

# FOR 350 "Gefährdungspotenzial von Abwasser aus undichten Kanälen für Boden und Grundwasser"

## TP3:

Untersuchungen geochemischer Umsetzungen im Leckagebereich von Abwasserkanälen: Weitergehende DOC-Charakterisierung, sowie Studien zum Verhalten von Arzneimitteln in der Bodenpassage

F. H. Frimmel, G. Abbt-Braun, T. Brinkmann, P. Hörsch

Universität Karlsruhe, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut

Durch die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs, sowohl seiner gelösten (DOC: dissolved organic carbon) als auch seiner kolloidalen und partikulären Anteile (TOC: total organic carbon), können biologische und physikalisch-chemische Umsetzungen sowohl im Abwasserkanal als auch im Leckagebereich summarisch erfaßt werden. Über einen Zeitraum von mehr als 700 Tagen wurden Säulenversuche durchgeführt, um die Filtration von versickerndem Abwasser aus defekten Kanälen im ungesättigten Untergrund zu simulieren. Zur Untersuchung der strukturellen Veränderungen der gelösten organischen Materie (DOM) wurden die Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit on-line Detektion der UV-Absorption, des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und des gelösten Stickstoffs (DN) sowie die Analytik von Aminosäuren (AS) und Kohlenhydraten (KH) eingesetzt. Die DOC-Eliminierung in den Säulen betrug etwa 80% bezogen auf die DOC-Konzentration des Zulaufs. Die Chromatogramme mit DOC-Detektion zeigten drei Fraktionen: Kolloide und Polysaccharide (Fraktion 1), huminstoffartiges Material (Fraktion 2) und niedermolekulare Verbindungen (Fraktion 3). Die DOM der Fraktionen 1 und 3 wurde in einem viel größeren Ausmaß eliminiert (95%, 90%) als die DOM der Fraktion 2 (54%), was auf fortschreitende Humifizierung hindeutete. AS und KH gehörten zur bioverfügbaren Fraktion der DOM. Trotz beachtlicher Variationen bezüglich der Konzentrationen an AS- und KH-Kohlenstoff bezogen auf den DOC wurde ein relativ konstantes Muster bezüglich der relativen Konzentrationen gefunden. Glycin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure wurden als wichtigste AS nach Säurehydrolyse in den Säulenzuläufen nachgewiesen, Glucose als wichtigstes KH. Die in Bezug auf Arabinose und Xylose relativ hohen Konzentrationen an Rhamnose und Fucose zeigten den starken mikrobiellen Einfluss auf die Zusammensetzung der DOM.

Als typischer abwasserspezifischer organischer Inhaltsstoff wurde weiterhin der AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen) bestimmt. Eine weitere Aufschlüsselung in die AOCl-AOBr- und AOI Anteile wurde dabei vorgenommen. Erste Untersuchungen zur Bestimmung iodorganischer Röntgenkontrastmittel (z. B. Iomeprol, Iohexol und Ioxitalaminsäure) in Abwasser sowie nach Passage durch Bodensäulen werden vorgestellt.

Adresse:

76131 Karlsruhe, Tel.: 0721 – 6082580 oder 6084309, Fax: 0721 – 699154

[fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de](mailto:fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de); [gudrun.abbt-braun@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de](mailto:gudrun.abbt-braun@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de)

## Transformation halogenorganischer Substanzen bei der Bodenpassage von Abwasser

Thomas Brinkmann, Philip Hörsch, Alexander Rösch, Elly Karle, Gudrun Abbt-Braun und Fritz H. Frimmel

### Ziel

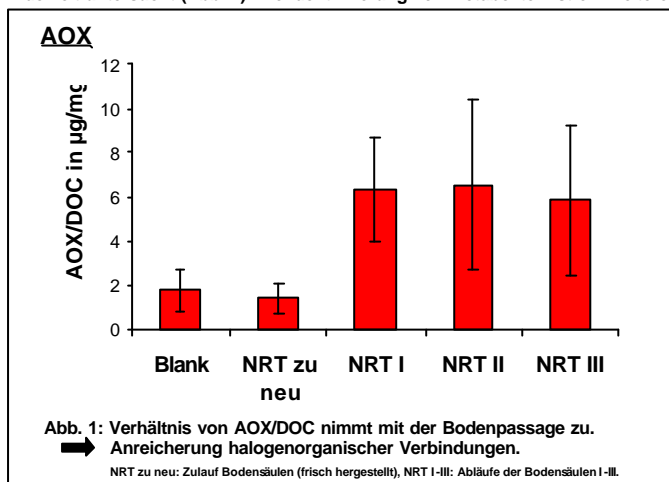
Untersuchungen zur Umsetzung organischer Materie und zum Verhalten halogenorganischer Substanzen wie iodierter Röntgenkontrastmittel bei der Bodenpassage von Abwasser.

### Ergebnisse und Ausblicke

- Der spezifische AOX (AOX/DOC-Verhältnis) steigt bei der Bodenpassage an (Abb.1). Die Aufschlüsselung des AOX in die Cl-, Br- und I-Anteile verbessert die Aussagekraft im Hinblick auf den Einfluss anthropogener Stoffe (Abb. 2). Gibt es dafür Markersubstanzen?

- Iodierte Röntgenkontrastmittel können als anthropogene Marker für Kanalleckagen verwendet werden. Ihr Anteil am AOX kann über die Aufschlüsselung des AOX erfolgen wie auch durch LC-UV-MS-Analytik (Abb. 3). Um geringe Konzentrationen im Grundwasser messen zu können, muss jedoch eine Anreicherung der Substanzen erfolgen.

- Inwieweit iodierter Röntgenkontrastmittel über einen biologischen Abbau bei der Bodenpassage eliminiert werden, wird in Abbaubersuchen in Biofilmsäulen derzeit untersucht (Abb. 4). Die Identifizierung von Metaboliten ist ein weiteres Ziel.



### Aufschlüsselung des AOX

#### Methodenentwicklung

Kombination der AOX-Pyrolyse mit der Ionenchromatographie für Cl, bzw. der ICP-MS für Br und I.

Probe	AOCl in µg/L Cl	AOBr in µg/L Br	AOI in µg/L I	AOX <sub>IC/ICPMS</sub> <sup>1)</sup> in µg/L Cl	AOX <sub>DIN</sub> in µg/L Cl
mit IC					
Lösung A	100	101	52	253	239
Lösung B	325	143	103	571	499
mit ICP-MS					
Lösung C	23	15	9	47	40
NRT-II*	32	6	42	80	78

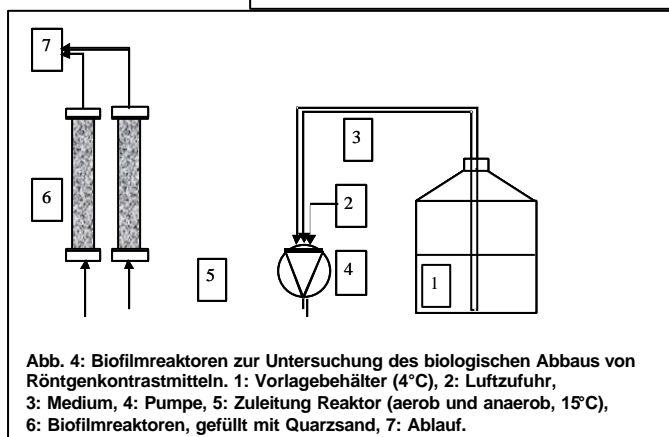
<sup>1)</sup>AOX = 1\*AOCl + 0.44\*AOBr + 0.28\*AOI, Lösung A, B, C aus Modellsubstanzen  
\*reale Abwasserprobe

Abb. 2: Vergleich der AOX-Konzentrationen, die nach den AOX<sub>DIN</sub>-Verfahren bestimmt und den kombinierten Verfahren berechnet wurden; die Bestimmungen erfolgten aus konzentrierten Lösungen.

### Markersubstanzen für Kanalleckagen: halogenierte Arzneimittel

Angaben in ng/L	Abwasser NRT zu (28.2.02)	Nach Passage durch Bodensäule NRT II	Nach Passage durch Bodensäule NRT III
<b>Iodierte Röntgenkontrastmittel</b>			
lopamidol	220	320	1200
lopromid	170	< BG	150
lomeprol	9500	880	8900
Amidotrizoesäure	270	140	190
lohexol	15000	1100	11000
lotalaminsäure	230	130	180
loxitalaminsäure	3300	490	3200
<b>Arzneimittelwirkstoffe</b>			
Diclofenac	1100	2000	270
Ibuprofen	1100	140	210
Clofibrinsäure	110	130	100

Abb. 3: Konzentrationen ausgewählter iodierter Röntgenkontrastmittel und Arzneimittelwirkstoffe im Abwasser vor (NRT zu) und nach Passage durch eine Bodensäule (Säule II: NRT II, Säule III: NRT III).



### Zukünftige Untersuchungen:

- Weitere Charakterisierung des Verhaltens iodierter Röntgenkontrastmittel bei der Bodenpassage:
  - Biologischer Abbau, Sorptionsprozesse
  - Identifizierung von Metaboliten
  - Anteil am AOX bzw. AOI
- Vergleich mit Vorkommen in realen Grundwassermessstellen unterhalb von Kanalleckagen (Standort Rastatt)
- Beurteilung der iodierten Röntgenkontrastmittel als Markersubstanz für Kanalleckagen
- Vergleich der Ergebnisse mit denen für chlorierte Arzneimittelwirkstoffe

## Weitergehende DOC-Charakterisierung bei der Bodenpassage von Abwasser – Rolle der Aminosäuren und Kohlenhydrate

Thomas Brinkmann, Gudrun Abbt-Braun, Elly Karle, Sebastian Hesse, Nicoleta Lungar, Fritz H. Frimmel

### Ziel

Weitergehende DOC-Charakterisierung und Bilanzierung von Transformationsprozessen bei der Bodenpassage von Abwasser. Kohlenhydrate und Aminosäuren als Markersubstanzen.

### Ergebnisse

- der biologische Abbau in den Säulen kann als Humifizierung der abwasserbürtigen organischen Materie angesehen werden (Abb. 2).
- unterschiedliches Verhalten beim Abbau organischer Stickstoffverbindungen: Ammonifikation tritt in allen Säulen auf, Nitrifikation jedoch nicht (Abb. 3).
- Im Ablauf der Säulen liegen die meisten Aminosäuren (AS) unterhalb der Nachweisgrenze vor (Abb. 4), deswegen sind sie als Marker für Kanalleckagen weniger gut geeignet. Auch die Zusammensetzung der AS nach Säulenpassage ändert sich kaum (Abb. 5), so dass keine einzelne AS als Marker geeignet ist.
- Zusammensetzung der Kohlenhydrate (KH) im Abwasser ist konstant (Abb. 6). Im Säulenablauf sind die KH-Konzentrationen jedoch unterhalb der Nachweisgrenze, so dass hier eine geeignete Anreicherungsmethode gefunden werden muss, um beurteilen zu können, ob KH als Marker dienen können.

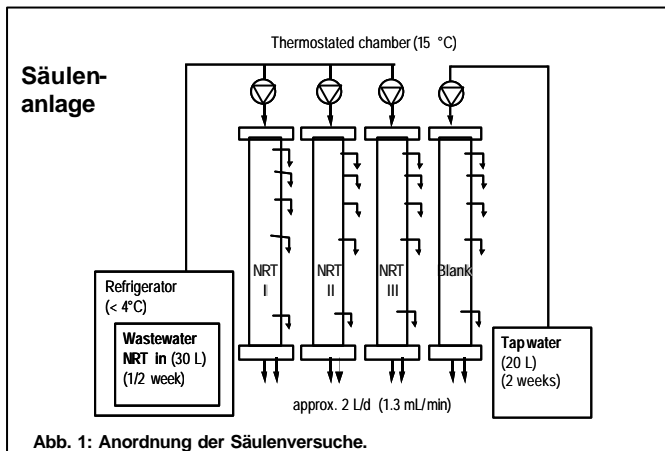


Abb. 1: Anordnung der Säulenversuche.

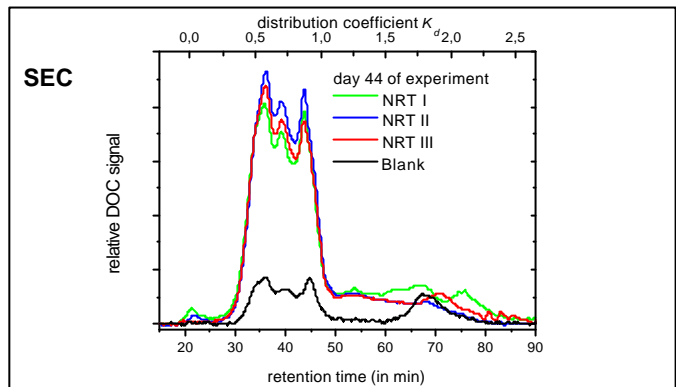


Abb. 2: Größenausschlusschromatogramme mit on-line DOC-Detektion der Säulenabläufe. Annäherung der DOC-Zusammensetzung der Säulenabläufe an die Zusammensetzung im Grundwasser → Indiz für Humifizierung.

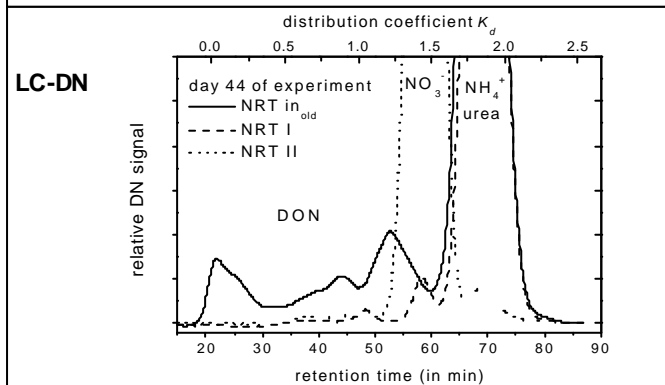


Abb. 3: Größenausschlusschromatogramme mit on-line DN-Detektion der Abwasserproben am Tag 44 des Versuchs (DON = gelöster organischer Stickstoff).

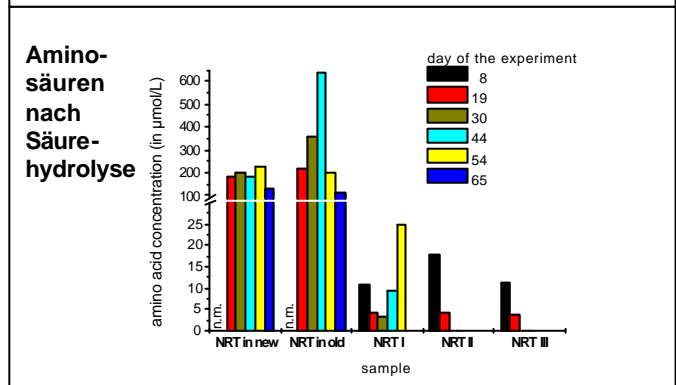


Abb. 4: Gesamtkonzentrationen an Aminosäuren nach Säurehydrolyse (n. m. = nicht bestimmt).

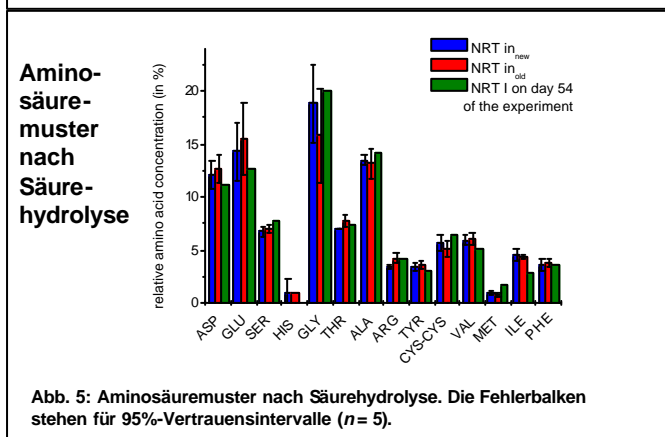


Abb. 5: Aminosäuremuster nach Säurehydrolyse. Die Fehlerbalken stehen für 95%-Vertrauensintervalle ( $n = 5$ ).

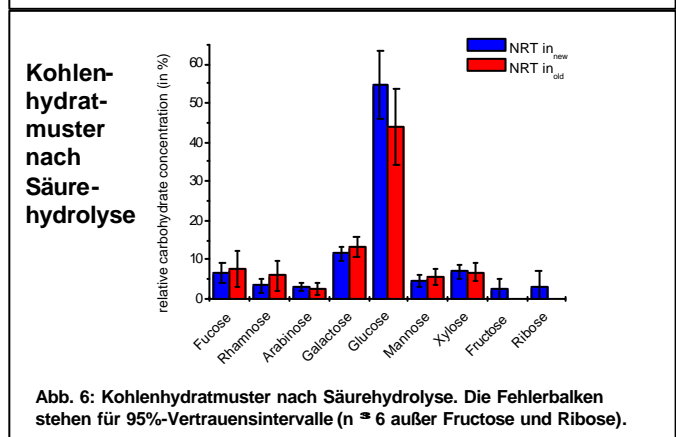


Abb. 6: Kohlenhydratmuster nach Säurehydrolyse. Die Fehlerbalken stehen für 95%-Vertrauensintervalle ( $n \approx 6$  außer Fructose und Ribose).