gilt verstärkt für die Kombination von Ozon + UV (Reisz *et al.*, 2003a). Hier ist zwar der Absorptionskoeffizient des Ozons sehr viel höher als der des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aber die Ausbeute an  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ist vergleichsweise gering.

Eine Kombination von Ozon +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die ebenfalls zu  $\cdot\text{OH}$  Radikalen führt (s. oben) sollte nur dann ins Auge gefaßt werden, wenn ozonrefraktäre Stoffe unbedingt abgebaut werden müssen. Eine nicht untypische und unkritische Untersuchung zur Verbesserung der Wasserqualität durch Ozon +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist Ref. (Shishida *et al.*, 2000). Bei einem TOC von 7.5

mg/L, welcher durch ein Sandfilter auf 5.5 mg/L reduziert worden war, wurden stufenweise 30 mg/L Ozon und 2 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben. Dabei wurde der TOC nur auf 4.2 mg/L reduziert. Diese experimentellen Bedingungen führen zu guten Teilen zu einer Zerstörung des Ozons durch eine Radikalkettenreaktion (siehe oben). Dennoch wird nicht verstanden, wieso durch 30 mg/L Ozon von 5.5 mg TOC nur 1.3 mg/L eliminiert werden. Über den Verbleib bzw. eine nachfolgende Zerstörung des ungenutzten Ozons wurde nichts berichtet.

Als eine weitere Möglichkeit, Ozon in <sup>•</sup>OH umzuwandeln empfiehlt Hoigné die Zugabe von Aktivkohle (3 mg/L) (Jans und Hoigné, 1998). Zu unserer Kenntnis wurde dieser Weg technisch noch nicht beschritten.

Wie auch für das Ozon gibt es auch für das <sup>•</sup>OH-Radikal eine Kompetition zwischen abzubauenender Verbindung und der Matrix. In der Literatur sind eine Reihe von Geschwindigkeitskonstanten von <sup>•</sup>OH-Radikalen mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen bestimmt worden. Eine Übersicht geben (Reisz *et al.*, 2003a). Erwartungsgemäß ist hier eine merkliche Schwankungsbreite je nach Wasser und Methode. Die Spannweite liegt zwischen  $1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mgC s}^{-1}$  und  $2.5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mgC s}^{-1}$ , im Mittel bei  $2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mgC s}^{-1}$ . Mit diesem Wert und den bekannten (Buxton *et al.*, 1988) Geschwindigkeitskonstanten von <sup>•</sup>OH-Radikalen (die noch mit der Methode der Pulsradiolyse für die hier relevanten Verbindungen, soweit noch nicht bekannt, komplettiert werden könnten) läßt sich berechnen, ob für ein gegebenes Abwasser die AOP Variante (Ozon + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eine gute Chance hätte, unerwünschte ozonrefraktäre Abwasserinhaltsstoffe zu eliminieren oder zumindest merklich zu reduzieren.

Eine Zusammenstellung diverser AOPs, die für die Abwasserbehandlung vorgeschlagen wurden findet sich in Ref. (Gogate und Pandit, 2004).

## 8. Abkürzungen

Unter den geläufigen Abkürzungen sind einige, bei denen sich der englische Terminus auch im deutschen Sprachgebrauch durchgesetzt hat (Tabelle 7).

Tabelle 7. Gebräuchliche Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Englisch
AOP		Advanced Oxidation Process
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf	BOD (Biological Oxygen Demand)
BSB <sub>20</sub>	BSB nach 20 Tagen (ungefähres Maß für ein BSB nach unendlich langäquivalentr Zeit)	BOD <sub>20</sub>
BSB <sub>5</sub>	BSB nach 5 Tagen	BOD <sub>5</sub>
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	COD (Chemical Oxygen Demand)
DOC		Dissolved Organic Carbon
NOM	Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe	Natural Organic Matter
TOC		Total Organic Carbon

## 9. Schlußfolgerungen

Die Daten aus der Literatur zeigen, daß schon bei geringen Ozongaben problematische Wasserinhaltsstoffe unter die Nachweisgrenze eliminiert oder zumindest merklich reduziert werden. Somit hat die Ozonung von Abwasser eine gute Chance einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Wasserqualität der Vorfluter zu leisten. Die Abnahme des CSB durch Ozongaben kann nur der Oxidationskraft des zugesetzten Ozons entsprechend erfolgen. Jedoch wird allgemein beobachtet, daß der BSB<sub>5</sub> *anstiegt*. Dieser Anstieg ist auf eine durch partielle Oxidation des DOC induzierte verstärkte Bioverfügbarkeit zurückzuführen. Durch ein nachgeschaltetes Biofilter kann dieser Anteil verstoffwechselt und damit der CSB weiter erniedrigt werden (Öller, 2002). Dieses ist besonders bei hochbelasteten Industrieabwässern und kommunalen Abwässern mit hohem CSB Gehalt wünschenswert. Die durch das nachgeschaltete Biofilter erreichbare CSB Abnahme beträgt bei moderaten Ozondosen typischerweise 20–30%. Da bei der Ozonung O<sub>2</sub> eingetragen wird, wird das durch die biologische Oxidation an O<sub>2</sub> verarmte Abwasser reoxygeniert. Zudem ist Stand der Technik, daß das sauerstoffreiche Abgas nach der katalytischen Entfernung des Restozons in die biologische Stufe zur Verbesserung des biologischen Abbaus rückgeführt wird.

Die Literaturstudie hat gezeigt, daß die Behandlung von Abwässern durch Ozon noch in den Anfängen steht und vor allem grundlagenorientierte Untersuchungen noch weitgehend fehlen. Für eine Weiterentwicklung dieser interessanten Technologie wäre es wünschenswert, wenn diese Lücke in wichtigen Aspekten geschlossen werden könnte.

Eine Lücke ist ganz offensichtlich der Mangel an verlässlichen Geschwindigkeitskonstanten, die nur teilweise durch eine jüngst erschienene Publikation (Huber *et al.*, 2003) geschlossen wurde.

Eine weitere Lücke ist das Produktspektrum relevanter Verbindungen, aus dem erkennbar werden könnte, ob die biologische Aktivität der betrachteten Verbindungsklasse durch die Oxidationsprozesse eliminiert oder zumindest stark reduziert wird.

Zudem fehlt eine Ozonzehrungsstudie, die zeigt, ob sich im Abwasser höhere Ozonkonzentration aufbauen lassen. Das ist überaus wichtig, da das Produkt aus Ozonkonzentration, Geschwindigkeitskonstante und Ozonverweilzeit bestimmt, zu welchen Anteilen ein gegebener Stoff abgebaut wird. So ist die Halbwertszeit einer Verbindung, die mit Ozon mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reagiert, bei einer Ozonkonzentration von  $5 \text{ mg/L}$  ( $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 7 Sekunden. Lassen sich nur  $0,5 \text{ mg/L}$  über eine längere Zeit halten, so bedarf es schon über 1 Minute für eine Halbwertszeit, d. h. für den wünschenswerten Abbau von  $> 87\%$  (drei Halbwertszeiten) werden dann 3,5 Minuten benötigt. Bei einer Geschwindigkeitskonstante von  $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sind es dann schon über 30 Minuten, über die die genannte Ozonkonzentration aufrecht erhalten werden muß. Das sind dann Zeiten, die im technischen Betrieb einer Ozonungsanlage wahrscheinlich an Grenzen stoßen, die noch ökonomisch sinnvoll sind.

Bei sehr niedrigem DOC Gehalt des Abwassers und einer sehr hohen Fracht an unerwünschten ozonrefraktären Stoffen ( $k \ll 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) sollte erwogen werden, ob eine zusätzliche Gabe an  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikal-Bildung die Situation merklich bessern könnte. Ob dieses ökonomisch sinnvoll sein könnte, müßte in Laborversuchen abgeklärt werden.

Bei einer Ozonung wird der  $\text{BSB}_5$  erhöht, und die organische Fracht kann durch einen nachgeschalteten Biofilter weiter reduziert werden. Es liegen erste Versuche vor, die organische Fracht vor und nach einer Ozonung zu charakterisieren (Schröder, 1996; Schröder, 1998). Jedoch haben derartige Versuche bisher nicht zu wirklich befriedigenden Ergebnissen geführt. Diese Frage sollte mit anderen Methoden erneut angegangen werden.

## **10. Zusammenfassung der Literaturstudie**

Die Zielsetzung der vorliegenden Studie war die Erfassung publizierter Informationen über den Einsatz oxidativer Verfahren zur Behandlung von Abwasser und seinen Inhaltsstoffen. Insbesondere sollte die Anwendbarkeit von Ozon als Oxidationsmittel untersucht werden, da man für den Einsatz von Ozon ein hohes Potential für die Zukunft erwartet.

Um die Wirkungsweise von Ozon zu verstehen, wurde der Diskussion spezieller Schadstoffe im Abwasser ein allgemein gehaltenes Kapitel vorangestellt. Es wurde die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Beurteilung der Reaktivität eines Stoffes erläutert

sowie der Begriff der Ozonzehung diskutiert. An einer kleinen Auswahl chemischer Verbindungsklassen wurden die Mechanismen aufgezeigt, nach denen Reaktionen mit Ozon ablaufen können.

Im Hauptteil der Studie wurde im Detail das Verhalten von 32 Stoffen untersucht, die sich dem biologischen Abbau in einer Kläranlage teilweise oder ganz entziehen. Die 32 Stoffe wurden durch ein zuvor vom MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW) initiiertes Projekt „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ aus einem größeren Katalog potentiell gefährlicher Spurenstoffe im Abwasser herausgefiltert. Es handelte sich um Stoffe aus folgenden Substanzklassen:

1. Hormone
2. Personal Care Products
3. Pharmaka
4. Industriechemikalien
5. Flammenschutzmittel
6. Röntgenkontrastmittel
7. Zinnorganische Verbindungen

Die Literaturanalyse führte zu dem Ergebnis, dass für eine größere Zahl der Stoffe bereits experimentelle Daten zum Verhalten gegenüber Ozon vorlagen. Die Qualität der Daten ist aber sehr unterschiedlich, da die Ozonierung sowohl an realem Abwasser als auch an synthetischen Lösungen der Reinsubstanzen in Wasser vorgenommen wurde. Für eine Reihe von Substanzen, für die keine experimentellen Daten vorlagen, konnte aufgrund ihrer Molekülstruktur vorausgesagt werden, dass sie einer Ozonierung zugänglich sein werden.

Für eine weitere Gruppe von Verbindungen lagen aber weder ausreichend gesicherte experimentelle Daten vor, noch konnte aufgrund theoretischer Betrachtungen eine genügend sichere Voraussage über ihr Verhalten gegenüber Ozon gemacht werden, Ob diese Verbindungen experimentell untersucht werden sollten, hängt von der Beurteilung ihres Gefährdungspotenzials ab und von der Festlegung der Grenzkonzentration, die man bereit ist zu akzeptieren.

Auf Basis der vorliegenden Literaturstudie, insbesondere der in den Tabellen 2, 5 und 6 zusammengefassten Ergebnisse, kann das in folgender Tabelle aufgeführte Fazit gezogen werden. In dieser Tabelle werden die in der Literaturrecherche berücksichtigten relevanten Spurenstoffe nochmals aufgelistet (Spalte 2) und ergebnisorientiert der weitere

Untersuchungsbedarf für das Forschungsvorhaben Teil 2 abgeleitet. Die weiter im Fokus der Untersuchungen stehenden Stoffe sind in der vierten Spalte aufgelistet.

Tabelle 8: Fazit der Literaturrecherche & weiterer Forschungsbedarf

Stoffgruppe	Relevante organische Spurenstoffe, berücksichtigt in Literaturrecherche	Ergebnisse der Literaturrecherche	Es ergibt sich das folgende Untersuchungsprogramm für Teil 2 des FV
Estrogene	17 $\alpha$ -Ethinylestradiol 17 $\beta$ -Estradiol Estron	Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a]	17 $\alpha$ -Ethinylestradiol 17 $\beta$ -Estradiol Estron
Zinnorganika	Tributylzinn Dibutylzinn Monobutylzinn	Keine Literaturdaten Keine Literaturdaten Keine Literaturdaten	Tributylzinn Dibutylzinn Monobutylzinn
Pharmaka	Clarithromycin Clofibrinsäure Carbamazepin Roxythromycin Diclofenac Naproxen Phenazon Trimethoprim Sotalol Metoprolol Sulfamethoxazol Erythromycin	Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Keine Literaturdaten Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Keine Literaturdaten Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a]	Clarithromycin Clofibrinsäure Carbamazepin Roxithromycin Diclofenac Naproxen Phenazon Trimethoprim Sotalol Metoprolol Sulfamethoxazol Erythromycin
Röntgenkontrastmittel	Iopamidol Amidotrizoesäure Iopromid	Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nach Literatur Abbau 88 % [a], biologisch weitestgehend abbaubar, Ablauf-KA deutlich unterhalb des PNEC-Wertes	Iopamidol Amidotrizoesäure -
Industriechemikalien	Nonylphenol Octylphenol Bisphenol A DEHP	Ausreichend untersucht [b],[c] (Abbau mind. 90 %) Keine Literaturdaten Ausreichend untersucht [b],[c] (Abbau mind. 90 %) Keine Literaturdaten	- Octylphenol - DEHP
Flammschutzmittel	TCPP TCEP TDCP TBP	Keine Literaturdaten Keine Literaturdaten Keine Literaturdaten Keine Literaturdaten	TCPP TCEP TDCP TBP
Personal Care Produkte	Triclosan HHCB AHTN	Keine Literaturdaten Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a] Nur stichprobenhafte Untersuchungen [a]	Triclosan HHCB AHTN

[a] Ternes et al. 2003 ;[b] Lee et al. 2003;[c] Yoshida et al. 2001

Die ergänzenden Versuche zum Verhalten der Stoffe gegenüber Ozon, können mit verschiedener Fragestellung erfolgen:

1. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Maß der Abbaubarkeit
2. Ermittlung der Reaktionsprodukte und der Abbauewege
3. Bestimmung von Ozonzehrungsrate bei Abwässern verschiedenen Ursprunges
4. Verhalten der Stoffe bei Ozonierung in realen Abwässern und in Reinwasser

## 11. Referenzen

- Alvares, A. B. C., Diaper, C., und Parsons, S. a. (2001) Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environ. Technol.* **32**, 409-427.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., und Marotta, R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification und recovery. *Catal. Today* **53**, 51-59.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., und Radovnikovic, A. (2003b) Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of clofibrac acid in water: a kinetic investigation. *J. Hazard. Mater. B.* **103**, 233-246.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., und Pollio, A. (2002) Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Wat. Res.* **36**, 2869-2877.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., und Niklas, P. (2003a) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* **50**, 1319-1330.
- Bailey, P. S. (1978) *Ozonation in Organic Chemistry. Vol. I. Olefinic Compounds*, Academic Press, New York.
- Bailey, P. S. (1982) *Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 2. Nonolefinic Compounds*, Academic Press, New York.
- Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., und Ross, A. B. (1985) Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041-1100.
- Böhme, A. (1999) Ozone technology of German industrial enterprises. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 163-176.
- Breithaupt, T., Reemtsma, T., Jekel, M., Storm, T., und Wiesmann, U. (2003) Combined biological treatment/ozonation of wastewaters for the mineralisation of non-biodegradable naphthalene-1,5-disulfonic acid. *Acta Biotechnol.* **23**, 321-333.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., und Ross, A. B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>•</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-886.
- Cerkovnik, J. und Plesnicar, B. (1993) Characterization and reactivity of hydrogen trioxide (HOOH): A reactive intermediate formed in the low-temperature ozonation of 3-ethylanthrahydroquinone. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12169-12170.
- Criegee, R. (1975) Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.* **87**, 765-771.
- d'Alessandro, N., Bianchi, G., Fang, X., Jin, F., Schuchmann, H.-P., und von Sonntag, C. (2000) Reaction of superoxide with phenoxy-type radicals. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1862-1867.

- Dowideit, P., Mertens, R., und von Sonntag, C. (1996) The non-hydrolytic decay of formyl chloride into CO and HCl in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11288-11292.
- Dowideit, P. und von Sonntag, C. (1998) The reaction of ozone with ethene and its methyl- and chlorine-substituted derivatives in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1112-1119.
- Elovitz, M. S. und von Gunten, U. (1999) Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The  $R_{ct}$  concept. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 239-260.
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Ries, T., Hannich, C.B. und Peulen, C., *Untersuchungen zum Eintrag und zur Eliminierung von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben*, C. Friedrich, H., Mertsch, V., und Grüter, U. M. (Eds) (2004) Rastatt, Greiserdruck.
- Fehn, J. und Held, K. (1995) Oxidation biologisch schwer abbaubarer Stoffe mit Ozon. *Wasser-Abwasser GWF* **136**, 302-310.
- Flyunt, R., Leitzke, A., Mark, G., Mvula, E., Reisz, E., Schick, R., und von Sonntag, C. (2003a) Detection of the formation of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{O}_2^{\cdot-}$  in ozone reactions in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7242-7253.
- Flyunt, R., Leitzke, A., und von Sonntag, C. (2003b) Characterisation and quantitative determination of (hydro)peroxides formed in the radiolysis of dioxygen-containing systems and upon ozonolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **67**, 469-473.
- Flyunt, R., Makogon, O., Schuchmann, M. N., Asmus, K.-D., und von Sonntag, C. (2001) The OH-radical-induced oxidation of methanesulfinic acid. The reactions of the methylsulfonyl radical in the absence and presence of dioxygen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 787-792.
- Flyunt, R., Theruvathu, J. A., Leitzke, A., und von Sonntag, C. (2002) The reaction of thymine and thymidine with ozone. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1572-1582.
- Forni, L., Bahnemann, D., und Hart, E. J. (1982) Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **86**, 255-259.
- Gogate, P. R. und Pandit, A. B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* **8**, 553-597.
- Gulyas, H. (2004) Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* **36**, 9-16.
- Hoigné, J. und Bader, H. (1983b) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non-dissociating organic compounds. *Wat. Res.* **17**, 173-183.

- Hoigné, J. und Bader, H. (1983a) Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. - II Dissociating organic compounds. *Wat. Res.* **17**, 185-194.
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., und Staehelin, J. (1985) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III. Inorganic compounds and radicals. *Wat. Res.* **19**, 993-1004.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G.-Y., und von Gunten, U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advance oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1016-1024.
- Ike, M., Asano, M., Belkada, F.D., Tsunoi, S., Tanaka, M. (2002) Degradation of biotransformation products of Nonylphenol ethoxylates by ozonisation and UV/TiO<sub>2</sub> treatment, *Water Science and Technology.* **46**, 11-12, 127-132
- Jacobsen, F., Holcman, J., und Sehested, K. (1996) Activation parameters of ferryl ion reactions in aqueous acid solutions. *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 17-24.
- Jacobsen, F., Holcman, J., und Sehested, K. (1997a) Activation parameters of ferryl ion reactions in aqueous acid solutions. *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 17-24.
- Jacobsen, F., Holcman, J., und Sehested, K. (1997b) Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water. *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 215-221.
- Jacobsen, F., Holcman, J., und Sehested, K. (1998) Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution. *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 207-214.
- Janex, M. L., Savoye, P., Xu, P., Rodrigues, J., und Lazarova, V. (2000) Ozone for urban wastewater disinfection: a new efficient alternative solution. In: *Proceedings of the Specialized Conference on Fundamental and Engeneering Concepts for Ozone Reactor Design, Toulouse, France* (International Ozone Association, Stamford, Conneticut, pp. 95-98.
- Janex, M. L., Xu, P., Savoye, P., Laine, J. M., und Lazarova, V. (1999) Ozonation as a wastewater disinfection process to meet reuse standards. In: *Proceedings of the 14th World Congress, Dearborn, Michigan, Vol. 1* (International Ozone Association, Stamford, Conneticut, pp. 81-91.
- Jans, U. und Hoigné, J. (1998) Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone: Sci. Eng.* **20**, 67-90.

- Jin, F., Leitch, J., und von Sonntag, C. (1993) The superoxide radical reacts with tyrosine-derived phenoxyl radicals by addition rather than by electron transfer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1583-1588.
- Koller, J., Hodoscek, M., und Plesnicar, B. (1990) Chemistry of hydrotrioxides. A comparative ab initio study of the equilibrium structures of monomeric and dimeric hydrotrioxides (CH<sub>3</sub>OOOH, H<sub>3</sub>SiOOOH) and hydroperoxides (CH<sub>3</sub>OOH, H<sub>3</sub>SiOOH). Relative bond strengths in and the gas phase acidities of hydrotrioxides and hydroperoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2124-2129.
- Kovac, F. und Plesnicar, B. (1979) The substituent effect on the thermal decomposition of acetal hydrotrioxides. Polar and radical decomposition paths. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2677-2681.
- Kruithof, J. C. und Masschelein, W. J. (1999) State-of-the-art of the application of ozonation in BENELUX drinking water treatment. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 139-152.
- Kulak, L. G., Kuramshin, Y. M., Zlotskii, S. S., und Rakhmankulov, D. L. (1988) Production, properties, and reactions of organic hydrotrioxides. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved.* **31**, 3-18.
- Langlais, B. (1999) State-of-the-art of ozonation in France. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 153-162.
- Lee, J., Park, H., Yoon, J. (2003) Ozonation Characteristics Of Bisphenol A in Water. *Environmental Technology*, **24**, 241-248
- Legrini, O., Oliveros, E., und Braun, A. M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671-698.
- Leitzke, A., Flyunt, R., Theruvathu, J. A., und von Sonntag, C. (2003) Ozonolysis of vinyl compounds, CH<sub>2</sub>=CH-X, in aqueous solution - the chemistries of the ensuing formyl compounds and hydroperoxides. *Org. Biomol. Chem.* **1**, 1012-1019.
- Leitzke, A., Reisz, E., Flyunt, R., und von Sonntag, C. (2001) The reaction of ozone with cinnamic acids - formation and decay of 2-hydroperoxy-2-hydroxy-acetic acid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 793-797.
- Leitzke, A. und von Sonntag, C. (2002) Ozonolysis of unsaturated acids in aqueous solution: acrylic, methacrylic, maleic, fumaric, muconic and acetylene dicarbonic acids. *unpublished results*
- Liu, Q., Schurter, L. M., Muller, C. E., Aloisio, S., Francisco, J. S., und Margerum, D. W. (2001) Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions. *Inorg. Chem.* **40**, 4436-4442.
- Lowndes, R. (1999) State of the art for ozone . U.K. experience. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 201-205.

- Lögager, T., Holcman, J., Sehested, K., und Pedersen, T. (1992) Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solution. *Inorg. Chem.* **31**, 3523-3529.
- Mark, G., Mvula, E., und von Sonntag, C. (2000), *unpublished results*.
- Matsumoto, N. und Watanabe, K. (1999) Foot prints and future steps of ozone applications in Japan. *Ozone: Sci. Eng.* **21**, 127-138.
- Muñoz, F., Mvula, E., Braslavsky, S. E., und von Sonntag, C. (2001) Singlet dioxygen formation in ozone reactions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1109-1116.
- Muñoz, F. und von Sonntag, C. (2000a) Determination of fast ozone reaction by competition kinetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 661-664.
- Muñoz, F. und von Sonntag, C. (2000b) The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 2029-2033.
- Mvula, E., Schuchmann, M. N., und von Sonntag, C. (2001) Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxy radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 264-268.
- Mvula, E. und von Sonntag, C. (2002) Ozonolysis of lignin models in aqueous solution: 1,2-dimethoxybenzene, 1,4-dimethoxybenzene and 1,3,5-trimethoxybenzene. To be published.
- Mvula, E. und von Sonntag, C. (2003) Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org. Biomolec. Chem.* **1**, 1749-1756.
- Nakagawa, S., Kenmochi, Y., Tutumi, K., Tanaka, T. (2002) A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes. *Journal of chemical Engineering of Japan* **35**, 9, 840-847
- Neta, P., Huie, R. E., und Ross, A. B. (1988) Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1027-1284.
- Overbeck, P. K. (1995) Ground water color and sulfide reduction with ozone. *Proc. -Annu. Conf., Am. Water Works Assoc.* 241-249.
- Öller, H.-J. (2002) Weitergehende Abwasserreinigungsverfahren (Filtration, Membranverfahren, Ozon) zur Einhaltung hoher wasserrechtlicher Anforderungen. In: *Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen. Optimale Konzepte und Vermeidung von Betriebsstörungen* (Demel, I. und Schmid, F., Eds.) Papiertechnische Akademie, pp. 3-1-3-11.
- Paraskeva, P. und Graham, N. J. D. (2002) Ozonation of municipal wastewater effluents. *Wat. Environ. Res.* **74**, 569-580.

- Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Koller, J., und Kovac, F. (1991) Chemistry of hydrotrioxides. Preparation, characterization, and reactivity of dimethylphenylsilyl hydrotrioxides. Hydrogen trioxide (HOOOH), a reactive intermediate in their thermal decomposition? *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4946-4953.
- Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Tekavec, T., und Koller, J. (1998) On the mechanism of the ozonation of isopropyl alcohol: an experimentally and density functional theoretical investigation.  $^{17}\text{O}$  NMR spectra of hydrogen trioxide (HOOOH) and the hydrotrioxide of isopropyl alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8005-8006.
- Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Tekavec, T., und Koller, J. (2000)  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopic characterisation and the mechanism of alkyl hydrotrioxides (ROOOH) and hydrogen trioxide (HOOOH) in the low-temperature ozonation of isopropyl alcohol and isopropyl methyl ether: water assisted decomposition. *Chem. Eur. J.* **6**, 809-819.
- Rao, J. V. und Prabaharan, M. (1998) Application of ozone to water and wastewater treatment - a review. *Indian J. Environ. Protect.* **18**, 331-338.
- Reisz, E., Leitzke, A., Irmscher, R., und von Sonntag, C. (2003b) Oxidation of  $\text{Mn}^{\text{II}}$  by ozone or by permanganate in the presence of oxalate leads to different  $\text{Mn}^{\text{III}}$ (oxalate) complexes. Rates of decarboxylation and stability constants. *Eur. J. Inorg. Chem.* in preparation
- Reisz, E., Leitzke, A., Irmscher, R., und von Sonntag, C. (2003c) Permanganate formation in the ozonation of manganese-containing waters. *Wat. Res.* in preparation
- Reisz, E., Schmidt, W., Schuchmann, H.-P., und von Sonntag, C. (2003a) Photolysis of ozone in aqueous solution in the presence of tertiary butanol. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1941-1948.
- Rice, R. G. (2002) Century 21 - pregnant with ozone. *Ozone: Sci. Eng.* **24**, 1-15.
- Ried, A. und Mielke, J. (2002) Ozonanwendungen im Bereich Prozess- und Abwasseraufbereitung. *Vom Wasser* **98**, 117-132.
- Roustan, M., Debellefontaine, H., Do-Quang, Z., und Duguet, J.-P. (1997) Development of a method for the determination of the ozone demand of a water. In: *Proceedings of the 13th World Congress, Tokyo, Japan Vol. 2* (International Ozone Association, Stamford, Connecticut, pp. 589-594.
- Schröder, H. Fr. (1996) Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/UV - conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Wat. Sci. Tech.* **33**, 331-338.
- Schröder, H. Fr. (1998) Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. *Wat. Sci. Tech.* **38**, 151-158.

- Schuchmann, M. N. und von Sonntag, C. (1989) Reactions of ozone with D-glucose in oxygenated aqueous solution - direct action and hydroxyl radical pathway. *J. Water Supply Res. Tech. - Aqua* **38**, 311-317.
- Shereshovets, V. V., Galieva, F. A., Sadykov, R. A., Komissarov, V. D., und Tolstikov, G. A. (1989) Homolytic decomposition of hydrotrioxides. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **10**, 2208-2211.
- Shishida, K., Echigo, S., Kosaka, K., Tabasaki, M., Matsuda, T., Takigami, T., Yamada, H., Shimizu, Y., und Matsui, S. (2000) Evaluation of advanced sewage treatment processes for reuse of wastewater using bioassays. *Environ. Technol.* **21**, 553-560.
- Solision, C., Del Borghi, A., und De Faveri, D. M. (1999) Odour emission control: a case of H<sub>2</sub>S removal by oxidation with ozone. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **13**, 59-64.
- Staelin, J. (1983) Ozonzerfall in Wasser. Kinetik der Initiierung durch OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie der Folgereaktionen der ·OH und ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> Radikale. *No Journal Found*
- Staelin, J. und Hoigné, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 676-681.
- Stry, F. E., Emge, D. E., und Murray, R. W. (1974) Hydrotrioxide. Formation and kinetic of decomposition. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5671-5672.
- Stry, F. E., Emge, D. E., und Murray, R. W. (1975) Ozonation of organic substrates. Hydrotrioxide formation and decomposition to give singlet oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1880-1884.
- Ternes, T. A., Stüber, J., Hermann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., und Teiser, B. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from Wastewater? *Wat. Res.* **37**, 1976-1982.
- von Gunten, U. (2003a) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* **37**, 1443-1467.
- von Gunten, U. (2003b) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation. *Wat. Res.* **37**, 1469-1487.
- von Gunten, U. und Hoigné, J. (1992) Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters. *J. Water SRT - Aqua* **41**, 209-304.
- von Gunten, U. und Hoigné, J. (1996) Ozonation of bromide-containing waters: Bromate formation through ozone and hydroxyl radicals. In: *Disinfection by-products in water treatment* (CRC Press, Boca Raton, pp. 187-206.
- von Gunten, U. und Oliveras, Y. (1997b) Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*

- von Gunten, U. und Oliveras, Y. (1997a) Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implications on water treatment. *Wat. Res.* **31**, 900-906.
- von Sonntag, C. (1987) *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London.
- von Sonntag, C., Mark, G., Mertens, R., Schuchmann, M. N., und Schuchmann, H.-P. (1993) UV-radiation and/or oxidants in water pollution control. *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua* **42**, 201-211.
- von Sonntag, C. und Schuchmann, H.-P. (1991) Aufklärung von Peroxyl-Radikalreaktionen in wässriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken. *Angew. Chem.* **103**, 1255-1279.
- von Sonntag, C. und Schuchmann, H.-P. (1997) Peroxyl radicals in aqueous solution. In: *Peroxyl Radicals* (Alfassi, Z. B., Ed.) Wiley, Chichester, pp. 173-234.
- Wardman, P. (1989) Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1637-1755.
- Yoshida T., Saitoh A., Kobelco, T. T. (2001) Decomposition of endocrine disrupters in sewage treated water by ozonation. *Technology Review* **24**
- Zwiener, C. und Frimmel, F. H. (2000) Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Wat. Res.* **34**, 1881-1885.