

Innovative Sanierungsstrategien: ein Beitrag zur Reinigung von TNT-kontaminierten Gewässern

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von

Nina Perret

aus

Horn-Bad Meinberg

Paderborn 2007

Eingereicht am: 20.12.2007

Mündliche Prüfung am: 17.01.2008

Referent: Prof. Dr. Gregor Fels

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2004 bis Dezember 2007 im Fach Organische und Technische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gregor Fels und Herrn Prof. Hans-Joachim Warnecke angefertigt.

Danksagung

Herrn Professor Gregor Fels und Herrn Professor Hans-Joachim Warnecke danke ich für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitsgruppen und für die Möglichkeit, mich mit dem sehr interessanten und interdisziplinären Thema zu befassen sowie für die großen Freiräume, die mir für meine Ideen zur Verfügung standen. Insbesondere bedanke ich mich auch für die Geduld und ständige Diskussionsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders habe ich mich auch bei Herrn Dr. Andreas Hoischen und Herrn Dr. Mike Bobert zu bedanken. Beide konnten mit ihrer großen Erfahrung und ihrem Sachverstand oft wesentliche Hinweise liefern.

Der Weidmüller Stiftung und der Universität Paderborn danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Herrn Professor Dr. Helmut König und Herrn Dr. Harald Claus danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen der mikrobiologischen Arbeiten.

Herrn Dr. Dieter Hennecke danke ich für die Verbrennungsexperimente im Rahmen der mikrobiologischen Arbeiten.

Ferner möchte ich mich auch bei Ludger Schmidt, Nadine Buitkamp und Martin Droll bedanken. Auf ihre freundschaftliche Zusammenarbeit konnte ich mich zu

jeder Zeit verlassen und an unsere Gespräche, auch abseits chemischer Themen, werde ich mich immer gerne erinnern.

Allen nicht namentlich aufgeführten ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der beiden Arbeitsgruppen Organische und Technische Chemie danke ich für das sehr angenehme Umfeld, in dem ich mich sehr wohl gefühlt habe.

Zuletzt - und das hat sicher nichts mit der Wertigkeit des Dankes zu tun - bedanke ich mich bei meiner Familie. Es war sehr wichtig für mich zu wissen, dass ich immer willkommen bin.

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde ein kombiniertes mikrobiologisch-chemisches Sanierungsverfahren für die Schadstoffklasse der Nitro- und Aminonitroaromaten eingehend auf seine Machbarkeit hin untersucht. Bei dem Verfahren erfolgt zuerst eine mikrobiologische Reduktion von Trinitrotoluol (TNT) durch den Bakterienstamm *Raoultella terrigena* strain HB. Dieser Bakterienstamm kann TNT in kurzer Zeit vollständig transformieren. Als überwiegende Transformationsprodukte des mikrobiologischen Abbaus wurden die intrazellulär verbleibenden Azoxy-Derivate des TNT sowie im Zellkulturüberstand geringere Anteile an Aminonitroaromaten identifiziert und quantifiziert. Während die Azoxy-Derivate mit den Zellen entfernt werden können, wurde für eine vollständige Beseitigung der Aminonitroaromaten ein photokatalytisches Verfahren gewählt, wobei der Fokus auf tageslichtaktiven Photokatalysatoren gelegt wurde. Hierfür wurden zwei kommerziell erhältliche kohlenstoff-modifizierte TiO₂-Präparate sowie ein noch in der Entwicklung befindliches schwefelmodifiziertes TiO₂-Präparat verwendet. Die Aktivierung des Halbleiters durch den in den sichtbaren Spektralbereich erweiterten Wellenlängenbereich bringt vor allem für die in Frage kommenden, im Gegensatz zum TNT leichter abbaubaren, Aminonitroaromaten eine Verbesserung. Die Effektivität des Verfahrens ist jedoch noch nicht groß genug, um die Mineralisierung dieser Verbindungen in vertretbarer Zeit mit einem vertretbaren Energieeintrag zu erreichen.

Abstract

The thesis deals with a redevelopment process for aminonitroaromatic pollutants of ground and surface water by a combined microbiological and chemical procedure. The first step involves a reduction of trinitrotoluene (TNT) by the bacterium HB *Raoultella terrigena*. This bacteria strain completely transforms TNT on a time scale of hours into biological metabolites. The major products of this process are the intracellularly remaining azoxy derivatives of TNT and small amounts of aminonitro aromatic products found in the cell culture supernatant. These compounds were identified and quantified by analytical and radiochemical techniques. While the azoxy derivatives can be disposed together with the cells, a photocatalytic degradation method was selected to completely decompose the aminonitroaromatic substances in the solution. For this reaction we focused on daylight-activated photocatalysts on the basis of titaniumdioxide. To this end, two commercially available carbonmodified TiO₂ formulations were used as well as a sulfurmodified TiO₂ formulation which still is under development. Of particular interest in this respect is the activation of the semiconductor by visible light, as the aminonitroaromatic metabolites are considerably easier to degrade than TNT itself. It could be shown, however, that the efficiency of the catalysts is not yet good enough, so that a mineralization of the metabolites can be achieved in a sufficiently short time with a reasonable input of energy.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Umweltgefährdung durch Militär- und Rüstungsaltslasten	5
2.2	Sanierung von Rüstungsaltslasten	7
2.3	Entsorgung von TNT	8
2.4	Beseitigung von TNT-Kontaminationen	9
2.4.1	Sanierung von TNT-kontaminierten Böden	9
2.4.2	Sanierung von TNT-kontaminierten Gewässern	11
3	Theoretische Grundlagen	15
3.1	Mikrobiologische Transformation von nitroaromatischen Substanzen	15
3.2	Photokatalytischer Abbau von nitroaromatischen Substanzen	18
3.2.1	Prinzipien der Halbleiterphotokatalyse	18
3.2.2	Titandioxid als Photokatalysator	20
3.2.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften	20
3.2.2.2	Elementarprozesse innerhalb der Partikel	21
3.2.2.3	Kinetische Beschreibung photokatalytischer Reaktionen	23
3.2.2.4	Modifizierte Photokatalysatoren	25
3.2.2.5	Photokatalytischer Abbau von TNT	28
4	Analytische Methoden	31
4.1	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	31
4.2	Bestimmung von organischem Kohlenstoff (DOC)	33
4.3	Szintillationsspektroskopie	34

5	Ergebnisse	37
5.1	Mikrobiologischer Abbau von TNT	37
5.1.1	Durchführung der mikrobiologischen Abbaureaktionen	38
5.1.2	Radioaktivitätsbilanz eines mikrobiologischen Abbaus	40
5.1.3	Diskussion der Ergebnisse	44
5.2	Photokatalytische Abbaureaktionen	47
5.2.1	Katalysatormaterialien	48
5.2.2	Modellsubstanzen	49
5.2.3	Durchführung der Abbaureaktionen	50
5.2.4	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	52
5.2.5	Optimierung der Katalysatorkonzentration	55
5.2.6	Optimierung des pH-Wertes	56
5.2.7	Einfluss der TNT-Substratkonzentration	58
5.2.8	Abbau von TNT mittels UV-Strahlung – Vergleich der Katalysatoren	60
5.2.9	Abbau weiterer Nitroaromaten mittels UV-Strahlung	64
5.2.10	Abbau von TNT im sichtbaren Spektralbereich – Vergleich der Katalysatoren	68
5.2.11	Abbau weiterer Nitroaromaten im sichtbaren Spektralbereich	69
5.3	Kombiniert mikrobiologisch-chemischer Abbau	72
5.4	Zusammenfassung & Diskussion der photokatalytischen Abbaureaktionen	77
6	Zusammenfassung und Ausblick	81
A	Anhang	85
A.1	Instrumentelle Analytik	85
A.2	Grundchemikalien	85
A.3	Mikrobiologische Abbaureaktionen	86
A.4	Photokatalytische Abbaureaktionen	86
A.5	Ausreißertest nach Grubbs	87
A.6	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	88
A.7	Bestimmung der Wiederfindungsrate	89

Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	91
Tabellenverzeichnis	93
Abbildungsverzeichnis	95
Literaturverzeichnis	99

1. Kapitel

Motivation und Aufgabenstellung

Aromatische Nitro- und Aminonitroverbindungen nehmen eine Schlüsselposition in der organischen Chemie ein, da über sie als Zwischen- und Endprodukt eine Vielfalt von Substanzen synthetisiert werden können. Beispiele hierfür sind: Farbstoffe (Alizarinorange R), Pflanzenschutzmittel (Vinclozolin), Pharmaka (Paracetamol), Kunststoffe (Isocyanate und Polyurethanschäume) und Sprengstoffe (Trinitrotoluol) [1-4]. Neue Untersuchungen zeigen, dass eine Reihe dieser Substanzen in der Bevölkerung im Harn oder gebunden als Hämoglobinaddukte nachgewiesen wurden [4-6]. Dieses ist in Anbetracht des toxikologischen und mutagenen Potentials vieler aromatischer Nitro- und Aminonitroverbindungen von steigender umweltmedizinischer Relevanz. Zusätzlich stellen diese Stoffe ein ökologisches und ökonomisches Altlastenproblem dar [7-9]. Unter den Altlasten bzw. den Altlastverdachtsstandorten stellt der Bereich der Rüstungsaltlasten zwar nur eine kleine Gruppe dar, dennoch spielen die sprengstofftypischen Verbindungen (STV), wie beispielsweise das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und seine Transformationsprodukte, aus toxikologischer Sicht eine erhebliche Rolle [2].

Die nationalen und internationalen Erkenntnisse bei der Sanierung von Rüstungsaltlasten haben gezeigt, dass die aktuell verwendeten Sanierungsverfahren zum großen Teil an ökonomische oder technische Grenzen stoßen. So wird bei der Reinigung von TNT-verseuchten Böden und Gewässern nach wie vor nach anderen Dekontaminationsverfahren für die aquatischen Pfade gesucht, wobei nach heutigem Stand der Technik ein kombiniertes Verfahren aus Mikrobiologie und Chemie Erfolg versprechend erscheint [10-12]. Grundgedanke der biologisch-

chemischen Sanierung (siehe Abbildung 1.1) von kontaminierten Abwässern ist die biologische Umsetzung chemisch schwer abbaubarer Nitroaromaten, wie beispielsweise TNT, zu leichter oxidierbaren Transformationsprodukten. Diese werden dann mit geringem Energieaufwand und unter Verwendung eines Katalysators chemisch mineralisiert.

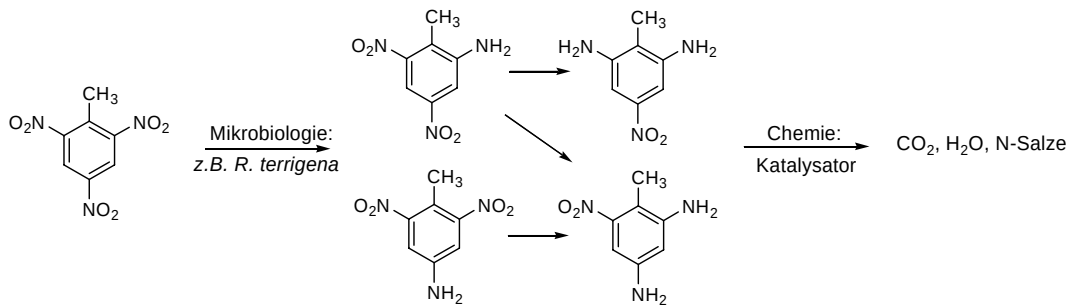


Abbildung 1.1: Mikrobiologisch-chemisches Verfahren zur Sanierung von TNT-kontaminierten Gewässern

Ausgehend von diesem Sachverhalt sollen im Hinblick auf eine Sanierung von aquatischen TNT-Kontaminationen die folgenden beiden Möglichkeiten genauer untersucht werden:

- die mikrobiologische Transformation und
- der photokatalytische Abbau

von Nitro- und Aminonitroverbindungen.

Das aus Bodenproben der ehemaligen TNT-Produktionsstätte Hallschlag (Rheinland-Pfalz) isolierte Bakterium *Raoultella terrigena* strain HB (*R. terrigena*) erwies sich in einer Serie von Versuchen mit unterschiedlichen Abbaubedingungen als äußerst geeignet für die Transformation von TNT [13]. In Zusammenarbeit mit Mikrobiologen der Universität Mainz soll der mikrobiologische Stoffwechselweg dieses Abbaus mit Radiotracer-Methoden (^{14}C -ringmarkiertes TNT) verfolgt und vollständig bilanziert werden, um so die Wirkungsweise des Bakteriums verstehen und ggf. eine weitere Optimierung des mikrobiologischen Abbaus vornehmen zu können.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf dem photokatalytischen Abbau von TNT und seinen Transformationsprodukten. Nach dem mikrobiologischen Abbau von TNT mit *R. terrigena* sind im Abwasser noch Anteile an reduzierten TNT-Transformationsprodukten zu finden, die leichter oxidierbar sind. Im photokatalytischen Teilschritt sollen diese TNT-Transformationsprodukte mithilfe von speziellen Katalysatoren (Photohalbleitern) vollständig zu den ungefährlichen Substanzen Kohlendioxid und Wasser sowie anorganischen Stickstoffverbindungen mineralisiert werden. Dabei sollen zunächst verschiedene Katalysatoren verglichen und die effektivsten am Beispiel des TNT optimiert und auf die zuvor reduzierten TNT-Transformationsprodukte angewendet werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Strategie für die Dekontamination von mit Nitro- und Aminonitroverbindungen kontaminierten aquatischen Pfaden geringen bis mittleren Belastungsgrades, deren Sanierung aus ökonomischen Gründen bisher nicht möglich war.

2. Kapitel

Stand der Technik

2.1 Umweltgefährdung durch Militär- und Rüstungsaltslasten

Der Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) wurde erstmals 1863 von Wilbrand hergestellt. Die großtechnische Produktion begann 1891 [2, 3]. Die Vorteile dieser chemischen Verbindung liegen in der guten Sprengkraft und Brisanz, der Gießbarkeit im günstigen Temperaturbereich von ca. 80 °C und der hohen Handhabungssicherheit. Deshalb ist TNT der am häufigsten verwendete Explosivstoff aus der Gruppe der Nitroverbindungen. Allein in den Jahren 1939 bis 1945 belief sich die Gesamtproduktion des TNT auf über 800.000 Tonnen [2]. Während des Zweiten Weltkriegs wurde TNT nach der sogenannten „Deutschen Methode“ hergestellt, einem dreistufigen Nitrierprozess aus Toluol [14]. Bei Produktion, Havarien und Zerstörung von Anlagen durch die Alliierten gelangten TNT und dessen Zwischen- und Nebenprodukte weitflächig in Böden und ins Grundwasser. In kontaminierten Bereichen, die sich schätzungsweise zu einer Fläche von über 10.000 km² aufsummieren, liegt TNT je nach Eintragungsart als feiner Staub oder in kristallisierten Brocken vor [8, 9].

Nach wie vor gibt es für diese Art von Altlasten, Altlastenverdachtsstandorten und Altlastenverdachtsflächen keine gesetzlich verankerte Definition [15]. Eine umfangreiche inhaltliche Erklärung der Bundesregierung vom 26.04.1990 besagt [16]:

„Altlasten, bei denen Gefährdungen von Boden-, Wasser- und Luftverunreinigungen durch Chemikalien aus chemischen Kampfmitteln ausgehen“, werden als Rüstungsaltlasten bezeichnet.

In einem Sondergutachten „Altlasten II“ hat der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen in Anlehnung an den Bereich der „zivilen Altlasten“ [15] den Oberbegriff „militärische Altlasten“ vorgeschlagen, der die zwei Kategorien „Altstandorte der Militärproduktion“ und „Altstandorte des Militärbetriebs“ umfasst [17]. Danach handelt es sich bei den militärischen Altlasten um

„...Altstandorte der Militärproduktion und des Militärbetriebes, sofern von ihnen Gefährdungen für die Umwelt, insbesondere für die menschliche Gesundheit, ausgehen oder zu erwarten sind“.

Für den Teilbereich der Kampfstoffe und Kampfmittel wird zusätzlich die Bezeichnung „militärchemische Altlast“ vorgeschlagen. Ist mit hinreichender Wahrscheinlichkeit, jedoch ohne den Nachweis des Gefährdungspotenzials eine Kontamination oder Gefährdung anzunehmen, wird der Begriff „(Rüstungs)-Altlastverdachtsfläche“ verwendet.

Erst seit Mitte der 80er-Jahre ist die Problematik der Rüstungsaltlasten bekannt [2]. Aufgrund der an die Europäische Umweltagentur gemeldeten Daten der Länder wird die Zahl der Rüstungsaltlast(verdachts)standorte derzeit auf rund 3.800 geschätzt [18]. Die Sprengstoffwerke lagen, verursacht durch den großen Wasserbedarf während des Herstellungsprozesses, meistens in wasserreichen Arealen, die heute zu unserer Trinkwasserversorgung benutzt werden. Boden, Untergrund und Grundwasser dieser Standorte sind vor allem durch TNT und einige seiner Vor-, Zwischen- und Abbauprodukte teilweise stark kontaminiert und verursachen dort humantoxikologische und ökotoxikologische Gefährdungen [19-23]. So konnte beispielsweise in vielen Untersuchungen gezeigt werden, dass TNT und viele seiner Vor-, Zwischen- und Abbauprodukte sowohl auf Fische, Ratten und Mäuse aber auch auf aquatische Pflanzen giftig wirken [24-27].

Klausmeier et al. [28] stellten fest, dass TNT in Konzentrationen von 50-100 mg/L das Wachstum von Mikroorganismen wie Hefen, Pilzen, Actinomyceten und grampositiven Bakterien stoppt oder zumindest verringert [27]. In Abhängigkeit von der Pflanzenart und der Bodenzusammensetzung kann das im Boden und Bodenwasser vorhandene TNT von Pflanzen, wie beispielsweise der Sojabohne, Buschbohne, Erdbeere, Möhre, Luzerne usw., akkumuliert und metabolisiert werden [2, 27, 29, 30].

Viele der nitroaromatischen Substanzen, die auf Rüstungsaltslasten vorkommen, sind auch für den Menschen akut giftig. Bereits wenige Tage nach dermalen und inhalativer Aufnahme klagten exponierte Personen über allgemeine Schwäche, Erbrechen, Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit, Schlaflosigkeit, Gliederschmerzen und Diarrhö. Vielfach konnten eine braune bis rote Verfärbung der Haare und gelbliche Verfärbungen der Haut und Nägel beobachtet werden [27, 31]. Studien in der Umgebung einer Rüstungsaltslast in Hessen zeigten eine Häufung von Leukämiefällen gegenüber vergleichbaren Bezirken ohne TNT-Kontaminationen [2, 32]. Aufgrund dieser Tatsachen ist die Sanierung von Rüstungsaltslasten zu einer bedeutenden Umweltangelegenheit geworden [33-36].

2.2 Sanierung von Rüstungsaltslasten

Grundsätzlich muss nach Erkennen einer Rüstungsaltslast mit Gefährdungspotenzial zwischen den zu ergreifenden Sicherungsmaßnahmen und den Sanierungsmaßnahmen differenziert werden. Bei den Sicherungsmaßnahmen werden lediglich die Kontaminationspfade unterbrochen, wohingegen das Ziel einer Sanierungsmaßnahme die endgültige Beseitigung der Kontaminationsquelle und des kontaminierten Bereichs ist [2]. Die wesentlichen Parameter, die bei der Auswahl eines Sanierungsverfahrens berücksichtigt werden müssen, sind [2]:

- die stoffabhängigen Faktoren,
z. B. die chemischen und physikalischen Eigenschaften des
Kontaminanten (Löslichkeit, Mobilität etc.)

- die standortabhängigen Faktoren,
z. B. die Art und die Konzentration des Kontaminanten und die Bodenart
(Sorptionsverhalten etc.)
- die nutzungsabhängigen Faktoren,
z. B. Expositionsdauer und bisherige Nutzung des Standorts

Ferner richtet sich die Auswahl des Sanierungsverfahrens nach dem Realisierungszeitraum und der Nutzung des Standorts nach erfolgreicher Sanierung. In der Regel kann jedoch kein Verfahren allein eine Rüstungsaltpaste sanieren. Für eine vollständige Sanierung ist zumeist eine Behandlungsfolge notwendig, die aus einer Kombination verschiedener Verfahren besteht. Dabei sind auch die jeweiligen Kosten eines Sanierungsverfahrens ein wichtiges Auswahlkriterium [2]. Das erste Ziel einer Sanierung sollte immer die Stoffumwandlung sein. Diese ist notwendig, um den Stoffen ihren militärchemischen Charakter zu nehmen. Ist eine Stoffumwandlung in ungefährliche Substanzen nicht direkt möglich, müssen zunächst andere Verfahren, wie zum Beispiel die Immobilisierung, angewandt werden [2].

Die umfangreichsten Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten auf dem Gebiet der Sanierung von Rüstungsaltpasten erfolgten in den USA. Aber auch andere Länder arbeiten an der Entwicklung innovativer Sanierungstechnologien. Beispielhaft seien hier Russland, Australien, die Niederlande und Deutschland genannt [15].

2.3 Entsorgung von TNT

Bis vor einigen Jahren wurde das kontrollierte „Verbrennen“ oder „Sprengen“ zur Entsorgung von Explosivstoffgemischen und/oder Explosivstoffen (z.B. TNT) angewendet. [2, 27, 36, 37]. Dabei wurden jedoch je nach Explosivstoff problematische Substanzen wie CO, NO_x, Kohlenwasserstoffe und Metalloxide in großen Mengen freigesetzt, was aus heutiger Sicht und nach Anforderung des Bundesimmissionsschutzgesetzes nicht mehr zulässig wäre [38]. Das Verdünnen

der Explosivstoffe und anschließendes Verbrennen in einer Abfallbeseitigungsanlage, die Wiederaufbereitung und die Kompostierung bestimmter Explosivstoffe werden derzeit untersucht [2].

2.4 Beseitigung von TNT-Kontaminationen

Die Sanierung von kontaminierten Gewässern und Böden, die mengenmäßig den größten Anteil ausmachen, gestaltet sich schwierig. Hier müssen die Art und Konzentration der Kontamination, die Möglichkeit ihrer Ausdehnung in der Umwelt, die Aufnahme durch die Bevölkerung, durch Tiere und Pflanzen sowie die vorhandene und beabsichtigte Nutzung des kontaminierten Bereiches bewertet werden.

So sind nach § 4 BBodSchG [39]:

„...Boden und Altlasten sowie durch schädliche Bodenveränderungen oder Altlasten verursachte Verunreinigungen von Gewässern so zu sanieren, daß dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit entstehen“.

2.4.1 Sanierung von TNT-kontaminierten Böden

Die verschiedenen Verfahren zur Sanierung von TNT-kontaminierten Böden lassen sich wie folgt einteilen [2]:

- chemisch-physikalische Trennverfahren,
- biologische Verfahren und
- thermische Verfahren.

Bei den chemisch-physikalischen Sanierungsverfahren - wie beispielsweise dem Waschverfahren, der Extraktion, der thermischen Desorption oder der chemischen Umwandlung - werden die Schadstoffe aus der Bodenmatrix durch Separierung entfernt, umgewandelt oder zerstört und von der Matrixoberfläche abtransportiert.

Für eine Reinigung großer kontaminierter Areale sind diese Verfahren jedoch nicht geeignet, da der Boden zur Behandlung ausgekoffert werden muss [2].

Biologische Bodensanierungsverfahren mittels unterschiedlicher Mikroorganismen sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden [40-44]. So wird beispielsweise seit den 70er-Jahren aktiv an einem Kompostierungsverfahren zur Reinigung von TNT-kontaminierten Böden gearbeitet [44]. In neueren Untersuchungen wurden die aeroben und anaeroben Bodenbehandlungsverfahren eingehend diskutiert. Bradley et al. [45] zeigten den Abbau von TNT mithilfe von autochthonen Mikroorganismengemeinschaften und Scheibner et al. [46-48] beobachteten eine Reduzierung des TNT unter Verwendung von Pilzstämmen verschiedener taxonomischer Gruppen, wie beispielsweise den Zygomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten und Deuteromyceten.

Ein wesentlicher Vorteil der mikrobiologischen Bodenbehandlung besteht darin, dass sie sowohl *insitu* als auch *onsite* möglich ist [27]. Ferner ist sie in der Regel umweltfreundlicher als andere Methoden, da die Bodeneigenschaften erhalten bleiben. Mikrobiologische Verfahren sind jedoch nicht generell einsetzbar. So bedarf die Sensibilität der biologischen Systeme der optimalen Einstellung der physiologischen Parameter (z.B. pH-Wert oder Temperatur) [27]. Des Weiteren werden hochtoxische Stoffe nicht oder nur sehr langsam abgebaut und die Kontaminanten müssen biologisch verfügbar sein [2, 27].

Thermische Bodenbehandlungsverfahren, zu denen Entgasungs-, Vergasungs- und Verbrennungsverfahren zählen, müssen möglichst bodenschonend eingesetzt werden, da mit steigender Temperatur auch das Bodenleben und die Bodenstruktur zerstört werden [49]. So wird bei der thermischen Desorption durch Heißluftstrippen der Boden im Drehrohrofen bei ca. 350 °C im Gegenstrom zu einem Heißluftstrom geführt. Der Abgasstrom mit den organischen Kontaminanten wird anschließend in einer Nachbrennkammer vollständig verbrannt [50]. Da thermische Verfahren teuer und nur *exsitu* möglich sind, werden sie in der Regel nur bei besonders problematischen Kontaminationen oder hochkontaminierten Böden verwendet, die mit anderen Verfahren nicht gereinigt werden können [27].

Die Möglichkeiten der Phytoremediation zur Sanierung von TNT-kontaminierten Böden werden derzeit noch erforscht [51, 52]. Eines der Hauptprobleme bei dieser Art der Bodensanierung ist jedoch, dass das aufgenommene TNT und dessen Transformationsprodukte sich vorwiegend in den Wurzeln der Pflanzen anreichern und es daher nicht ausreicht, nur den oberen Pflanzenteil abzuernten.

2.4.2 Sanierung von TNT-kontaminierten Gewässern

Aufgrund der großen Schwierigkeiten bei der Bodensanierung, die sich auch durch die stark unterschiedlichen TNT-Belastungen der zumeist riesigen Bodenareale ergeben, ist das Auffangen und Aufreinigen der belasteten Gewässer eine häufig praktizierte Alternative. Die Sanierungsverfahren der Wasseraufbereitung lassen sich einteilen in:

- physikalisch-chemische Trennverfahren,
- biologische Verfahren,
- rein chemische Verfahren und
- chemisch-biologische Verfahren.

Zurzeit erfolgt die Reinigung der mit Nitroaromaten kontaminierten Gewässer hauptsächlich durch chemisch-physikalische Adsorption an Aktivkohlefiltern [53-56]. Dieses ökonomische Verfahren ist für die Adsorption von mehrfach nitrierten Toluolen sehr gut geeignet. Allerdings können Nitroaromaten durch abiotische und mikrobielle Prozesse in den Aktivkohlefiltern zu aromatischen Aminen transformiert werden, die dann aufgrund ihrer großen Polarität und Mobilität oft nur unvollständig adsorbiert werden und damit die Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte erschweren [57, 58]. Ferner ist zu beachten, dass bei dieser Form der Sanierung lediglich eine Problemverlagerung stattfindet, da die kontaminierte Aktivkohle später entsorgt oder regeneriert werden muss. So wurde beispielsweise die ehemalige Sprengstofffabrik „Espagit“ (Hallschlag, Rheinland-Pfalz) nur in der Kernzone durch Erdabdeckung abgesichert. Das anfallende Sickerwasser muss noch immer durch unterirdische Drainagen aufgefangen und mithilfe von

Aktivkohlefiltern gereinigt werden [23]. Derzeit werden neue Adsorptionstechniken mit alternativen Adsorbentien, wie beispielsweise polymeren Adsorberharzen diskutiert [59].

Eine mikrobiologische Sanierung von kontaminierten Gewässern ist, wie auch schon bei den kontaminierten Böden beschrieben, prinzipiell möglich. Allerdings sind die mikrobiologischen Transformationsraten bisher für Nitroaromaten gering und eine mikrobiologische Mineralisierung wird nur in seltenen Fällen erreicht. Chemische Oxidationsverfahren, die sogenannten **Advanced Oxidation Processes** (AOP), ermöglichen als einzige erprobte Methode eine vollständige Mineralisierung der nitroaromatischen Substanzen. Bei diesen Verfahren werden hochreaktive Radikale ($\bullet\text{OH}$) als Zwischenprodukte gebildet, die als aggressive Oxidationsmittel Nitroaromaten bis zu Wasser, Kohlendioxid und Mineralsalzen oxidieren können:



Zu den AOP zählen Reaktionen mit Wasserstoffperoxid (ohne und mit UV-Strahlung), die Fenton's-Reaktion, die durch Wasserstoffperoxid und Eisenionen aktiviert wird, die Ozonisierung, wobei die Radikalbildung zusätzlich durch UV-Licht oder Wasserstoffperoxid gefördert wird, und die Photokatalyse mit geeigneten Halbleitermaterialien. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten durch AOP initiierten Reaktionen für Nitroaromaten zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der durch AOP initiierten Reaktionen für Nitroaromaten

AOP-Verfahren	Literatur
O_3 / pH	60
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	61
O_3 / UV	61, 62
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	61
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	63-68
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{homogener Katalysator}^* / \text{UV}$	66, 69-74
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{TiO}_2 / \text{UV}$	75
$\text{O}_2 / \text{TiO}_2 / \text{UV}$	75-79

*z.B.: Eisen(II)/(III)-Salze

Allerdings sind die AOP aufgrund des hohen Energieeintrags sehr teure Methoden und werden daher nur selten eingesetzt. Eine Alternative stellen kombinierte biologisch-chemische Verfahren dar, bei denen die Vorteile des mikrobiellen Abbaus mit denen der AOP gekoppelt sind. Einige Möglichkeiten zur kombinierten chemisch-biologischen Behandlung von TNT-kontaminierten Gewässern sind bereits im Labormaßstab getestet worden. So untersuchten Fels und Kröger [71, 80] eine kombinierte Abbauvariante, bei der in einem ersten Schritt TNT-kontaminierte Abwässer mit Belebtschlamm als biologische Stufe behandelt wurden. Dabei wurde das TNT zunächst zu Aminonitrotoluolen und Diaminonitrotoluolen reduziert, die dann in der nachgeschalteten Stufe mittels Photo-Fenton oder UV/H₂O₂ innerhalb kurzer Zeit mineralisiert werden konnten. Trotz der vielversprechenden Ergebnisse, die mit der chemisch-biologischen Behandlung TNT-kontaminierter Abwässer erzielt wurden, existieren derzeit keine technisch einsetzbaren Verfahren.

3. Kapitel

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die zum Verständnis notwendigen mikrobiologischen Grundlagen sowie die physikalisch-chemischen Grundlagen der Photokatalyse beschrieben. Weiterhin wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren eingegangen, und es werden wichtige Verfahrensparameter aufgeführt.

3.1 Mikrobiologische Transformation von nitroaromatischen Substanzen

Nitroaromatische Substanzen können durch eine Vielzahl von Mikroorganismen verschiedenster Gattungen abgebaut werden [81]. Dabei wird häufig der Begriff „Abbau“ verwendet, um anzudeuten, dass die Konzentration einer nitroaromatischen Substanz abnimmt. Es wird somit nicht die Art und Weise des Abbaus aufgezeigt; ein erster Abbauschritt (Primärabbau) kann zum Beispiel lediglich durch eine Transformation/Metabolisierung erreicht werden. Beim vollständigen Abbau (Endabbau) hingegen liegt eine Mineralisierung vor, die unter aeroben Bedingungen zu Wasser, Kohlendioxid, und Nitraten, und unter anaeroben Bedingungen zu den reduzierten Nitroaromaten führt [27].

Da TNT drei symmetrisch angeordnete Nitrogruppen besitzt, die ein hohes Elektronendefizit am aromatischen Kern verursachen, ist ein mikrobiologisch initiiert oxidativer Abbau und damit eine Nutzung von TNT als Kohlenstoff- und Energiequelle eher unwahrscheinlich. Jedoch konnten Spanggord et al. [82] einen *Pseudomonas*-Stamm isolieren, der 2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT) als

alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle verwendet und unter aeroben Bedingungen abbauen kann. Eine oxidative Initialreaktion durch Dioxygenase unter Bildung von Dihydroxycyclohexadien als Zwischenprodukt katalysiert dabei die Einführung von zwei OH⁻-Gruppen am aromatischen Ring.

Die aerobe und anaerobe mikrobiologische Reduktion von TNT erfolgt regioselektiv und führt überwiegend zur Bildung von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT) und 2,4-Diamino-6-nitrotoluol (2,4-DANT) [2, 83-85]. Die Abbildung 3.1 zeigt die Reduktionssequenz einer aromatischen Nitro- bis zur Aminogruppe:

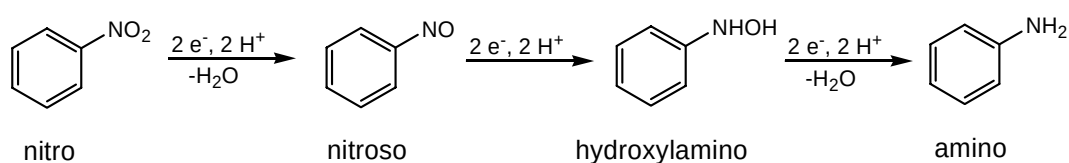


Abbildung 3.1: Reduktionssequenz von aromatischen Nitrogruppen [2]

Die Reduktionsprodukte 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT) und 2,6-Diamino-4-nitrotoluol (2,6-DANT) entstehen untergeordnet. Nur bei strikt anaerober Arbeitsweise führt die Reduktion zum Triaminotoluol (TAT). Der Reduktionsprozess erfolgt dabei schrittweise zunächst über die ADNT zu den DANT und dann zum TAT [86]. Als Zwischen- und Nebenprodukte können Nitroso- (-NO, NSDNT), Hydroxylamino- (-NHOH, HADNT), Azo-, Hydrazon-, Phenol-, Acetyl- und Tetranitroazoxytoluole (Azoxy) auftreten (siehe Abbildung 3.2) [86]. Im Falle der Tetranitroazoxytoluole erfolgt eine abiotische Kondensationsreaktion zwischen Nitroso- und Hydroxylaminoaromaten unter Abspaltung von Wasser [2, 87]. Hierbei können auch höhermolekulare Produkte entstehen. Beispielsweise berichten Funk et al. [2, 40] in ihrer Arbeit über die Bildung von dunklen, hochmolekularen, unlöslichen Polymeren unbekannter Zusammensetzung, die nur schwer mikrobiologisch abbaubar sind. Bei aerober Arbeitsweise sind die Hydroxylaminoverbindungen wesentlich stabiler gegenüber einer Reduktion zu den ADNT, dadurch wird die Bildung der Azoxyverbindungen gefördert. Azoxy-

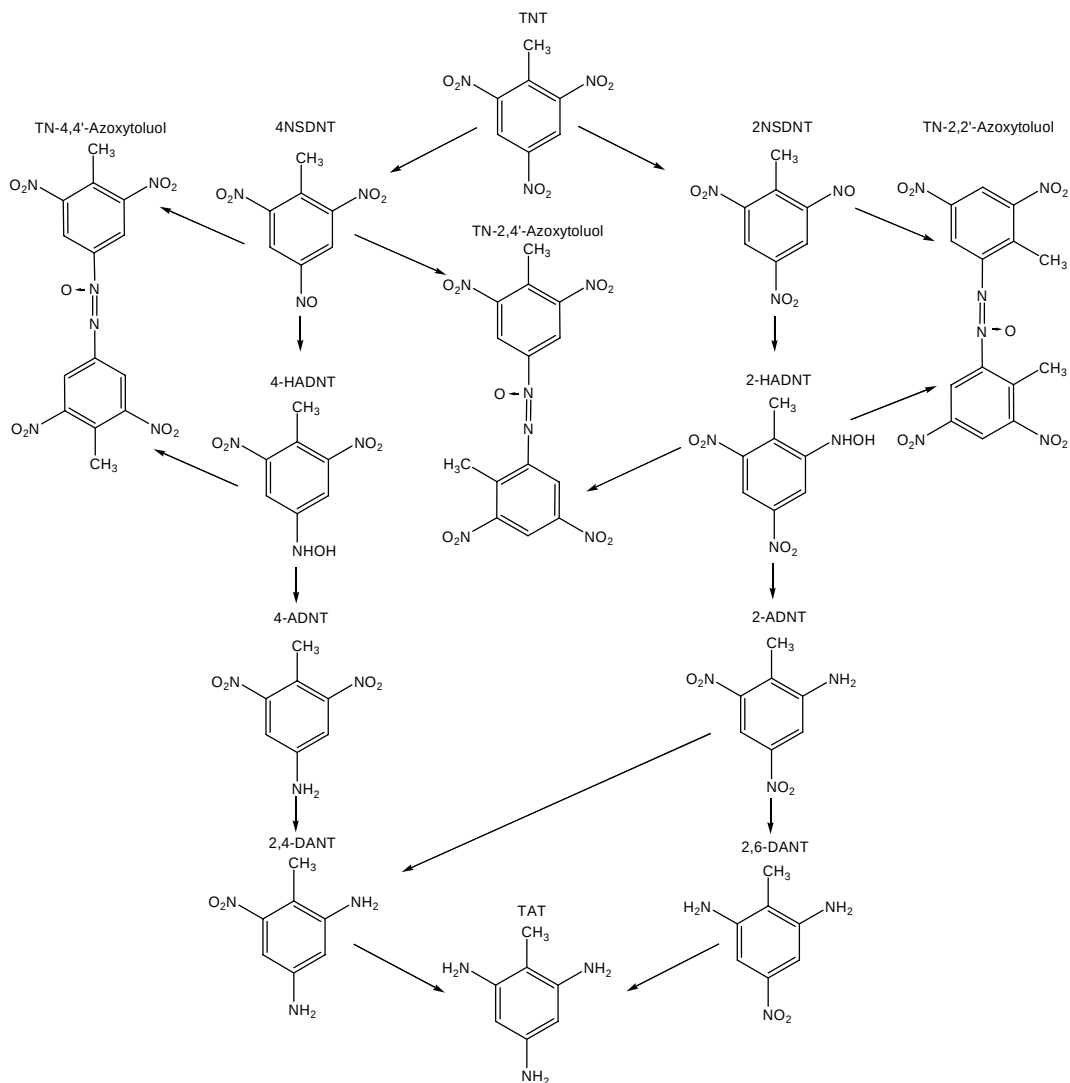


Abbildung 3.2: Vorgeschlagener Stoffwechselweg für die Transformation von TNT [2]

verbindungen sind wie, auch die Nitroaromaten, stark elektrophil und damit weitgehend gegenüber einem elektrophilen Angriff geschützt. Sie dienen jedoch als *slow-release*-Langzeitreservoir, d.h. sie sind unter bestimmten Bedingungen (z.B. anaerob) spaltbar [2, 88]. Im Allgemeinen erfolgt bei dieser Umwandlung keine Ringöffnung und somit keine Mineralisierung [86]. Jedoch können Weißfäulepilze, die eine Abbaureaktion des Baumrindenbestandteils Lignin katalysieren,

und andere Mikroorganismen, zum Beispiel *Phanerochaete chrysosporium*, TNT kometabolisch unter aeroben, ligninolytischen Bedingungen mineralisieren [2, 48, 89]. Die Induktion des ligninolytischen Enzymsystems der Weißfäulepilze wird dabei durch extrazelluläre Peroxidasen, wie die Lignin-Peroxidasen (LIP), die Mangan-Peroxidasen (MnP) und die Oxidasen (Laccase), die in das umgebende Medium abgegeben werden, eingeleitet. Der Abbau von TNT führt zunächst reduktiv zur Bildung des 2- bzw. 4-ADNT. Diese können dann durch Acylierungsreaktionen zu formylierten und acetylierten Verbindungen reagieren [2, 89, 90]. Ferner konnten Scheibner et al. [47] zeigen, dass der Ligninperoxidase-negative Pilz *Nematoloma frowardii* unter Verwendung von isolierter Mangan-Peroxidase ^{14}C -markiertes 2-ADNT direkt mineralisieren kann.

Einige Bakterien, vor allem *Pseudomonas*-Stämme und Pilze, können TNT als Stickstoffquelle unter aeroben Bedingungen nutzen. Dabei wird Stickstoff aus dem aromatischen Ring entfernt [91, 92]. In manchen Fällen konnte als Zwischenprodukt der Stickstofffreisetzung nach Hydrogenierung des aromatischen Rings ein π -Meisenheimer-Komplex [93, 94] beobachtet werden.

3.2 Photokatalytischer Abbau von nitroaromatischen Substanzen

3.2.1 Prinzipien der Halbleiterphotokatalyse

Beim Zusammentritt von Einzelatomen zu einem Metallkristall überlappen Atomorbitale mit unterschiedlicher Energie. Ist die Energiedifferenz der gebildeten Molekülorbitale gering, entsteht ein quasi-kontinuierliches Energieband. Findet eine Linearkombination von s-Orbitalen statt, so handelt es sich um das s-Band, aus p- oder d-Orbitalen werden p- oder d-Bänder aufgebaut [95]. Liegen die Energien der atomaren s-, p-, oder d-Orbitale recht weit voneinander getrennt, kann dies zu einer Bandlücke zwischen den sich bildenden Bändern führen. Das oberste, noch mit Elektronen besetzte Band wird als Valenzband (VB) bezeichnet, das unterste leere als Leitungsband (LB). Im Halbleiter ist diese Bandlücke (E_g) klein genug, sodass sie durch Zufuhr von Energie überwunden werden kann [95]. Ein heterogenes photokatalytisches System besteht aus

Halbleiterpartikeln, die mit einem Reaktionsmedium in Kontakt stehen. Bei Bestrahlung der Halbleiterpartikel mit Photonen ausreichender Energie $E(\lambda) > \Delta E_g$ werden Elektronen e^- aus dem Valenzband in das Leitungsband unter Bildung von Defektelektronen („Löchern“) h^+ angeregt.

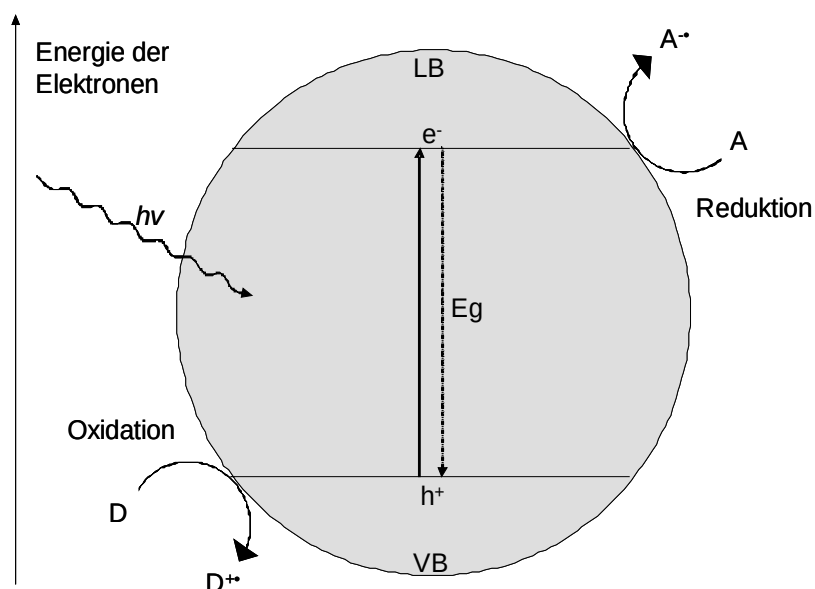


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Photokatalyse mittels eines Photohalbleiters [96]

In diesem angeregten Zustand können die Ladungsträger mit geeigneten Elektronendonatoren (D) oder Elektronenakzeptoren (A), die an der Oberfläche adsorbiert sind, reagieren [97, 98]:



Allerdings müssen für diese Art von Redoxreaktion die Redoxpotenziale der Akzeptor- und Donatormoleküle innerhalb der Bandlücke liegen [99]. Beeinträchtigungen der photokatalytischen Aktivität treten durch Kurzschlussreaktionen auf, bei denen das Radikalkation mit einem Elektron des Leitungsbands unter Rückbildung des Edukts reagiert [97]. Ebenso kann das

Radikalanion mit einem Defektelektron aus dem Valenzband reagieren. Bei Abwesenheit geeigneter Fänger für Elektronen und Fehlstellen, oder wenn einer der beiden Ladungstransferprozesse gehemmt abläuft, nimmt die Geschwindigkeit der Lochrekombination unter Energiefreigabe zu [97, 100].

Halbleitende Metalloxide, wie zum Beispiel TiO_2 , ZnO oder SnO_2 , sind für die photokatalytische Abwasserreinigung von großer Relevanz, da die photogenerierten Löcher dieser Halbleiter ein hohes Oxidationspotenzial besitzen und in der Lage sind, Wassermoleküle unter Bildung sehr reaktiver $\text{OH}\cdot$ -Radikale zu oxidieren [96, 97]. In vielen Fällen konnte gezeigt werden, dass diese $\text{OH}\cdot$ -Radikale organische Moleküle photokatalytisch oxidieren können und teilweise vollständig mineralisieren. Die Bildung dieser $\text{OH}\cdot$ -Radikale ist jedoch nur möglich, wenn sich die Leitungsbandkante des Photohalbleiters oberhalb des Wasserstoffpotenzials H_2/H^+ und die Valenzbandkante unterhalb des Sauerstoffpotenzials OH^-/O_2 befindet [97-99].

3.2.2 Titandioxid als Photokatalysator

Titandioxid (TiO_2) ist ein nichttoxisches Material, dass vielfach eingesetzt werden kann. So findet es beispielsweise Anwendung in der Kosmetik (Zahnpasta und Sonnencremes), in der Lebensmittelindustrie (Umhüllung von Salami), als Trübungsmittel in Emaille, als Weißpigment (Wandmalfarbe) oder als Katalysator (Photokatalyse) [3]. Die Relevanz von TiO_2 als Photokatalysator wurde bereits 1983 von Pruden und Ollis [101], die den Abbau von Trichlorethylen untersuchten, erkannt. In den folgenden Jahren wurde der Abbau einer großen Anzahl umweltrelevanter Substanzen, wie Phenol [102-104], Pflanzenschutzmittel [105, 106], halogenierte organische Verbindungen (z. B. 4-Chlorphenol) [107-109], Farbstoffe [110, 111] und Polymerverbindungen [112], untersucht.

3.2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Titandioxid existiert in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit, von denen jedoch nur die beiden ersten Modifikationen als Photokatalysator eingesetzt

werden. Die Rutil-Modifikation kann durch eine etwas verzerrte, hexagonal-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen beschrieben werden. Die oktaedrischen Lücken sind zur Hälfte mit Titan-Ionen besetzt, sodass sich eine raumzentrierte Elementarzelle ergibt, die in Richtung einer Gitterachse lange Ketten von TiO_6 -Oktaedern bildet [113]. Jeder dieser TiO_6 -Oktaeder ist über zwei Kanten an zwei andere Oktaeder geknüpft und bildet über die sechs Oktaederecken ein dreidimensionales Netzwerk. Durch die trigonal-planare Ti-Ionen-Umgebung der O-Ionen und die Tatsache, dass jedes Ti-Ion oktaedrisch von 6 O-Ionen umgeben ist, ergibt sich die Zusammensetzung TiO_2 [113]. Bei der Anatas-Struktur liegt eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen vor, bei der jeder TiO_6 -Oktaeder vier Kanten mit anderen TiO_2 -Oktaedern gemeinsam hat [113].

In wässriger Suspension adsorbiert TiO_2 Wasser unter Bildung von Lewis-Basen an den Metallkationen und Lewis-Säuren an den verbrückten Sauerstoffatomen. Abhängig vom pH-Wert kann an diesen Stellen eine Protonierung unter Bildung einer positiv aufgeladenen Partikeloberfläche oder eine Deprotonierung unter Bildung einer negativen Aufladung stattfinden. Folgende Protonierungsgleichgewichte sind für die Vorgänge möglich [104, 114]:



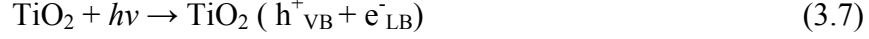
$$K_1 = \frac{c(H^+) \cdot c(\equiv Ti - OH)}{c(\equiv Ti - OH_2^+)} \quad (3.4) \qquad \text{und} \qquad K_2 = \frac{c(H^+) \cdot c(\equiv Ti - O^-)}{c(\equiv Ti - OH)} \quad (3.6)$$

Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist der „point of zero charge“ (pH_{pzc}). Der pH_{pzc} ist erreicht, wenn die Oberfläche ungeladen ist, also wenn Protonierung und Deprotonierung im Gleichgewicht stehen. Dieser Wert ist beispielsweise im Falle des TiO_2 -Präparats P 25 der Firma Degussa bei $pH_{pzc} = 6,25$ [115] erreicht.

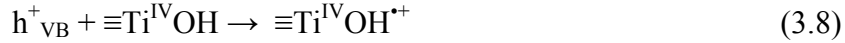
3.2.2.2 Elementarprozesse innerhalb der Partikel

Die grundlegenden Prozesse der photokatalytischen Oxidation mit Titandioxid als Photokatalysator sind in einigen Übersichts- und Reviewartikeln beschrieben worden [97, 100, 116, 117]. Dabei konnten folgende Prozesse festgestellt werden:

Zunächst erfolgt als Primärschritt innerhalb von Femtosekunden die photogenerierte Bildung der Elektron-Loch-Paare:



Durch Wanderung gelangen die Ladungsträger an die hydratisierte TiO_2 -Partikeloberfläche ($\equiv\text{TiOH}$), wo sie teilweise eingefangen werden (Trap-Zustand). Bei den Trap-Zuständen handelt es sich um lokale Senken der potenziellen Energie, die unter anderem durch Gitterfehler verursacht werden. Während der Einfang einer positiven Fehlstelle (Gleichung 3.8) im Bereich von 10 Nanosekunden liegt, dauert der Einfang des Elektrons in einem seichten Trap-Zustand (Gleichung 3.9) etwa 100 Picosekunden; der irreversible Einfang in einen tiefen Trap-Zustand (Gleichung 3.10), aus dem das Elektron nicht mehr ins Partikelinnere kommen kann, dauert ebenfalls ca. 10 Nanosekunden.

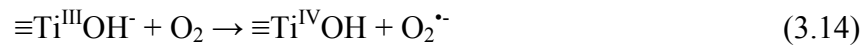
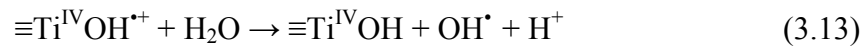


In jedem Zustand können Rekombinationsprozesse stattfinden, die im Nanosekundenbereich liegen:



Ein Ladungstransfer aus den tiefen Trap-Zuständen ist nur mit einem Elektrolyten (z. B. Sauerstoff) möglich, wodurch eine phasenübergreifende Redoxreaktion ausgelöst wird. Diese läuft mit 100 Nanosekunden für einen Donator wie z.B. H_2O (Gleichung 3.13) und mit Millisekunden für einen Akzeptor wie z.B. O_2

(Gleichung 3.14) im Vergleich zu den Rekombinationsmöglichkeiten sehr langsam ab.



3.2.2.3 Kinetische Beschreibung photokatalytischer Reaktionen

Durch Anregung des Katalysators mit Strahlung ausreichender Energie, werden an der Katalysatoroberfläche unter Spaltung von Wassermolekülen reaktionsfähige OH-Radikale erzeugt. Die katalysierte Reaktion findet nach der Adsorption der Edukte an der Oberfläche des Katalysators statt und kann in folgende Prozesse eingeteilt werden [97, 118]:

- Erzeugung von OH-Radikalen durch Anregung des Katalysators
- Stofftransport der Edukte zur Grenzschicht
- Diffusion der Edukte zur Oberfläche des Katalysators
- Adsorption der Edukte an der Oberfläche des Katalysators
- photokatalytisch induzierte Oberflächenreaktion
- Desorption der Oxidationsprodukte
- Diffusion der Reaktionsprodukte in die wässrige Phase

Normalerweise wird bei der heterogenen Katalyse die Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Prozessschritt bestimmt. Die Bildung der OH-Radikale kann aufgrund der schnellen Anregung des Katalysators vernachlässigt werden [119]. Da in der Regel Oberflächenreaktionen um einige Größenordnungen langsamer als Transport- und Sorptionsprozesse ablaufen, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die photokatalytisch induzierte Oberflächenreaktion.

Im Allgemeinen wird für kinetische Betrachtungen ein modifiziertes Langmuir-Hinshelwood-Modell (Gleichung 3.15) angewendet [97, 99, 120]. Dieses modifizierte Modell ist gültig unter der Annahme, dass die Adsorption beider Reaktionspartner an der Oberfläche erfolgt und dass Wechselwirkungen zwischen

benachbarten adsorbierten Molekülen ausgeschlossen werden können [100, 118]. Des Weiteren müssen die Oberflächengruppen energetisch gleichwertig sein und die Adsorption und Desorption im dynamischen Gleichgewicht stehen. Bei Ausbildung einer Monoschicht und maximaler Adsorption an der Katalysatoroberfläche kann dann eine proportionale Beziehung zwischen der Oberflächenbedeckung θ und der Anfangskonzentration c_0 sowie der Gleichgewichtskonstante $K(c)$ angenommen werden [97, 117, 118]:

$$\theta = \frac{K(c) \cdot [c]_0}{1 + K(c) \cdot [c]_0} \quad (3.15)$$

Bei photokatalytischen Reaktionen wird üblicherweise die Kinetik einer monomolekularen Reaktion angenommen. Dann gilt nach dem vereinfachten Langmuir-Hinshelwood-Modell r_{LH} [97, 117, 118]:

$$r_{LH} = -\frac{d[c]_0}{dt} = k(c) \cdot \theta = \frac{k(c) \cdot K(c) \cdot [c]_0}{1 + K(c) \cdot [c]_0} \quad (3.16)$$

Gleichung 3.16 beschreibt u.a. auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(c)$ der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, die die Reaktionsfähigkeit des Katalysators mit dem Substrat wiedergibt und ein Maß für die OH-Radikalkonzentration darstellt [97]. Es lässt sich weiterhin ableiten und auch experimentell bestätigen, dass die Geschwindigkeit photokatalytischer Reaktionen mit steigendem Belegungsgrad und steigender Substratkonzentration bis zur Sättigung ansteigt [97, 104]. Bei geringem Belegungsgrad, geringer Adsorption und unter der Annahme, dass kein Stofftransport stattfindet, liegt eine Kinetik 1. Ordnung vor (Gleichung 3.18) [97, 121]:

$$-\frac{d[c]}{dt} = k_0 \quad (3.17)$$

$$-\frac{d[c]}{dt} = k_I[c] \quad (3.18)$$

Sind der Belegungsgrad und die Adsorption hoch, so handelt es sich um eine Kinetik 0. Ordnung (Gleichung 3.17) [97]. Neben dieser bekannten Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration haben Alfano et al. [122] ein erweitertes Langmuir-Hinshelwood-Modell entwickelt, welches die Abschwächung der Bestrahlung berücksichtigt. Durch die hohe Komplexität von photokatalytischen Reaktionen, die unter anderem durch die Verfahrensparameter Lichtintensität [104], Konzentration und Adsorptionsvermögen des Katalysators [123], Eigenschaften des Katalysators (Teilchengröße, Oberfläche, Modifizierungen), Sauerstoffgehalt [123, 124], pH-Wert [123, 124], Substratkonzentration und Matrixeffekte beschrieben werden können, ist es nur mit erheblichem Aufwand möglich, die Photokatalyse ausführlich zu beschreiben [99]. Hinzu kommt, dass sich einige dieser Parameter, wie zum Beispiel die Konzentration des Katalysators und die Lichtintensität, gegenseitig beeinflussen.

3.2.2.4 Modifizierte Photokatalysatoren

Die Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband beträgt ca. 3,0 eV für die Rutil-Struktur und ca. 3,2 eV für die Anatas-Struktur des TiO_2 . Daraus folgt, dass für die Anregung des Photokatalysators energiereiche Strahlung mit einer Wellenlänge von $< 400 \text{ nm}$, d.h. UV-Strahlung verwendet werden muss. Im Sonnenspektrum der Erdoberfläche beträgt dieser Anteil der Leistung lediglich 1,5-2,0 %. Hinzu kommt die geringe Quantenausbeute, die in einer Größenordnung von 0,1-10 % liegt, sodass die Photokatalyse bisher zu den unrentablen Sanierungsverfahren zählt [116]. Eine Steigerung der Effizienz ist daher unter ökonomischer und ökologischer Sicht von großem Interesse.

Um die photokatalytische Aktivität zu vergrößern, können prinzipiell verschiedene Verfahren eingesetzt werden [125]:

- Beschichtung mit Metallen
- Kopplung mit zusätzlichen Halbleiterphasen
- „Sensitizing“ mit Farbstoffen
- Dotierung mit Neben- und Hauptgruppenelementen

Je nach verwendetem Verfahren kann es passieren, dass der Ladungstransfer gesteigert bzw. die Rekombination unterbunden wird. Weiterhin kann die Absorptionskante durch Dotierung unterdrückt werden, wodurch sich allerdings auch die Lage der Bandlücke verändern kann.

Beispielsweise wird bei der Dotierung von Titandioxid mit Platin (Pt) die Rekombination der Ladungsträger verzögert. Dabei bilden sich aufgrund der höheren Elektronenaffinität des Pt (Wanderung von e_{LB}^- zum Pt, n-Halbleiter) an der Pt-seitigen Grenzfläche eine negative Überschussladung und an der TiO_2 eine Verarmungszone. Die Bänder des TiO_2 biegen sich unter diesen Bedingungen an der Grenzschicht nach oben [126]. Durch Dotierung der TiO_2 -Oberfläche mit z.B. RuO_2 (p-Halbleiter) kann das Gegenteil bewirkt werden. In diesem Fall wirken die Zentren als Lochhaftstellen und erhöhen dadurch die Aktivität des dotierten TiO_2 für Reduktionsreaktionen [126]. In der Literatur wurde bereits über verschiedene Metalle zur Modifizierung von TiO_2 berichtet [127-129]. So fanden Choi et al. [130] eine 5 bis 15 fache Steigerung der photokatalytischen Aktivität, bezogen auf Chlormethan, bei den mit Fe^{III} , Mo^V , Ru^{III} und Os^{III} dotierten TiO_2 gegenüber dem undotierten TiO_2 .

Des Weiteren kann auch durch Kopplung verschiedener Halbleiter, wie beispielsweise CdS/TiO_2 [125, 131], mit unterschiedlichen Energieniveaus eine Ladungstrennung erreicht werden. Mit dieser Technik können Photokatalysatoren mit kleiner Bandlücke verwendet werden, um Photokatalysatoren mit großer Bandlücke zu aktivieren. Vermutlich handelt es sich auch bei dem TiO_2 -Präparat P 25 der Firma Degussa um einen gekoppelten Photokatalysator, der aus den Modifikationen Anatas und Rutil besteht. Die Rekombinationsrate der Ladungsträger wird in diesem Fall durch ein Aneinandergrenzen verschiedener Phasen von TiO_2 , die sich in der Größe der Bandlücke und Lage der Fermi-Niveaus unterscheiden, erniedrigt [125].

Neben der Kopplung zweier Photokatalysatoren ist die Kopplung von Farbstoffen als „Sensitizing“ an Halbleiterpartikel eine weitere Möglichkeit, um die Strahlung des sichtbaren Lichts für die Anregung zu nutzen [125, 132, 133]. Dabei können die an der Katalysatoroberfläche gebunden Farbstoffmoleküle nach Anregung Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters abgeben. Diese Elektronen

können dann an der Partikeloberfläche adsorbierte Akzeptormoleküle reduktiv abbauen.

Eine weitere Möglichkeit der Modifikation von Titandioxid ist die Dotierung mit Nichtmetallen, wie beispielsweise Kohlenstoff ($\text{TiO}_2\text{-C}$) oder Stickstoff ($\text{TiO}_2\text{-N}$) (siehe Abbildung 3.4) [134, 135]. Dabei bilden sich Oberflächenzustände, die in der Nähe der Valenzbandkante liegen, wodurch auch eine Rekombination der Ladungsträger unterdrückt oder zumindest verlangsamt wird.

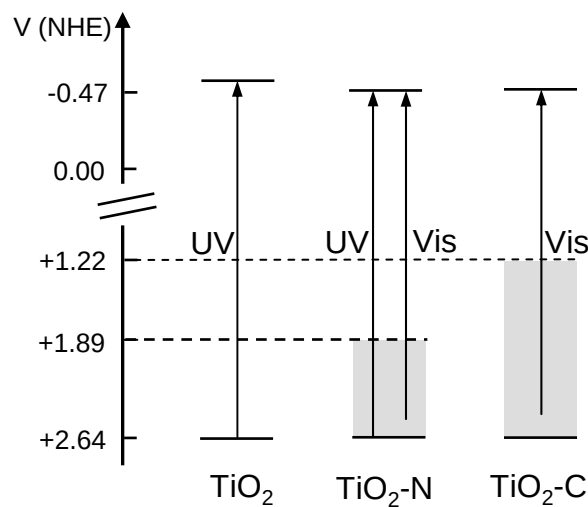


Abbildung 3.4: Elektrochemische Potentiale (V in NHE) der Bandkanten und der Oberflächenzustände (graue Fläche) von reinem TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ und $\text{TiO}_2\text{-C}$ bei pH 7 [135]

Sakthivel und Kisch [134] haben beobachtet, dass bereits die Modifikation des TiO_2 durch koksähnlichen Kohlenstoff oder Stickstoff ausreicht, um TiO_2 für den sichtbaren Anteil des Lichts ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) zu sensibilisieren. Die Aktivität der so dotierten Katalysatoren im sichtbaren Spektralbereich reicht aus, um Schadstoffe wie 4-Chlorphenol innerhalb kurzer Zeit zu mineralisieren. Nach Umebayashi et al. [136] führt die Dotierung von TiO_2 mit Schwefel ebenfalls zu einer Verschiebung der Absorptionsbande in den sichtbaren Spektralbereich. Die Autoren nahmen an, dass der Schwefel als Anion innerhalb des Gitters Sauerstoffatome ersetzt. Im Gegensatz dazu untersuchten Ohno et al. [137] den gezielten Austausch von Titan-Ionen im Gitter durch Schwefelkationen, und

Demeestere et al. [138] untersuchten den photokatalytischen Abbau von gasförmigem, Trichlorethylen mit verschiedenen Katalysatoren (Eosin Y sensitized TiO₂, Degussa P 25, CdS sensitized und schwefeldotiertes TiO₂) im UV- und sichtbaren Spektralbereich. Dabei konnte gezeigt werden, dass das P 25 der Firma Degussa im UV-Bereich die höchste photokatalytische Aktivität hat, wohingegen im sichtbaren Bereich der schwefeldotierte Katalysator die größte Aktivität aufwies.

Beim Einsatz der modifizierten Photokatalysatoren sollte jedoch nicht nur die photokatalytische Aktivität berücksichtigt werden. Ein weiteres Kriterium besteht darin, dass die zur Dotierung, „Sensitizing“, Beschichtung oder Kopplung verwendeten Elemente oder Verbindungen öko- und humantoxikologisch unbedenklich sein sollten [125].

3.2.2.5 Photokatalytischer Abbau von TNT

Studien zeigen, dass der photokatalytische TNT-Abbau durch einen Seitenkettenangriff initiiert wird. Dabei scheinen vor allem die Hydroxylradikale, die an der TiO₂-Oberfläche gebunden oder frei in der Lösung sind, und die Valenzbandlücken des aktivierten Katalysators die oxidierende Spezies darzustellen [75, 139]:



Beim oxidativen Abbau wird zunächst die Methylgruppe schrittweise zur Carbonsäure oxidiert und dann unter der Bildung von Trinitrobenzol (TNB) decarboxyliert. TNB hingegen kann nur noch reduktiv, durch einen Elektronentransfer aus dem Leitungsband des angeregten Katalysators, abgebaut werden. Des Weiteren kann TNT auch direkt reduktiv durch Elektronentransfer vom aktivierten Katalysator abgebaut werden:



Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgt dabei in drei Schritten über die Nitroso- und Hydroxylaminogruppen als Zwischenstufe bis zur Aminogruppe (Abbildung 3.1, Kapitel 3.1). Die Nitrosozwischenstufen sind sehr reaktiv und lassen sich daher nur schwer nachweisen. Als stabile Zwischenprodukte können beim reduktiven Abbau die isomeren Dinitrotoluole, Aminonitrotoluole und Nitrobenzol entstehen.

In Abbildung 3.5 sind die wichtigsten photokatalytischen Transformationswege für TNT angegeben. Zur Vereinfachung wurde beim reduktiven Abbau jeweils nur der *para*-Abbau dargestellt.

Ein direkter Angriff der Hydroxylradikale auf den aromatischen Ring kann ausgeschlossen werden, da keine Kresole nachgewiesen werden konnten [139]. Außer TNT wurden auch mit einer Vielzahl anderer Nitroaromaten, wie Nitrotoluolen, Dinitrotoluolen und Trinitrobenzol, photokatalytische Abbauversuche durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Abbauraten der verschiedenen Nitroaromaten in der folgenden Reihenfolge zunehmen:

TNB < TNT < 2,6-DNT < 2,4-DNT < 3-NT < 4-NT < 2-NT [78].

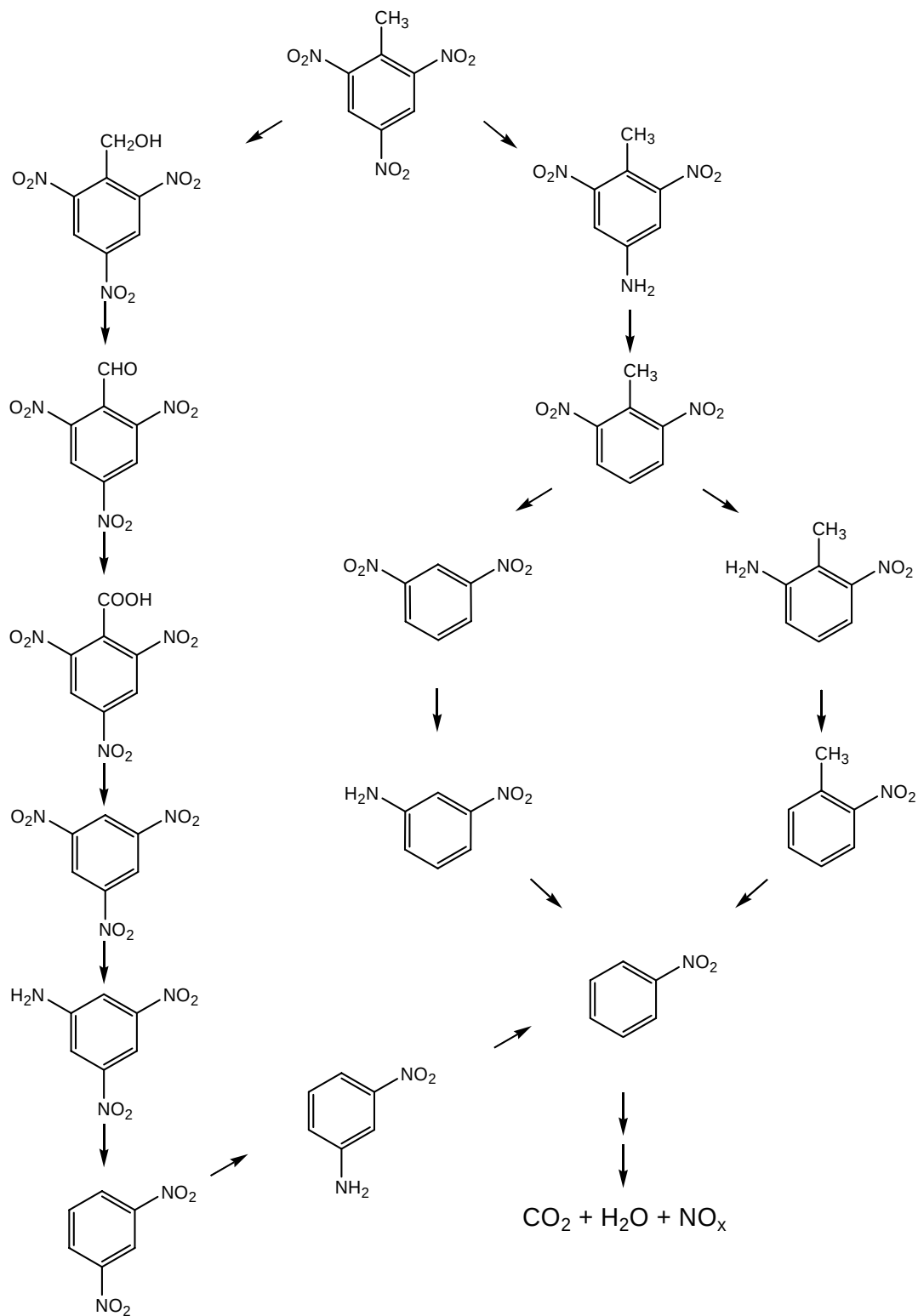


Abbildung 3.5: Photokatalytischer Abbau von TNT

4. Kapitel

Analytische Methoden

4.1 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Es gibt bisher keine allgemein gültigen Vorschriften, Verfahren und Validierungsparameter für die Bestimmung von Nitroaromaten in Form von sprengstofftypischen Verbindungen [140]. Allerdings wurde im Jahre 2000 eine für alle europäischen Prüf- und Kalibrierungslaboratorien gültige Norm eingeführt, die DIN EN ISO/IEC 17025 [141]. Darüber hinaus basieren Richtlinien und Normen auf Vorgaben der DIN 32645 [142] und der EU-Richtlinie 2002/657/EG [143].

Zur Bestimmung von Nitro- und Aminonitroaromaten hat sich vor allem die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der UV-Detektion bewährt [2, 140]. Die Trennung der Substanzen erfolgte mit einer Reversed-Phase-C12-Säule und einer mobilen Phase aus Wasser und Methanol im Gradientenbetrieb (Tabelle 4.1 und 4.2). Als Standardsubstanzen wurden TNT und die bei der TNT-Herstellung am häufigsten auftretenden Nebenprodukte gewählt.

Tabelle 4.1 Arbeitsbedingungen der HPLC-UV

Säule:	Synergi 4u-RP 80A
Eluent:	Wasser und Methanol
Injektionsvolumen:	20 µL-Probenschleife
Fluss:	0,7 mL/min
Detektion:	UV-Detektor
Temperatur:	30 °C

Tabelle 4.2: Zeitlicher Verlauf des Wasser/Methanol-Gradienten zur Analyse von Nitroaromaten

Gradientenprogramm		
Zeit [min]	Vol-% Methanol	
0 – 5	40	isokratisch
5 – 10	55	linear
10 – 40	100	linear
40 – 50	100	isokratisch
50 – 60	40	linear

Für eine praxisorientierte Kalibrierung, bei der die Arbeitsbereichskonzentration den Konzentrationen in der Realprobe entsprechen sollte, wurden Standards in Wasser mit Konzentrationen von 0,015 mg/L bis 50 mg/L gelöst und mittels HPLC-UV (Merck Hitachi model LaChrom 7000) bei einer Wellenlänge von 235 nm vermessen. Pro Kalibrationslevel wurde eine 5-fach-Bestimmung durchgeführt und diese mittels Grubbs-Test (siehe auch Anhang A.5) [144] hinsichtlich Ausreißer überprüft. In dem festgelegten Arbeitsbereich konnten bei keiner der durchgeführten Messreihen Ausreißer ermittelt werden. Zur Bestimmung von Blindwerten wurde fünfmal Reinstwasser der Probenvorbereitung unterzogen und vermessen. Der gefundene Zusammenhang zwischen der mittels HPLC-UV bestimmten mittleren Peakflächen y und den Konzentrationen x konnte mit der folgenden Geradengleichung beschrieben werden:

$$y = a + bx \quad (4.1)$$

In Tabelle 4.3 sind die Retentionszeiten, Kalibrierfunktionen und Korrelationskoeffizienten (r^2) der Standardsubstanzen dargestellt.

Da die Identifizierung der Analyten bei dem hier verwendeten chromatographischen Analyseverfahren durch die Retentionszeit erfolgte, war eine Überprüfung der Selektivität zwingend erforderlich. Bei der HPLC-UV erfolgte diese Überprüfung unter gleichen Versuchsbedingungen durch direkten Vergleich der Retentionszeiten der Analyten in der Probematrix mit denen eines Kalibrierstandards. Dabei konnte die nach der EU-Richtlinie 657 [143] vorgegebene Retentionszeitentoleranz von 5 % eingehalten werden.

Tabelle 4.3: Verfahrenskennndaten für die Kalibrierfunktionen ($y = ax + b$)
1. Grades

Standard- substanz	Retentions- zeit	Kalibrierfunktion $y = ax + b$		Korrelations- koeffizient
		a	b	
	t [min]	[mAU•min]	[mAU•min/(mg/L)]	r^2
1,3,5-TNB	26,99	180094	-1343	0,9997
2,4,6-TNT	33,81	253655	-10985	0,9999
4-ADNT	35,12	213798	-343	1,0000
2-ADNT	35,67	213317	-2632	0,9997
2,4-DANT	15,45	118550	338	0,9999
2,2'-Azoxy	45,85	66866	-1908	1,0000
4,4'-Azoxy	46,61	60792	874	0,9999

Die Überprüfung der Linearität erfolgte visuell durch graphische Darstellung der Kalibrierfunktion und eine subjektive Beurteilung. Dabei konnte für den gewählten Arbeitsbereich eine lineare Abhängigkeit beobachtet werden. Auf eine rechnerische Überprüfung der Linearität wurde aufgrund der vorhandenen Literaturdaten verzichtet [140]. Die Bestimmung der unteren Nachweisgrenze (siehe auch Anhang A.6) erfolgte nach DIN 32645 [142] und lag für alle Substanzen unter $< 0,030$ mg/L. Um den Einfluss einzelner Verfahrensschritte auf das Analyseverfahren zu untersuchen, wurden Wiederfindungsexperimente (siehe auch Anhang A.7) durchgeführt [142]. In allen Fällen lagen die Wiederfindungsraten mit dieser Methode > 85 %.

4.2 Bestimmung von organischem Kohlenstoff (DOC)

Der organische Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon – DOC) wurde nach Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom bei 850 °C und Verwendung eines Pt-Katalysators bestimmt. Als Analysator wurde das DIMA-TOC 100 (Firma Dimatec, Essen) mit Infrarotdetektor verwendet. Die Bestimmung des DOC erfolgte nach der DIN-1484-Vorschrift [145]. Dabei wurden die zuvor homogenisierten wässrigen Proben durch einen Membranfilter, Porenweite $0,45$ µm, filtriert und auf einen pH-Wert < 2 angesäuert. Die angesäuerten Proben wurden sofort vermessen.

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösung (100 mg/L), die in einer Serie von 6 Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von 5 mg/L bis 100 mg/L verdünnt und vermessen wurde. Auch das Reinstwasser wurde zur Bestimmung von Blindwerten der Probenvorbereitung unterzogen und vermessen. Für die Ermittlung des Kalibrierfaktors wurde der Gehalt an Kohlenstoff in mg/L über die gerätespezifischen Messwerte (I) aufgetragen und daraus der Kalibrierfaktor als reziproker Wert der Steigung der Kalibriergeraden in mg/L Kohlenstoff ermittelt.

Der gefundene Zusammenhang zwischen den gerätespezifischen Messwerten (I) und den Kohlenstoffkonzentrationen x in mg/L kann mit der folgenden Geradengleichung beschrieben werden:

$$I = 11,92 + 150,58x \quad (4.2)$$

Frisch angesetzte Standardlösung mit bekannter Konzentration (DOC = 20 mg/L) wurde zur Überprüfung der Kalibrierung regelmäßig analysiert.

4.3 Szintillationsspektroskopie

Das Prinzip der Szintillationsspektroskopie beruht auf der indirekten Messung von β -Teilchen. Die β -Teilchen der radioaktiven Substanz kollidieren mit den Lösungsmittelmolekülen, dem sogenannten Cocktail, wobei vom β -Teilchen ein Energiebetrag auf den Cocktail weitergegeben wird [146]. Der energetisch angeregte Cocktail kann die Energie innerhalb des Cocktails entweder auf ein anderes Cocktailmolekül übertragen oder in Form von Licht (Phosphoreszenz und Fluoreszenz) abgeben. Die abgestrahlte Lichtmenge wird mithilfe eines Szintillationszählers mit mindestens zwei Photovervielfacher-Röhren gemessen [146]. Die heute gängigen Szintillationszähler haben Zählausbeuten von 90 % für ^{14}C . Zählausbeuten von unter 100 % sind das Resultat von Verlusten innerhalb des Messinstruments, vor allem an der Photokathode, und β -Strahlung erzeugenden System. Eine weitere Fehlerquelle ist der Verlust an Zählausbeute durch Löscheffekte oder Quenching, z.B. chemisches Quenching oder

Farbquenching. Quenchkorrekturen durch Bildung eines Kanalverhältnisses oder aber auch interne Standards können zur Bestimmung des Verlusts an Zählausbeute herangezogen werden [146].

Die ^{14}C -Aktivitätsbestimmungen und -bilanzierungen wurden zum einen durch β -Szintillationszählung mittels Tri Carb 2500 TR, Liquid Scintillation Analyzer (Packard, Canberra Company) durchgeführt. Dabei erfolgte zu Beginn jeder Messreihe eine externe Kalibrierung und Quenchingkorrektur sowie die Ermittlung der Blindwerte von Szintillator und Lösung. Jede Probe wurde einer Dreifachbestimmung unterzogen. Die daraus berechneten relativen Standardabweichungen variierten von 0-10 %.

Ferner wurden die radioaktiven Proben zur Identifikation von Transformationsprodukten in der HPLC (Merck Hitachi model LaChrom 7000) aufgetrennt und die Aktivität kontinuierlich mittels β -Szintillationszählung (Radio-HPLC) bestimmt. Zur Detektion der radioaktiven Transformationsprodukte stand der Radioaktivitätsmonitor LB 507B (EG&G Berthold, Bad Wildbad) mit einer Yttriumglas-Feststoffzelle (YG-150U 4) zur Verfügung. Die Funktionsprüfung des Radioaktivitätsmonitors erfolgte durch einen ^{14}C -Teststrahler. Die Zähl- ausbeute der Feststoffzelle beträgt laut Herstellerangaben bis zu 85 % und korrelierte damit gut mit den gemessenen Werten des verwendeten ^{14}C -Teststrahlers, der Zähl- ausbeuten von 77-86 % liefern.

5. Kapitel

Ergebnisse

5.1 Mikrobiologischer Abbau von TNT

An dem Rüstungsaltslastenstandort Hallschlag (Rheinland-Pfalz) wurden von der Arbeitsgruppe Prof. König, Institut für Mikrobiologie und Weinuntersuchung, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Wasser- und Bodenproben entnommen und daraus TNT-metabolisierende Bakterien isoliert und identifiziert. Im Labormaßstab konnte eines dieser Isolate unter aeroben Bedingungen TNT in Konzentrationen bis zu 100 mg/L innerhalb von wenigen Stunden vollständig abbauen. Weniger als 10 % der ursprünglichen TNT-Konzentration verblieb in Form von Transformationsprodukten wie den ADNT oder den DANT in der Lösung (siehe Abbildung 5.1). Das Isolat wurde als *Raoultella terrigena* strain HB identifiziert und bei der Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) hinterlegt sowie als „Bakterielles Einschnittverfahren zum TNT-Abbau“ unter der PATENT-NR. 103 59 610 (2006), Claus, H., Bausinger, T., Lehmler I., Dehner, U., Preuß J. und König, H. angemeldet [147]. Da *R. terrigena* gut an realistische Umweltbedingungen angepasst ist (Wachstum bei 4-40 °C, aerob und anaerob, geringe Nährstoffansprüche), wurde in weitergehenden Forschungsarbeiten zunächst die Eignung des Bakterienstammes *R. terrigena* zur Dekontamination weiterer industriell bedeutender Nitroaromaten untersucht, aber auch eine Optimierung des mikrobiologischen Abbaus zur Verbesserung der ökonomischen Effizienz durchgeführt [148].

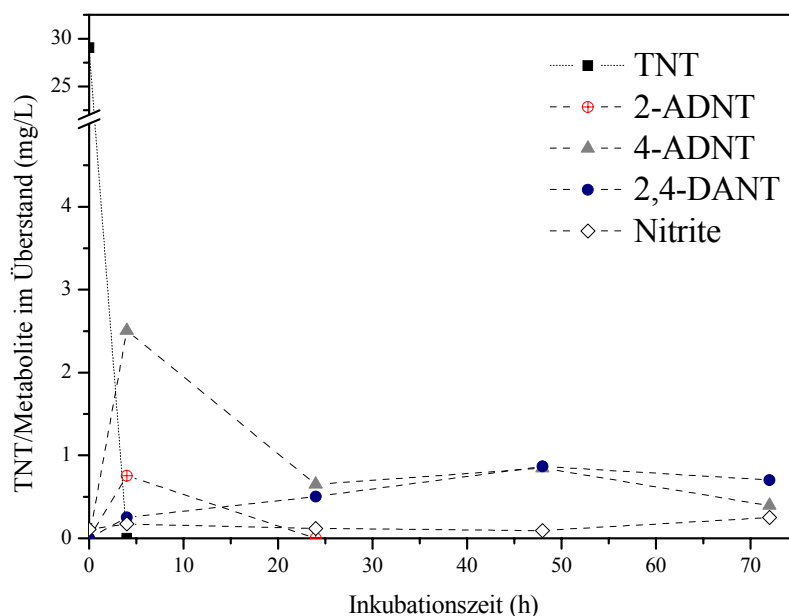


Abbildung 5.1: Mikrobiologische Transformation von TNT und Bildung der Nebenprodukte mit *R. terrigena* strain HB [148]

Ziel des hier vorliegenden Teilprojekts ist die strukturelle und mechanistische Aufklärung des mikrobiologischen TNT-Abbaus durch *R. terrigena*.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. König, die das Bakterienisolat *Raoultella terrigena* (HB) zur Verfügung gestellt hatte und auch Teile der praktischen Arbeiten durchführte, konnte eine vollständige radioaktive Bilanzierung des mikrobiologischen Abbaus durchgeführt werden.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln 5.1.1-5.1.3 dargestellt.

5.1.1. Durchführung der mikrobiologischen Abbaureaktionen

Die Bilanzierungsversuche wurden unter optimierten Bedingungen (0,3 % Glucose, 30 °C, pH 6,0) und unter Verwendung des Mineralsalzes von Kalafut et al. durchgeführt [148, 149]. Als radioaktives Edukt wurde das uniform ring-markierte [U-Ring- ^{14}C]-TNT (33,3 kBq/mL oder 0,9 μCi) [150] hinzugegeben und daraufhin der Ansatz mit dem Bakterium *R. terrigena* beimpft, welches zuvor in Standard I nutrient (z.B. Firma Merck) angezüchtet worden war. Sofort nach der Beimpfung wurde eine Kontrollprobe (Kontrolle) entnommen, autoklaviert

und eingefroren. Nach einer Inkubationszeit von 6 Tagen wurde die Lösung zentrifugiert und in Überstand und Zellpellet I geteilt (Versuch I). Der Überstand wurde direkt mittels β -Szintillationszählung und Radio-HPLC vermessen und das Zellpellet I einer weiteren Aufbereitung zugeführt. Dabei wurde die Fraktion des Zellpellets I zunächst mit 80 mL Phosphatpuffer gewaschen (Waschwasser) und in einem weiteren Schritt das daraus resultierende Zellpellet II mit 80 mL Acetonitril über Nacht ausgeschüttelt, erneut zentrifugiert und in Zellextrakt und Zellrest aufgeteilt. Die Fraktionen des Waschwassers und des Zellextrakts wurden ebenfalls mittels β -Szintillationszählung und Radio-HPLC vermessen.

In einem weiteren Versuch (Versuch II) wurde [U-Ring- ^{14}C]-TNT mit *R. terrigena* erneut inkubiert, in Überstand und Zellpellet I geteilt und mit Phosphatpuffer gewaschen. Der Überstand und das Waschwasser wurden wie zuvor beschrieben vermessen. Das Zellpellet II wurde aber in diesem Fall mittels eines Oxidizers verascht und vermessen. In Abbildung 5.2 ist das Aufbereitungsschema der mikrobiologischen Proben dargestellt.

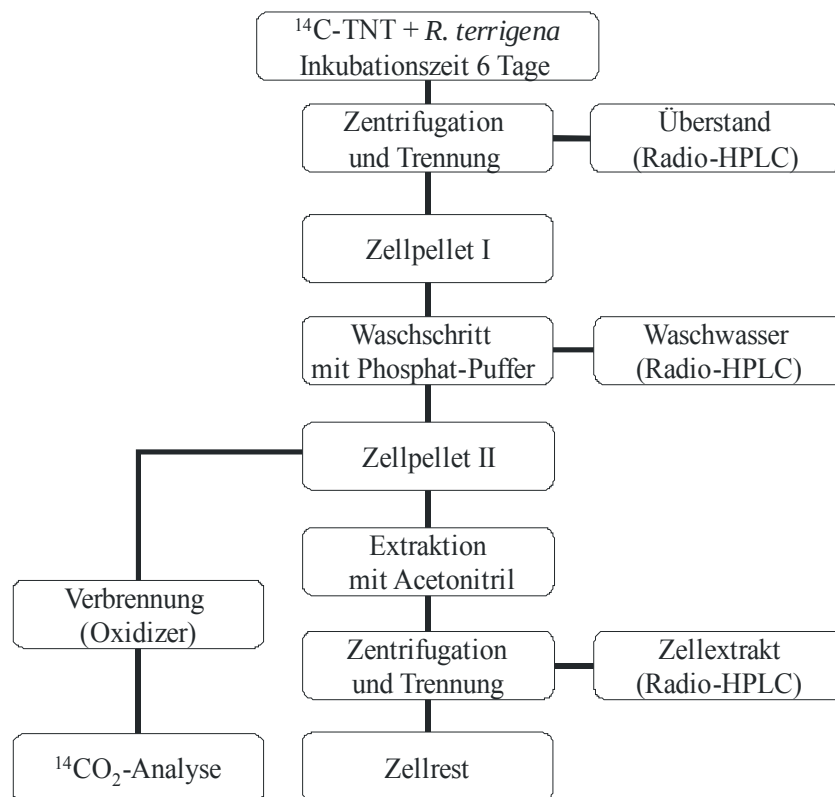


Abbildung 5.2: Aufbereitungsschema von mikrobiologischen Proben

5.1.2 Radioaktivitätsbilanz eines mikrobiologischen Abbaus

Bei diesem Bilanzierungsversuch wurde [U-Ring- ^{14}C]-TNT nach der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Methode mikrobiologisch behandelt und aufbereitet (Versuch I). Wie in Abbildung 5.3 gezeigt wird, konnte im Überstand des Versuchs I eine Gesamtradioaktivität von 16,1 % gefunden werden. Der Waschschrift mit Phosphatpuffer wurde durchgeführt, um lose anhaftende, radioaktive Transformationsprodukte vom Zellpellet zu trennen, jedoch wurden im Waschwasser nur 1,2 % der ursprünglichen Radioaktivität gefunden. Im Extraktionsschritt mit Acetonitril sollten die durch physikalische und chemische Wechselwirkungen adsorbierten Transformationsprodukte gelöst werden. Hier konnten insgesamt 54,0 % der ursprünglichen Radioaktivität nachgewiesen werden.

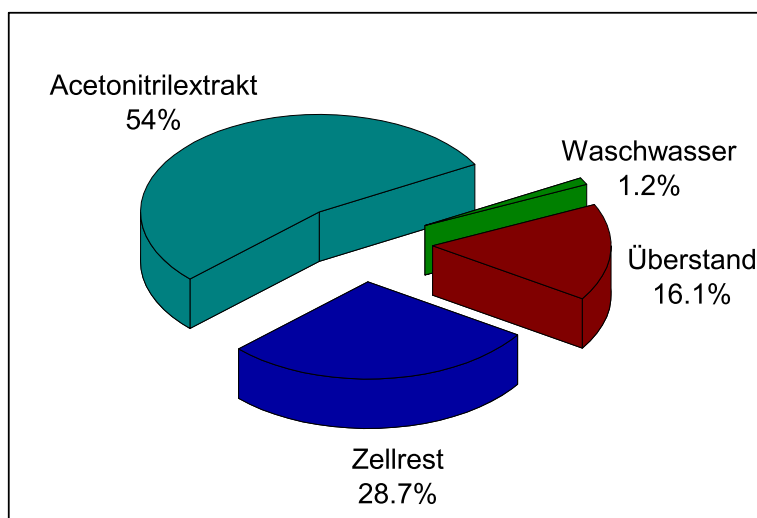


Abbildung 5.3: Bilanz des mikrobiologischen Abbaus von TNT

Da insgesamt jedoch nur 71,3 % der ursprünglichen Radioaktivität gefunden werden konnten, aber keine Mineralisierung zu CO_2 nachweisbar war, lag es nahe anzunehmen, dass ein großer Teil der Radioaktivität von den Zellen aufgenommen worden war. Zur Verifizierung der Annahme und Vervollständigung der Bilanz wurde in einem weiteren Versuch (Versuch II) eine Probe

des Zellpellets II am Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg, mit eines Oxidizers (Zinsser OX 500) verascht und vermessen (siehe Tabelle 5.1). Das Zellpellet II enthielt 90,0 % der Ausgangsradioaktivität. In Summe konnten bei diesem Versuch 106,5 % der ursprünglichen Radioaktivität wiedergefunden werden. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass die verbliebene Radioaktivität zellgebunden sein musste. Als Gründe für die über 100 % liegende Wiederfindungsrate sind systematische Fehler zu nennen, die vermutlich aus der Verwendung von unterschiedlichen Messgeräten (Oxidizer und β -Counter) für die Radioaktivitätsbestimmung resultieren.

Tabelle 5.1: Radioaktivitätsbilanz des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT; bestimmt mittels β -Counter und Oxidizer

	Radioaktivitätsbilanz [%]	
	Versuch I	Versuch II
Überstand	16,1	15,2
Zellpellet II	n.b.	90,0
Waschwasser	1,2	1,3
Zellextrakt	54,0	n.b.
Gesamtbilanz	71,3	106,5

n.b.: nicht bestimmt

Parallel zur radioaktiven Bilanzierung bestand ein weiteres Ziel darin, auch die beim Abbau entstandenen radioaktiven TNT-Transformationsprodukte zu erfassen und zu identifizieren. Zur Identifizierung der Transformationsprodukte wurden die einzelnen Fraktionen (Kontrolle, Überstand, Zellextrakt) zusätzlich mit HPLC und Radio-HPLC analysiert und anhand der Retentionszeiten sowie durch Aufstockung mit Standardsubstanzen identifiziert. Die Ergebnisse der HPLC- und Radio-HPLC-analytischen Untersuchungen sind in den Abbildungen 5.4-5.7 dargestellt. Die Abbildung 5.4 zeigt die Kontrolle und diente zum einen als Vergleich und zum anderen als radiochemische Reinheitsüberprüfung des eingesetzten [U-Ring- ^{14}C]-TNT. Im Überstand (siehe Abbildung 5.5) konnten sowohl in der HPLC als auch in der Radio-HPLC die Transformationsprodukte der ADNT und der DANT im Verhältnis von 3:2 identifiziert werden.

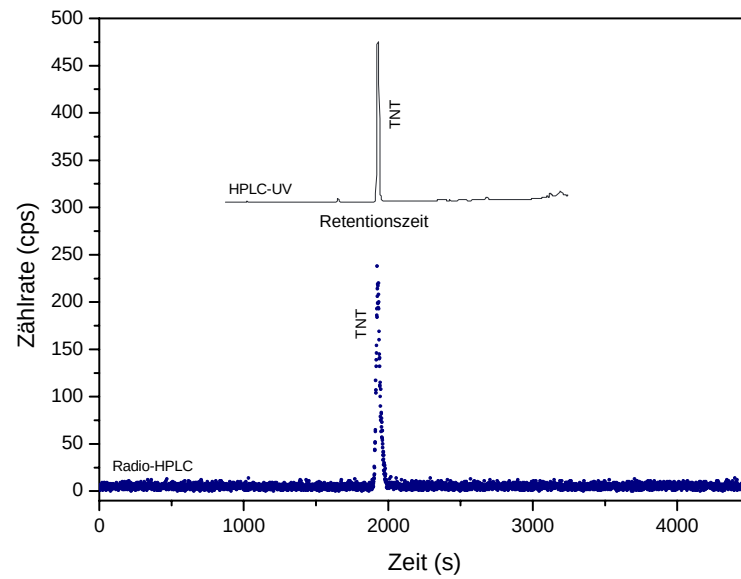


Abbildung 5.4: HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm der Ausgangslösung (Kontrolle) des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT

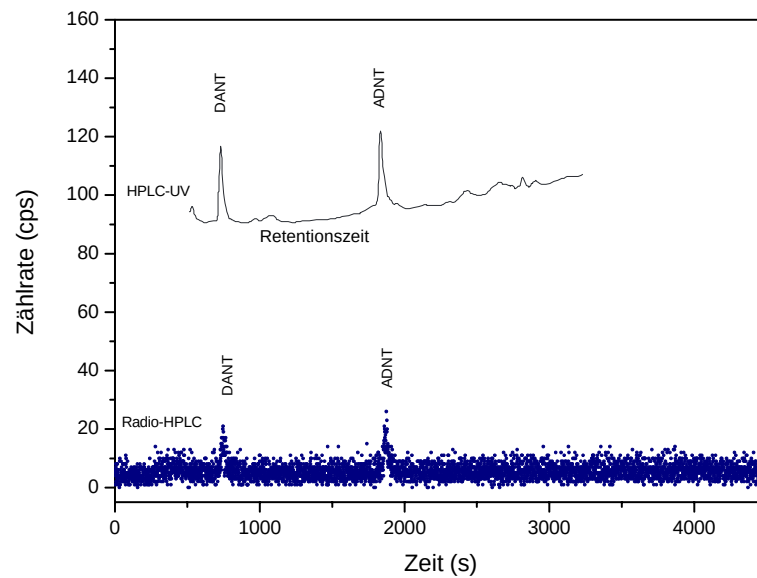


Abbildung 5.5: HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Überstands des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT

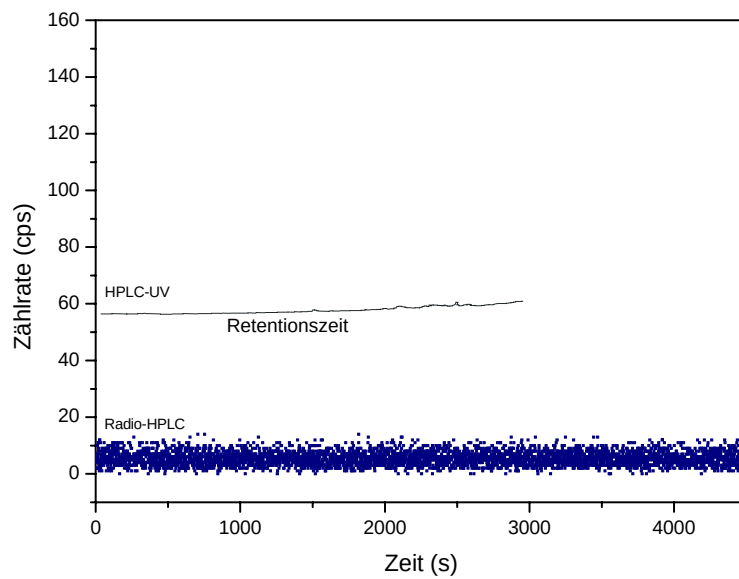


Abbildung 5.6: HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Waschwassers des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT

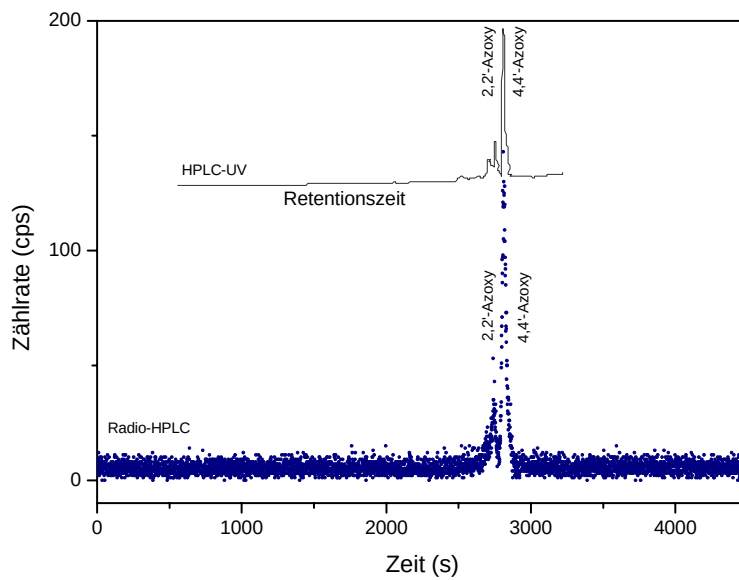


Abbildung 5.7: HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Zellextrakts des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT

Daneben wurden noch weitere Substanzen mit geringen Konzentrationen detektiert, die jedoch nicht identifiziert werden konnten. In der Fraktion des Waschwassers (siehe Abbildung 5.6) mit einer Radioaktivität von 1,2 % konnten keine spezifischen Transformationsprodukte nachgewiesen werden. Im Zellextrakt wurden 3 Substanzen identifiziert (siehe Abbildung 5.7). 2 der 3 Substanzen konnten anhand der Retentionszeit und durch Aufstockung mit Standardsubstanzen eindeutig als die 2,2'-Azoxy- und 4,4'-Azoxyverbindungen identifiziert werden, die in einem Verhältnis von 1:10 entstanden waren. Bei dem dritten Peak handelte es sich vermutlich um das 2,4'-Azoxy. Ein eindeutiger Nachweis konnte in diesem Fall nicht durchgeführt werden, da keine Referenzsubstanz vorlag. Radioaktives [U-Ring- ^{14}C]-TNT wurde in keiner Fraktion detektiert.

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse

In den Versuchen mit *R. terrigena* konnte [U-Ring- ^{14}C]-TNT innerhalb kurzer Zeit vollständig abgebaut/transformiert werden. Als Transformationsprodukte konnten die reduzierten Metabolite ADNT, DANT und die Kondensationsprodukte 2,2'-Azoxy und 4,4'-Azoxy identifiziert werden. Zusätzlich ist vermutlich auch das Kondensationsprodukt 2,4'-Azoxy in geringer Konzentration entstanden. Hauptprodukte im Überstand waren ADNT und DANT, wobei bevorzugt das *para*-reduzierte Produkt entstand.

Die Azoxyverbindungen, die zu ca. 90 % als Transformationsprodukte identifiziert wurden, konnten nur im Zellextrakt nachgewiesen werden. Das Verhältnis der beiden Regioisomere lag in den Versuchen bei 1:10 zugunsten der *para*-reduzierten 4,4'-Azoxyverbindung. Diese Produkte waren so fest in den Zellen eingelagert, dass sie nur unvollständig mit Acetonitril extrahiert werden konnten, was vermutlich einerseits auf die Bildung von nicht mehr membrangängigen Azoxydimeren oder -polymeren zurückzuführen ist. Andererseits kann es aber auch zur kovalenten Anbindung des Nitrosoderivats an Zellproteine gekommen sein.

Abbildung 5.8 zeigt den Mechanismus des reduktiven Abbaus von TNT mittels *R. terrigena*. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird jeweils nur die Bildung des *para*-Produkts gezeigt, auch wenn die Bildung weiterer Regioisomeren ebenfalls nachgewiesen wurde.

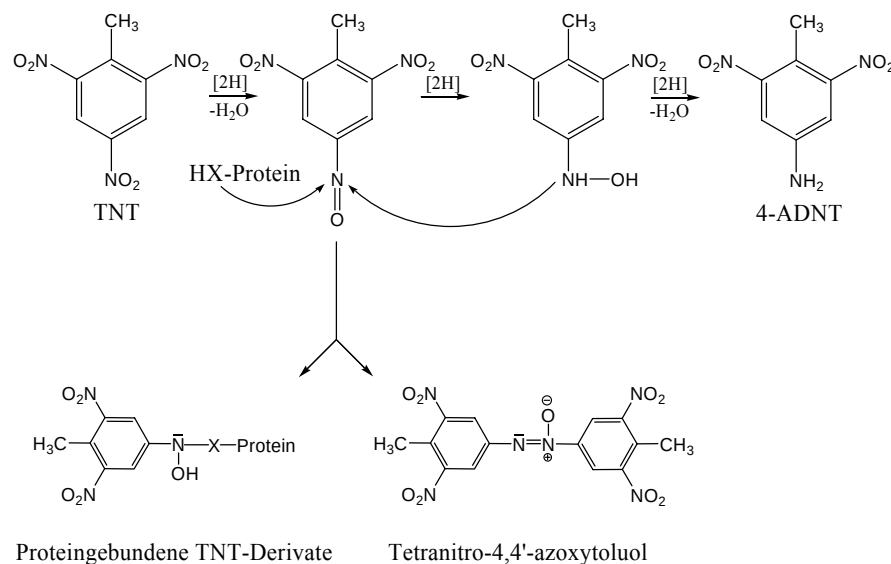


Abbildung 5.8: Mechanismus der reduktiven mikrobiologischen Transformation von TNT

Die ersten Metabolite bei der Biotransformation sind die Nitroso-, Hydroxylamino- und Aminogruppen. Die Kondensation dieser teilweise reduzierten Derivate miteinander führt zu den Tetranitroazoxytoluolen. Bei all diesen Umwandlungen erfolgt noch keine Ringöffnung und somit auch keine Mineralisierung.

Es kann davon ausgegangen werden, dass bei diesem reduktiven Abbau eine Nitroreduktase für die Transformation des TNT verantwortlich ist. Dabei reduziert die Nitroreduktase die Nitrogruppen in 2 Zweielektronenschritten wobei jeder Schritt zwei Moleküle Nicotinamidadenindinukleotidphosphat/Nicotinamidadenindinukleotid (NADPH/NADH) als Reduktionsmittel benötigt, die den Wasserstoff mittels Flavinmononucleotid (FMN) übertragen. Die Bildung der Transformationsprodukte ADNT und DANT sowie der Nachweis dieser Produkte im Überstand kann nur durch einen komplexen Reaktionsmechanismus innerhalb der Bindungstasche erklärt werden. Das TNT muss für den Reduktionsschritt

zunächst in der Bindungstasche des Enzyms gebunden werden. Eine Regenerierung des oxidierten Flavinderivats durch NADH (bzw. NADPH) findet jedoch nur statt, wenn das zuvor reduzierte Substrat die Bindungstasche wieder verlassen hat. Das reduzierte Substrat kann dann entweder erneut in der Bindungstasche reduziert werden oder aber durch die Zellmembran in den Überstand gelangen.

Eine zusätzliche Versuchserie mit *R. terrigena* wurde unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Parameter verwendet, wie sie für die aeroben Abbauprozesse optimiert worden waren. Unter anaeroben Bedingungen konnte jedoch kein Abbau von TNT beobachtet werden. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Als entscheidendes Resultat dieser Arbeiten kann herausgestellt werden, dass die Metabolisierung des TNT mit *R. terrigena* unter aeroben Bedingungen unproblematisch innerhalb weniger Stunden erfolgte, und im Gegensatz zu bestehenden Dekontaminationsverfahren die Transformationsprodukte hauptsächlich in den Bakterienzellen angereichert wurden. Diese Transformationsprodukte gelangen so nicht mehr in die Umwelt, sondern können überwiegend zusammen mit den Bakterienzellen entfernt werden.

Ein weiterer Vorteil des mikrobiologischen Abbaus von TNT mittels *R. terrigena* ist, dass der geringe Anteil an entstandenen Transformationsprodukten (z.B. DANT), der nicht in den Bakterienzellen angereichert wurde, effektiver und schneller mineralisiert werden kann als das TNT.

5.2 Photokatalytische Abbaureaktionen

Die durch den mikrobiologischen Abbau auftretenden Metaboliten des TNT, die z.T. als mikrobiologische „Deadend“-Produkte nicht weiter umgesetzt werden und sich daher im Grundwasser ansammeln, sollen durch ein photokatalytisches Abbauverfahren mineralisiert werden. Ein solches Verfahren kann jedoch nur kostengünstig durchgeführt werden, wenn tageslichtaktive Photokatalysatoren verwendet werden. Diese müssen allerdings zunächst eingehend untersucht und optimiert werden, bevor der reale Einsatz, z. B. an den nach einer mikrobiologischen Vorstufe mit *R. terrigena* verbleibenden Transformationsprodukten, getestet werden kann.

Dazu werden in den Kapiteln 5.2.1 bis 5.2.3 die Produkteigenschaften der verschiedenen TiO₂-Präparate und die verwendeten Modellschubstanzen vorgestellt. Ferner werden die Durchführung des photokatalytischen Abbaus und die verwendete Lichtquelle beschrieben.

Die Kapitel 5.2.4 bis 5.2.7 behandeln im Wesentlichen die Optimierung der photokatalytischen Abbaueversuche. Dabei sollen insbesondere die Einflüsse der Sauerstoff-, der TNT-Substrat- und der Katalysatorkonzentration sowie des pH-Werts am Beispiel des Standardkatalysators P 25 ermittelt werden.

In den Kapiteln 5.2.8 bis 5.2.10 werden dann die TiO₂-Präparate unter den optimierten Bedingungen hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität im UV- und sichtbaren Spektralbereich und unter Verwendung verschiedener Modellschubstanzen untersucht und diskutiert.

Das Kapitel 5.3 beschäftigt sich mit dem kombiniert mikrobiologisch-photokatalytischen Abbau. Dieser umfasst hauptsächlich das beim mikrobiologischen Abbau nicht abgebaute TNT sowie die Aminonitrotoluole als die wichtigsten Transformationsprodukte.

Im letzten Kapitel 5.4 werden die Ergebnisse zusammengefasst und im Hinblick auf eine spätere Erprobung des kombiniert mikrobiologisch-chemischen Abbaus von TNT im Grund- und Oberflächenwasser diskutiert.

5.2.1 Katalysatormaterialien

Als tageslichtaktive Photokatalysatoren wurden 3 dotierte Titandioxide verwendet. 2 der 3 dotierten Titandioxide stammen von der Firma Kronos International, INC. und tragen die Bezeichnungen vlp 7000 und vlp 7101. Das vlp 7000 hat eine spezifische Oberfläche (BET) von mehr als $250 \text{ m}^2/\text{g}$ und verfügt über eine durchschnittliche Kristallitgröße von 15 nm. Laut Herstellerangaben katalysiert das Präparat den Abbau von organischen Molekülen, wie beispielsweise Anschmutzungen (Nikotin) auf Oberflächen und Luftverunreinigungen (Amine, Aldehyde, Stickoxide u. Mercaptane), unter Verwendung von sichtbarem Licht als auch UV-Licht [151]. Das vlp 7101 mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $150 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Kristallitgröße von 15 nm ist ebenfalls vom Hersteller als UV- und tageslichtaktiver Photokatalysator ausgewiesen. Es findet Verwendung beim Abbau von organischen (Luftverschmutzungen) wie auch anorganischen Substanzen [152]. Beide Präparate haben einen Titandioxidgehalt (Anatas-Modifikation) von mehr als 95 % und sind mit Kohlenstoff dotiert. Der Kohlenstoffgehalt wird vom Hersteller nicht angegeben, liegt aber vermutlich zwischen 0,3 % und 2,98 % [134]. Zudem wurde ein tageslichtaktiver Photokatalysator auf Basis von Titandioxid ($\text{TiO}_2\text{-S}$) getestet. Dieser mit Schwefel dotierte Katalysator wurde von Prof. T. Ohno, Kyushu Institute of Technology, Department of Applied Chemistry, Japan [153] synthetisiert und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Als Vergleich wurde das uvlp 7500 der Firma Kronos International, INC. verwendet. Dieses Präparat hat eine spezifische Oberfläche von $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Kristallitgröße von ca. 15 nm und ist nur unter Verwendung von UV-Licht aktiv. Laut Hersteller ist der Photokatalysator zum Abbau von unerwünschten Gerüchen (Autoabgase), zur Luftreinigung (Stickoxide, Sulfoxide und chlorierte Kohlenwasserstoffe) und zur Luftverbesserung geeignet [154]. Zu Vergleichszwecken (Referenz) wurde auch der Standardkatalysator Aeroxide TiO_2 P 25 (P 25) der Firma Degussa AG, Hanau verwendet. Die spezifische Oberfläche dieses Katalysators beträgt ca. $50 \text{ m}^2/\text{g}$, bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von

20-30 nm. Eine Besonderheit dieses Produkts ist die Zusammensetzung aus einer Mischung aus der Anatas- und der Rutil-Modifikationen des TiO_2 im Verhältnis von ungefähr 70-80:20-30 [155]. Das Aeroperl P 25/20 (P 25/20) stammt ebenfalls von der Firma Degussa AG, Hanau. Das Produkt hat die gleiche Zusammensetzung wie das zuvor beschriebene P 25, allerdings ist die Partikelgröße mit 20 μm eine andere als beim P 25 [156]. Als weiteres Vergleichspräparat wurde das Hombikat UV 100 (UV 100) der Firma Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg eingesetzt. Nach Herstellerangaben beträgt die spezifische Oberfläche mehr als 250 m^2/g und der Primärteilchendurchmesser ist kleiner als 10 nm. Bei diesem Präparat handelt es sich um eine reine Anatas-Modifikation mit einem Anatas-Anteil von über 99 % [157]. Die TiO_2 -Präparate P 25, P 25/20 und das UV 100 benötigen im Vergleich zu den zuvor beschriebenen tageslichtaktiven Photokatalysatoren UV-Strahlung zur Anregung. In Tabelle 5.2 sind die physikalischen Daten der verwendeten TiO_2 -Pulver zusammengefasst.

Tabelle 5.2 Physikalische Daten der verwendeten TiO_2 -Katalysatoren

Präparat	Modifikation [% Anatas]	BET [m^2/g]	λ [nm]	E_g [eV]	Literatur
vlp 7000	> 95 % dotiert mit Kohlenstoff	> 250	> 400	3,02-3,2	151
vlp 7101	> 95 % dotiert mit Kohlenstoff	≈ 150	> 400	3,02-3,2	152
TiO_2 -S	> 95 % dotiert mit Schwefel	≈ 89	> 400	-	153
uvlp 7500	> 95%	> 100	< 385	$\approx 3,2$	154
P 25	≈ 70 %	50 $\pm$ 15	< 385-405	$\approx 3,2$	155
P 25/20	≈ 70 %	-	< 385-405	$\approx 3,2$	156
UV 100	> 99%	> 250	< 385	$\approx 3,2$	157

(BET = spezifische Oberfläche, E_g = Energie der Bandlücke, λ = Wellenlänge der Absorptionskante)

5.2.2 Modellsubstanzen

Die untersuchten Modellsubstanzen umfassen die typischen umweltrelevanten Verbindungen, die auf Rüstungsaltslasten auftreten können: 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT), 2-Amino-4,6-dinitrotoluol

(2-ADNT), 2,4-Diamino-6-nitrotoluol (2,4-DANT) sowie das 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB).

5.2.3 Durchführung der Abbaureaktionen

Die photokatalytischen Abbaureaktionen wurden in einem 150 mL Batchreaktor (Quarzglas) durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit einem Xenon-Hochdruckstrahler (LAX Müller, Lampe: XBO 150W, Osram), da dieser im UV-Bereich eine kontinuierliche spektrale Strahlungsverteilung besitzt und zusätzlich im sichtbaren Bereich ein sonnenähnliches Spektrum emittiert (siehe Abbildung 5.9).

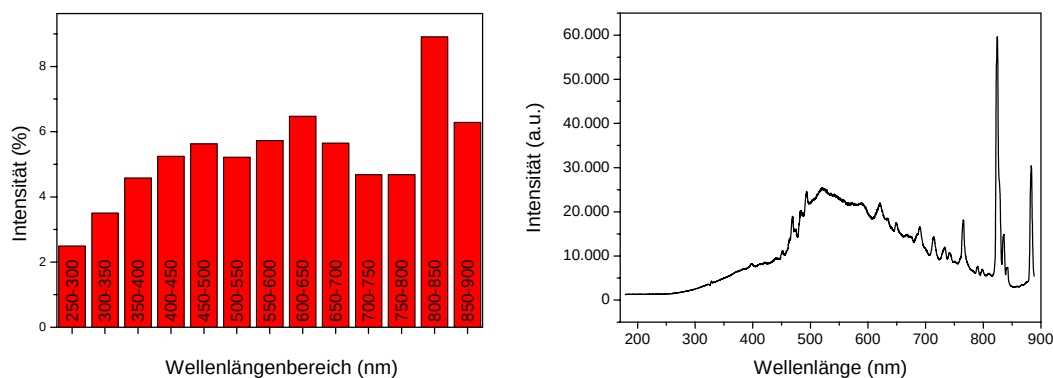


Abbildung 5.9: Prozentuale spektrale Strahlungsleistung (links) [158] und Emissionsspektrum (rechts) der verwendeten Xenonlampe

Innerhalb des Lampenhauses wurde die Strahlung zur Erzeugung eines homogenen Lichtbündels fokussiert und reflektiert. Zur Absorption von Wärmestrahlung wurde der Strahler mit einem gekühlten Flüssigkeitsfilter (Müller; MHO 60) versehen. In Abbildung 5.10 ist der Versuchsaufbau der Apparatur für die photokatalytischen Arbeiten abgebildet.

In einer ersten Versuchsserie wurde die kurzwellige Strahlung mit $\lambda < 320$ nm mittels eines Bandkantenfilters WG 320 (Firma Schott) herausgefiltert. Letzteres ist notwendig, um direkte Photoreaktionen auszuschließen, welche zumeist parallel zu den photokatalytischen Abbaureaktionen stattfinden und sich nur schwer von diesen unterscheiden lassen.



Abbildung 5.10: Schematischer Aufbau der verwendeten Apparatur für den photokatalytischen Abbau

In einer zweiten Versuchsserie wurden Experimente ausschließlich im sichtbaren Bereich des Spektrums durchgeführt. Dazu wurde die UV-Strahlung mit $\lambda < 399$ nm mittels des Kantenfilters KV 399 (Firma Schott) herausgefiltert. Die Transmissionsspektren der verwendeten Kantenfilter sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

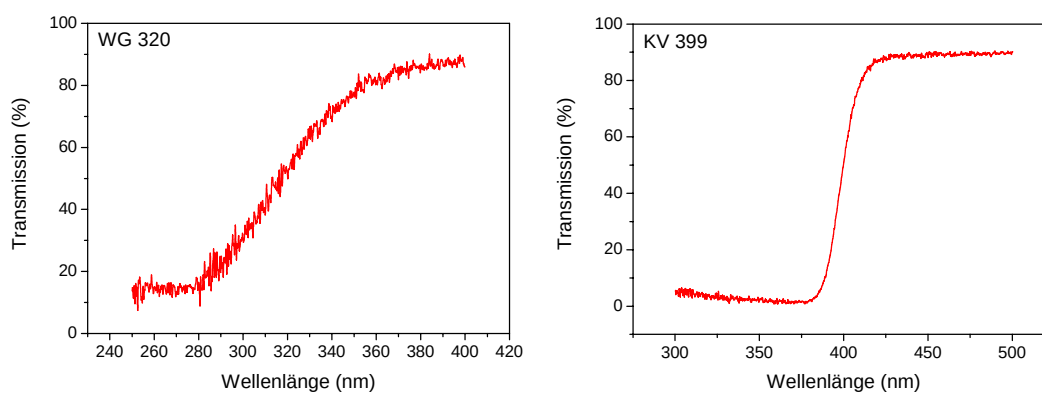


Abbildung 5.11: Transmissionsspektren der Kantenfilter WG 320 (links) und KV 399 (rechts)

Die Strahlungsleistung des Xenonstrahlers wurde näherungsweise aus den Angaben des Herstellers berechnet [158]. Für den Wellenlängenbereich $\lambda = 300\text{-}400\text{ nm}$ (Absorptionskante Anatas $\lambda = 385\text{ nm}$, Absorptionskante Rutil $\lambda = 405\text{ nm}$) ergibt sich eine Strahlungsleistung von $P \approx 159,0\text{ mW}$, für den Wellenlängenbereich $400\text{-}500\text{ nm}$ $P \approx 213,9\text{ mW}$ und für den Wellenlängenbereich von $500\text{-}600\text{ nm}$ $P \approx 215,3\text{ mW}$. Der Photonenfluss ϕ wird nach folgender Formel aus der Strahlungsleistung P berechnet:

$$\phi = \frac{P \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (5.1)$$

mit: h = PLANCK-Konstante P = Strahlungsleistung
 c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum λ = Wellenlänge

Es ergibt sich für den Wellenlängenbereich $300\text{-}400\text{ nm}$ $\phi \approx 1,7\text{ }\mu\text{mol/h}$. Für den Bereich $400\text{-}500\text{ nm}$ $\phi \approx 2,9\text{ }\mu\text{mol/h}$ und für den Bereich $500\text{-}600\text{ nm}$ $\phi \approx 3,6\text{ }\mu\text{mol/h}$. Unter den Annahmen, dass photokatalytische Reaktionen mit Quantenausbeuten von ca. $\eta = 0,1\text{-}10\text{ \%}$ ablaufen, ein Photon ein Schadstoffmolekül mineralisieren kann und alle Photonen auf aktives Katalysatormaterial treffen, können im Wellenlängenbereich von $300\text{-}400\text{ nm}$ maximal $169\text{ }\mu\text{mol}$ Schadstoff pro Stunde mineralisiert werden [116].

5.2.4 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Beim Abbau von organischen Schadstoffen handelt es sich normalerweise um Oxidationsprozesse, daher ist die Anwesenheit von Oxidationsmitteln zwingend erforderlich [119, 123]. Im Fall der Photokatalyse mittels TiO_2 wird im Allgemeinen der im Wasser gelöste Sauerstoff (O_2) als alleiniges Oxidationsmittel verwendet. Dieser fängt unter anderem die in das Leitungsband angeregten Elektronen ab und verhindert damit eine schnelle Rekombination der Elektronen des Leitungsbandes mit den positiven Fehlstellen des Valenzbandes. Viele Autoren berichten, dass der Sauerstoff der Luft zur Aufrechterhaltung der O_2 -Konzentration während der Photokatalyse ausreicht [159, 160]. In den folgenden

Versuchen sollte der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Abbau der Modellsubstanz TNT untersucht werden. Da sich das Einstellen verschiedener Sauerstoffkonzentrationen schwierig gestaltet, wurde in den Experimenten nur zwischen anfänglich luftgesättigter Suspension, kontinuierlich luftgesättigter Suspension und kontinuierlich stickstoffgesättigter Suspension unterschieden [159]. Als Katalysator wurde das Standardpräparat P 25 der Firma Degussa mit einer Konzentration von 1 g/L eingesetzt. Die TNT-Konzentration bei $t = 0$ betrug $100 \mu\text{mol/L}$ und die Versuchsdauer wurde auf 6 h limitiert. Die Abbildungen 5.12 und 5.13 zeigen den normierten, zeitabhängigen Verlauf der TNT-Konzentration und der DOC-Konzentration bei verschiedenen Oxidationsbedingungen und unter Verwendung des spektralen UV-Bereichs (Kantenfilter WG 320, $\lambda > 320 \text{ nm}$).

Während die normierten, zeitabhängigen Verläufe der TNT-Konzentration bei der anfänglich luftgesättigten und kontinuierlich luftgesättigten Suspension keine nennenswerten Unterschiede zeigten, wurde mit der stickstoffgesättigten Suspension ein etwas geringerer TNT-Abbau erzielt.

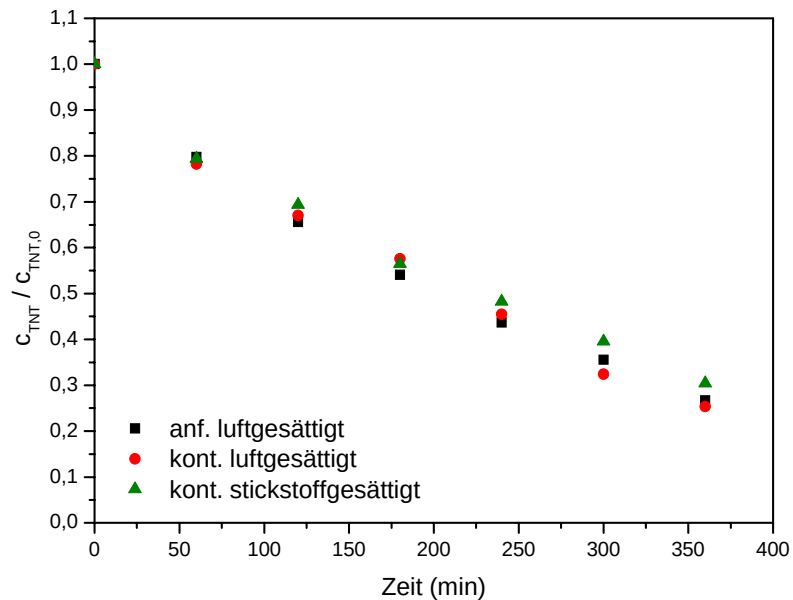


Abbildung 5.12: Einfluss der Oxidationsbedingungen auf den normierten zeitabhängigen TNT-Abbau ($c_{\text{P 25}} = 1 \text{ g/L}$, $c_{\text{TNT},0} = 100 \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Analoge Ergebnisse konnten auch für den normierten zeitabhängigen DOC-Abbau beobachtet werden. Insgesamt ist jedoch der DOC-Abbau gegenüber dem TNT-Abbau deutlich langsamer. Nach 6 h war eine Abnahme der TNT-Konzentration um bis zu 73 % zu beobachten, wohingegen die Mineralisierungsrate im gleichen Zeitraum gerade ≈ 54 % betrug. Die Reihenfolge des normierten zeitabhängigen TNT- und DOC-Abbaus nahm wie folgt zu:

kont. stickstoffgesättigt < anf. luftgesättigt $\approx$ kont. luftgesättigt.

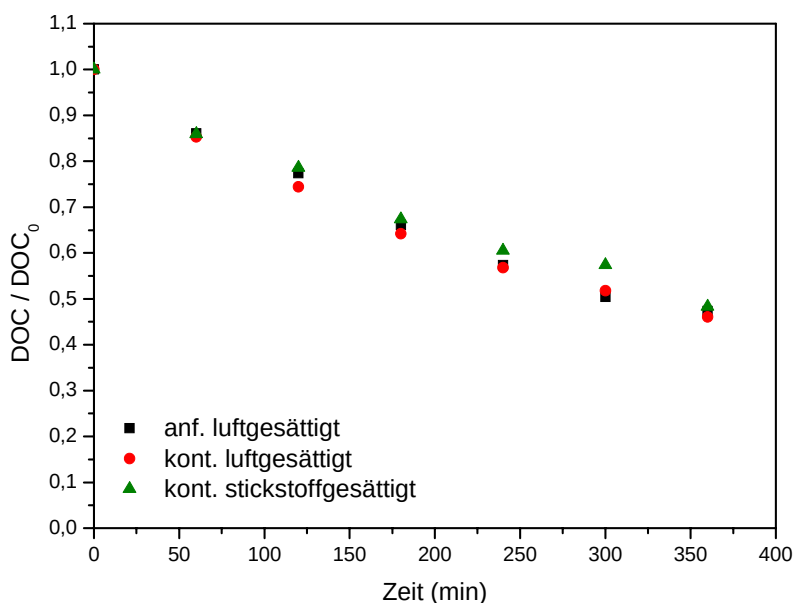


Abbildung 5.13: Einfluss der Oxidationsbedingungen auf den normierten zeitabhängigen DOC-Abbau ($c_{(P\ 25)} = 1$ g/L, $c_{(TNT,0)} = 100$ μ mol/L, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Die gute Abbaurate bei kontinuierlichem Stickstoffstrom war vermutlich darauf zurückzuführen, dass nach wie vor eine ausreichend hohe Sauerstoffkonzentration in der Suspension vorhanden war. Kleine [157] kam in seiner Arbeit zu einem ähnlichen Ergebnis beim Abbau von 4-Chlorphenol. Siebers und Dillert [160], die den zeitabhängigen photokatalytischen Abbau von TNT und TNB untersuchten, zeigen in ihrer Arbeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in einer mit Stickstoff kontinuierlich begasten TiO_2 -Suspension höher war als in einer O_2 -haltigen Suspension. Als Begründung geben die Autoren eine inhibierende Wirkung des Sauerstoffs an. Auf die Untersuchung weiterer TiO_2 -Katalysatoren hinsichtlich ihres Abbauverhaltens unter verschiedenen Oxidationsbedingungen wurde

verzichtet, da angenommen werden kann, dass ein ähnliches Abbauverhalten zu erwarten ist. Insgesamt konnte mit diesen Versuchen gezeigt werden, dass eine zusätzliche Anreicherung der Suspension mit Luft keine nennenswerte Steigerung der Abbaugeschwindigkeiten zur Folge hat.

5.2.5 Optimierung der Katalysatorkonzentration

Es wird angenommen, dass ein für den photokatalytischen Abbau wichtiger Parameter die Katalysatorkonzentration ist, die im direkten Zusammenhang mit den Strahlungsprozessen und der Aktivität der Halbleiterpartikel in der Reaktions-suspension steht. Deshalb wurde in einem ersten Schritt die Katalysatorkonzentration für die Modellsubstanz TNT optimiert. Die Variation der Katalysatorkonzentration erfolgte bei den photokatalytischen Abbaureaktionen exemplarisch mit den Katalysatoren P 25, UV 100 und vlp 7000 im Bereich von 0,5 bis 2 g/L und einer anfänglichen TNT-Konzentration von 100 $\mu\text{mol/L}$. Die Dauer der UV-Bestrahlung wurde für diese Versuche auf 6 h limitiert, und als Kantenfilter wurde ein WG 320 nm verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

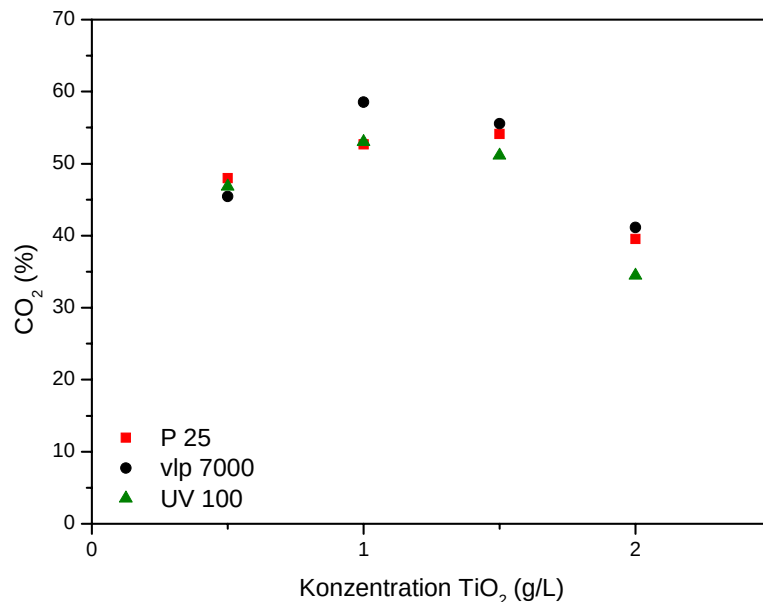


Abbildung 5.14: Prozentuale Entwicklung von CO_2 nach 6 h Bestrahlung bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen ($c_{(\text{TNT},0)} = 100 \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg der Mineralisierungsrate bis zu einer Katalysatorkonzentration von 1 g/L. Eine weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration hatte jedoch keine weitere Steigerung der Mineralisierungsrate zur Folge. Die Ausbildung eines Plateaus bei einer Katalysatorkonzentration von 1-1,5 g/L lässt vermuten, dass in diesem Konzentrationsbereich alle Photonen vollständig benutzt werden [161]. Bei einer Katalysatorkonzentration von 2 g/L ist ein deutlicher Rückgang der Mineralisierungsrate zu beobachten. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei zu hohen Katalysatorkonzentrationen die Abbauprozesse wegen der zunehmenden Abschwächung des eingestrahlt Lichts durch Streu- und Absorptionsprozesse vermindert werden. Unter anderem sinkt dabei die Eindringtiefe der Strahlung, und die Katalysatorpartikel, die weiter von der Strahlungsquelle entfernt sind, werden stärker durch strahlungsquellennahe Katalysatorpartikel abgeschirmt [99, 161]. Bei einer zu geringen Katalysatorkonzentration ist die Reaktion vermutlich durch Diffusionsprozesse limitiert, d.h. die Diffusionszeit der TNT-Moleküle zur reaktiven Katalysatoroberfläche nimmt mit fallendem TiO_2 -Gehalt zu [99, 161]. Daher wurde bei allen weiteren Versuchen mit einer Katalysatorkonzentration von 1 g/L gearbeitet.

5.2.6 Optimierung des pH-Werts

Der pH-Wert ist für die Untersuchung des photokatalytischen Abbaus ein wichtiger Parameter, da sich zum einen das Flachbandpotenzial und die Energieniveaus der Bandkante an der TiO_2 -Oberfläche um -0,059 V pro pH-Wert verschieben, und zum anderen die Beschaffenheit der Oberfläche stark beeinflusst wird. So ist bei pH-Werten $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ die Oberfläche der TiO_2 -Präparate positiv, bei pH-Werten $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ negativ geladen (siehe auch Kapitel 3.2.2.1) [117, 159, 161]. Außerdem hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Lage der Dissoziationsgleichgewichte von organischen Basen und Säuren, d.h. darauf, ob sie geladen oder ungeladen vorliegen [117, 160].

Die Optimierung des pH-Werts erfolgte beim photokatalytischen Abbau mit einer TNT-Konzentration von 100 $\mu\text{mol/L}$ und einer Katalysatorkonzentration von 1 g/L. Wie schon bei den vorhergehenden Optimierungsversuchen wurde die Dauer

der UV-Bestrahlung auf 6 h limitiert und als Kantenfilter ein WG 320 verwendet. Die pH-Werte wurden auf pH 4 und auf pH 7 eingestellt und über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten. Als Vergleich wurde auch ein Versuch ohne pH-Wert-Einstellung durchgeführt. Bei diesem Versuch schwankte der pH-Wert zwischen pH 6,5 und pH 4,0. Die Ergebnisse der normierten zeitabhängigen Verläufe des TNT- und DOC-Abbaus bei verschiedenen pH-Werten sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 für den Standardkatalysator P 25 dargestellt.

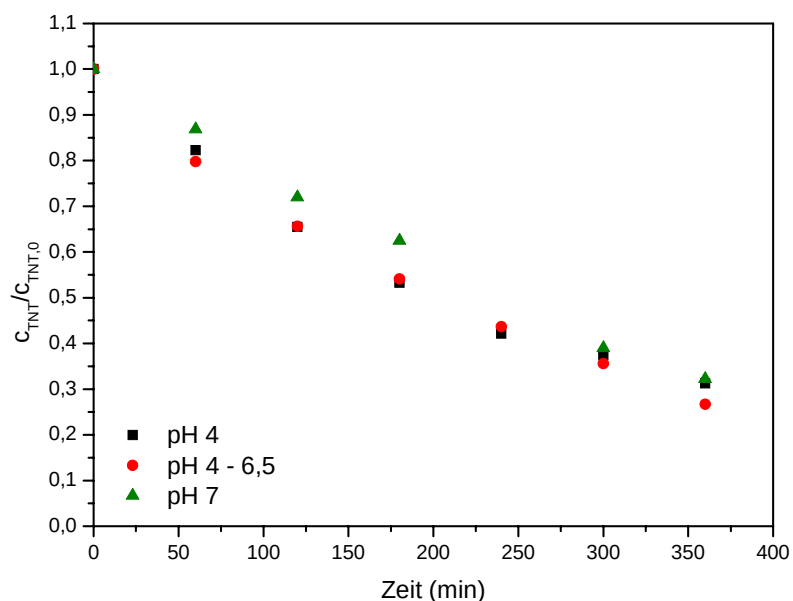


Abbildung 5.15: Normierter zeitabhängiger TNT-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, 150 W Xenonlampe)

Obwohl durch eine Steigerung des pH-Werts eine Absenkung des Valenzbandlevels erreicht und damit auch das Redoxpotenzial des Valenzbandlochs abgesenkt werden kann, wurden im Falle von TNT etwas schlechtere Abbauraten beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen pH-Werten - im sauren pH-Bereich - keine nennenswerten Unterschiede im Abbau bestehen, während der Abbau im neutralen Bereich etwas langsamer stattfindet.

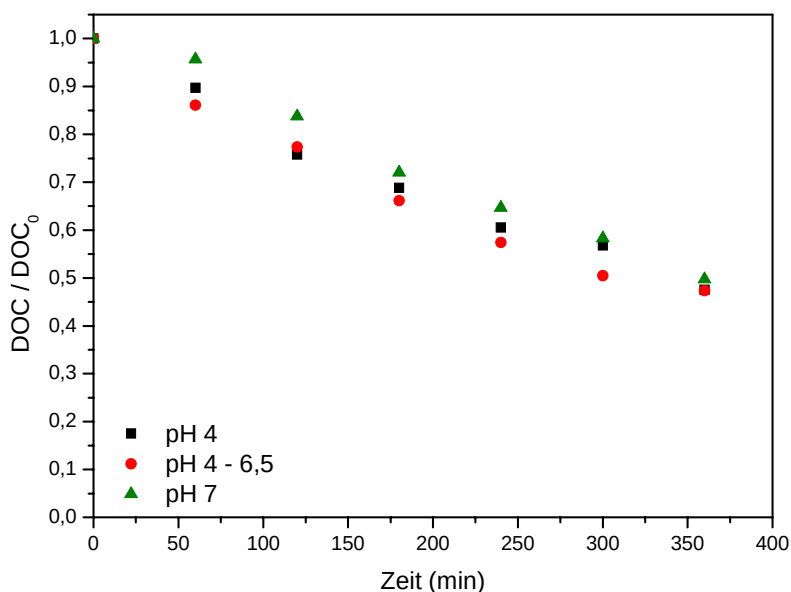


Abbildung 5.16: Normierter zeitabhängiger DOC-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, 150 W Xenonlampe)

Ferner zeigen die Ergebnisse des zeitabhängigen DOC-Abbaus die gleiche pH-Abhängigkeit, sodass insgesamt die folgende pH-Abhängigkeit des TNT-Abbaus beobachtet werden konnte:

$$\text{pH } 7 < \text{pH } 4 \approx \text{pH } 4\text{-}6,5.$$

Dieser Befund wurde bereits häufiger in der Literatur [78, 157, 162] beschrieben und wird auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt. Da sich das TNT aufgrund seiner Struktur als anionischer Elektronendonator verhält, werden Wechselwirkungen bei niedrigen pH-Werten mit Elektronenakzeptoren bevorzugt.

5.2.7 Einfluss der TNT-Substratkonzentration

Bei geringen Substratkonzentrationen können photokatalytische Reaktionen in der Regel mit der Theorie von Langmuir-Hinshelwood (siehe auch Kapitel 3.2.2.3) beschrieben werden [117]. Danach besteht bei photokatalytischen Reaktionen ein direkter Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Substratkonzentration. Mit zunehmender Substratkonzentration nimmt die

Bedeckung der Katalysatoroberfläche bis zur Sättigung zu, was zu einer geringeren Adsorptionswahrscheinlichkeit und damit wiederum zu einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit führt. Darum ist nach der Langmuir-Hinshelwood-Gleichung (Gleichung 3.17, Kapitel 3.2.2.3.) insbesondere für den Bereich hoher Substratkonzentrationen eine Reaktion 0. Ordnung zu erwarten und für den Bereich niedriger Substratkonzentrationen eine Reaktion 1. Ordnung [117]. In diesem Kapitel wurde der Einfluss der TNT-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus untersucht. Für die Untersuchungen wurden TNT-Konzentrationen von 50 $\mu\text{mol/L}$, 100 $\mu\text{mol/L}$ und 440 $\mu\text{mol/L}$ und, wie auch schon in den vorhergehenden Versuchen, der Standardkatalysator P 25, Firma Degussa, unter sonst gleich bleibenden Bedingungen verwendet.

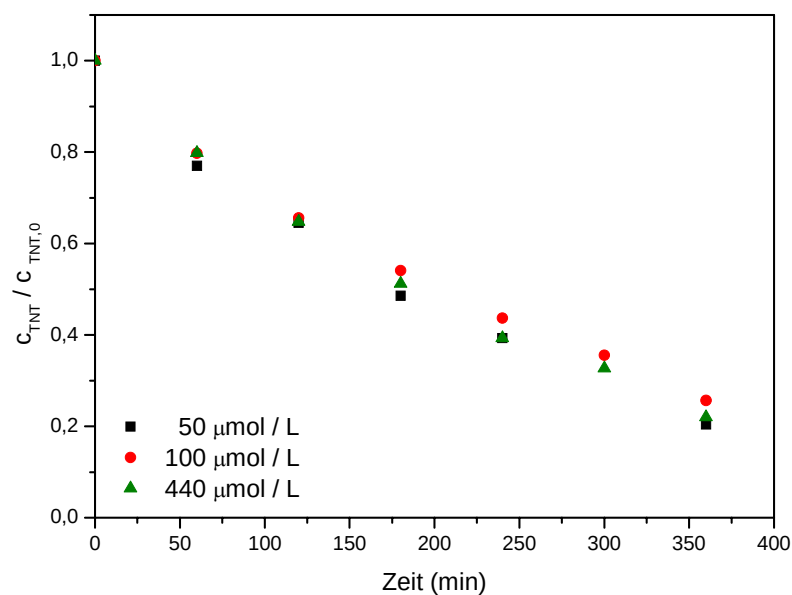


Abbildung 5.17: Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe des TNT-Abbaus bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{\text{P 25}} = 1 \text{ g/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

In den Abbildungen 5.17 und 5.18 sind die normierten zeitabhängigen Verläufe des TNT- und des DOC-Abbaus bei unterschiedlichen TNT-Anfangskonzentrationen dargestellt. Sowohl beim TNT-Abbau als auch beim DOC-Abbau ist der Kurvenverlauf nahezu deckungsgleich.

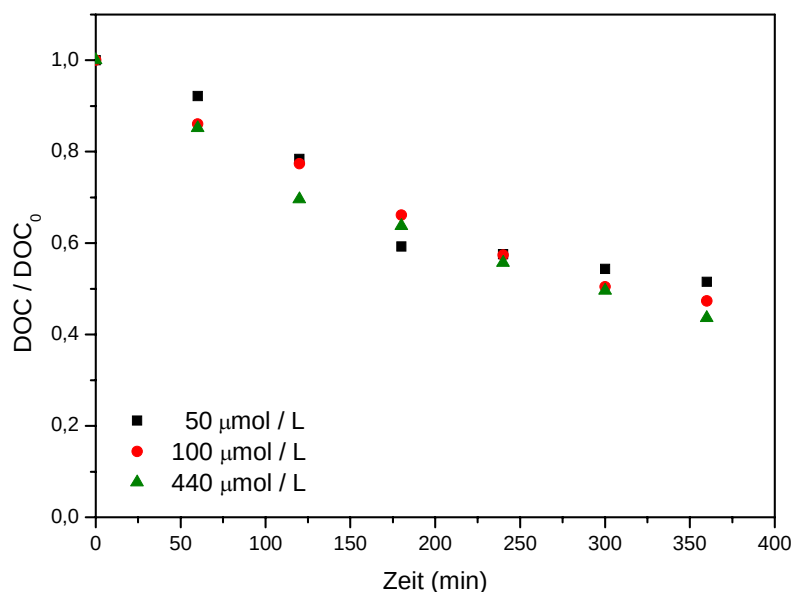


Abbildung 5.18: Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe des DOC-Abbaus bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Deshalb kann angenommen werden, dass bei allen TNT-Konzentrationen die gleiche Reaktionskinetik vorliegt. Unter der Annahme, dass im niedrigen Konzentrationsbereich eine Reaktionskinetik 1. Ordnung vorliegt, kann anhand der Ergebnisse abgeleitet werden, dass die Reaktionskinetik auch über den gesamten Arbeitsbereich (50-440 µmol/L) gültig ist. Ferner konnte diese Annahme auch durch lineare und exponentielle Anpassung der TNT- und DOC-Werte bestätigt werden (siehe auch Kapitel 5.2.8). In allen Fällen war der Korrelationskoeffizient (r^2) der exponentiellen Anpassung ($r^2 > 0,98$) größer als bei der linearen Anpassung ($r^2 > 0,97$). Eine weitere Steigerung der TNT-Konzentration war nicht möglich, da die Löslichkeit von TNT in Wasser auf ca. 570 µmol/L begrenzt ist.

5.2.8 Abbau von TNT mittels UV-Strahlung – Vergleich der Katalysatoren

Ziel dieser Untersuchung war es, unter Einsatz verschiedener, nichtdotierter und dotierter TiO_2 -Präparate eine Verbesserung der photokatalytischen Abbaugeschwindigkeit von TNT und damit eine Verminderung des Energieeintrags zu

erzielen. Als Katalysatoren wurden die in Kapitel 5.2.1 beschriebenen, dotierten TiO₂-Präparate vlp 7000, vlp 7101 und TiO₂-S sowie als Vergleich die kommerziell erhältlichen Katalysatoren P 25, P 25-20, uvlp 7500 und UV 100 benutzt. Als Modellsubstanz wurde, wie auch schon in den Optimierungsversuchen, TNT verwendet. Da der photokatalytische Abbau von TNT mit P 25 als Katalysator hinsichtlich der Zwischenprodukte, der Mechanismen und der Kinetik bereits eingehend untersucht wurde, soll das P 25 an dieser Stelle nur als Referenz verwendet werden [78, 162-163].

Abbildung 5.19 zeigt den normierten zeitabhängigen Konzentrationsverlauf der photokatalytischen, induzierten Reaktion von TNT unter Einsatz der verschiedenen TiO₂-Präparate und von UV-Licht ($\lambda > 320$ nm). Die Katalysatorkonzentration betrug in allen Fällen 1 g/L und die TNT-Konzentration 100 μ mol/L. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen wurde das eingesetzte TNT mit allen Katalysatoren eindeutig umgesetzt. Die oxidative Umwandlung von TNT während des photokatalytischen Abbaus wurde mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung angepasst (siehe auch Kapitel 5.2.4 und Tabelle 5.3). Danach ergab sich für die Konzentrationsabnahme von TNT folgende Reihenfolge in den Aktivitäten der eingesetzten TiO₂-Präparate:

$$k_{(P\ 25-20)} < k_{(P\ 25)} < k_{(vlp\ 7000)} < k_{(UV\ 100)} < k_{(TiO_2-S)} < k_{(uvlp\ 7500)} < k_{(vlp\ 7101)}.$$

Die unterschiedlichen photokatalytischen Aktivitäten der TiO₂-Präparate werden in der Literatur hauptsächlich anhand der unterschiedlichen Materialeigenschaften erklärt (siehe auch Kapitel 5.2.1) [159]. So kann bei den Präparaten vlp 7000 und UV 100 die große spezifische Oberfläche als Begründung für die gute photokatalytische Aktivität herangezogen werden. Diese Begründung korreliert mit der schnellen Abnahme der TNT-Konzentration während des photokatalytischen Abbaus. Als Grund für die niedrige photokatalytische Aktivität des TiO₂-Präparats P 25 kann ebenfalls die spezifische Oberfläche, die mit 50 m²/g sehr gering ist, herangezogen werden. Außerdem ist auch zu beachten, dass die beiden Präparate P 25 und P 25-20 aus den beiden Modifikationen Rutil und Anatas bestehen.

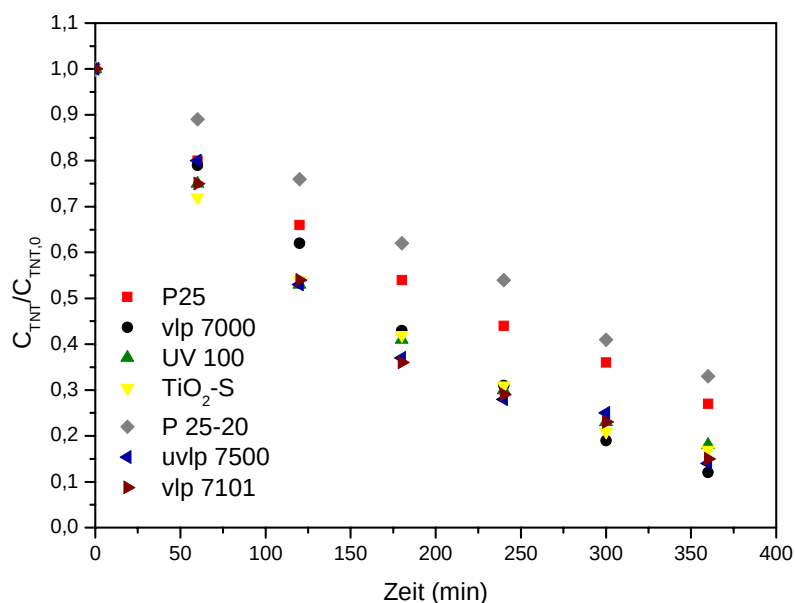


Abbildung 5.19: Normierte zeitabhängige Verläufe der TNT-Konzentration während der Photokatalyse mittels unterschiedlicher TiO₂-Präparate ($c_{\text{(Katalysator)}} = 1 \text{ g/L}$, $c_{\text{(TNT,0)}} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

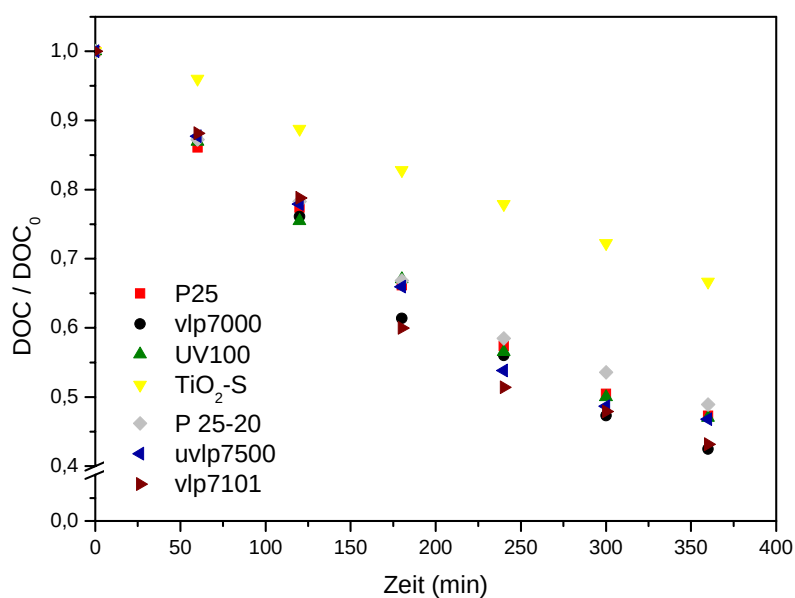


Abbildung 5.20: Normierte zeitabhängige Verläufe der DOC-Konzentration während des photokatalytischen Abbaus von TNT mittels unterschiedlicher TiO₂-Präparate ($c_{\text{(Katalysator)}} = 1 \text{ g/L}$, $c_{\text{(TNT,0)}} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Dabei kann angenommen werden, dass die höhere Elektron/Loch-Rekombination der Rutil-Modifikation und die damit einhergehende schlechtere Adsorption von Sauerstoff sowie die geringere Bildung von $\text{OH}^\bullet$ -Radikalen für die verminderte photokatalytische Aktivität verantwortlich sind.

Parallel zu den zeitabhängigen TNT-Konzentrationsmessungen mittels HPLC wurden die Aktivitäten der Katalysatoren mit den zeitabhängigen DOC-Messungen verifiziert (siehe Abbildung 5.20). Diese Untersuchungsmethode bietet den Vorteil, dass der Mineralisierungsgrad bestimmt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit der HPLC ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der TiO_2 -Präparate, bezogen auf den TNT-Abbau, nur eingeschränkt mit den DOC-Messungen korrelieren. Hier war die Aktivitätsreihenfolge der eingesetzten TiO_2 -Präparate die Folgende:

$$k_{(\text{TiO}_2\text{-S})} < k_{(\text{P 25-20})} < k_{(\text{P 25})} \approx k_{(\text{UV 100})} \approx k_{(\text{vlp 7500})} < k_{(\text{vlp 7000})} \approx k_{(\text{vlp 7101})}$$

Wie auch schon bei den HPLC-Messungen wiesen das vlp 7101 und das vlp 7000 mit einer Mineralisierungsrate von ca. 57 % nach 6 h die höchste photokatalytische Aktivität auf. Das UV 100, P 25 und das P 25-20 zeigten eine etwas geringere Aktivität. Etwas verwunderlich ist die mit dieser Untersuchungsmethode ermittelte Aktivität des $\text{TiO}_2\text{-S}$, da die Reaktionsgeschwindigkeit des DOC-Abbaus im Vergleich zum zeitabhängigen TNT-Abbau viel geringer ausfiel.

Bei keinem der untersuchten TiO_2 -Präparate entsprach die Reaktionsgeschwindigkeit des TNT-Abbaus den Werten des DOC-Abbaus. Alle Präparate zeigten bei der Korrelation der DOC-Abnahme mit der TNT-Konzentrationsabnahme eine wesentlich geringere DOC-Abnahme, wobei die Differenz nach 6 h beim P 25 mit 21 % und P 25-20 mit 18 % am geringsten und bei den dotierten TiO_2 -Präparaten mit mehr als 30 % am größten ausfiel. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass TNT zwar schnell transformiert wird, sich aber einige der Transformationsprodukte, wie beispielsweise das TNB, nur schwer mineralisieren lassen. Die Bildung dieser schwer abbaubaren Transformationsprodukte wird bei den dotierten Präparaten und dem UV 100 begünstigt. Auf eine genauere Untersuchung der beim photokatalytischen Abbau entstandenen Transformationsprodukte wurde an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 5.3: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und Korrelationskoeffizienten r^2 des TNT- und DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten und UV-Licht entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung

	TNT-Abbau		DOC-Abbau	
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	r^2	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	R^2
P 25	3,51	0,9986	2,23	0,9949
vlp 7000	4,84	0,9821	2,45	0,9949
UV 100	4,98	0,9984	2,25	0,9951
TiO_2-S	5,02	0,9983	1,07	0,9911
P 25-20	2,72	0,9858	2,11	0,9946
uvlp 7500	5,08	0,9964	2,31	0,9939
vlp 7101	5,19	0,9938	2,49	0,9896

5.2.9 Abbau weiterer Nitroaromaten mittels UV-Strahlung

Im Hinblick auf die Verwendung und Optimierung eines kombiniert mikrobiologisch-chemischen Abbauprozesses ist es zwingend erforderlich, auch die bei dem mikrobiologischen Abbau entstandenen Transformationsprodukte hinsichtlich ihrer photokatalytischen Abbaueigenschaften näher zu untersuchen. Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, handelt es sich bei den Transformationsprodukten um die ADNT-, DANT- und die Azoxyverbindungen. Die photokatalytische Untersuchung der Azoxyverbindungen ist in diesen Versuchen vernachlässigbar, da diese hauptsächlich in den Zellen verbleiben und mit den Zellen „abgeerntet“ werden können. Daher wurden nur die im Überstand nachweisbaren ADNT und das 2,4-DANT in diesem Kapitel betrachtet.

Die folgenden photokatalytischen Abbauprozesse wurden unter den zuvor optimierten Bedingungen durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug bei allen Versuchen 1 g/L und die Substratkonzentration 100 $\mu\text{mol/L}$. Als Wellenlängenfilter wurde der WG 320 verwendet. Bei den Versuchen wurden nur die TiO_2 -Präparate verwendet, die sich beim Abbau vom TNT bereits bewährt hatten: das dotierte vlp 7000, das reine Anatas-Präparat UV 100 und der Standardkatalysator P 25. In Tabelle 5.4 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des zeitabhängigen Substratabbaus und des zeitabhängigen DOC-Abbaus dargestellt. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit des zeitabhängigen 2-ADNT- und 2,4-

DANT-Abbaus wurde mit dem TiO₂-Präparat P 25 erzielt. Beim 4-ADNT zeigte das UV 100 die größte Aktivität. Die Ergebnisse des DOC-Abbaus unterschieden sich von denen des Substratabbaus. Im Falle des 2-ADNT zeigten das vlp 7000, beim 4-ADNT das P 25 und beim 2,4-DANT das UV 100 die größte Aktivität.

Tabelle 5.4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des zeitabhängigen 2-ADNT- und 4-ADNT-Abbaus sowie des 2,4-DANT-Abbaus und des entsprechenden DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO₂-Präparaten und UV-Licht entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung

	2-ADNT-Abbau	4-ADNT-Abbau	2,4-DANT-Abbau
	HPLC	HPLC	HPLC
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$
P 25	6,65	6,09	11,78
vlp 7000	6,54	6,12	10,70
UV 100	6,63	6,25	11,45
	DOC	DOC	DOC
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$
P 25	2,37	2,60	3,09
vlp 7000	2,67	2,51	3,27
UV 100	2,33	2,46	3,54

Die Korrelationskoeffizienten r^2 waren bei allen Messungen $r^2 > 0,95$

Allerdings waren die Unterschiede der Aktivitäten der verschiedenen TiO₂-Präparate beim Abbau eines Substrats gering und lagen in den meisten Fällen innerhalb des Fehlerbereichs der Messung ($\sigma = \pm 7 \%$).

Weiterhin fällt auf, dass beim Vergleich des zeitabhängigen 4-ADNT- und 2-ADNT-Abbaus (siehe auch Abbildung 5.21 und Tabelle 5.4) sowie des jeweiligen DOC-Abbaus (siehe auch Abbildung 5.22 und Tabelle 5.4), 2-ADNT besser als das 4-ADNT abgebaut wurde. Das 2,4-DANT wurde wiederum besser als die beiden ADNT abgebaut. Beim direkten Vergleich der ADNT und des DANT mit dem TNT (siehe auch Kapitel 5.2.8) zeigt sich, dass das TNT die geringste Abbaugeschwindigkeit besitzt.

Insgesamt stieg die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Reihenfolge:

$$k_{(\text{TNT})} < k_{(4\text{-ADNT})} < k_{(2\text{-ADNT})} < k_{(2,4\text{-DANT})}$$

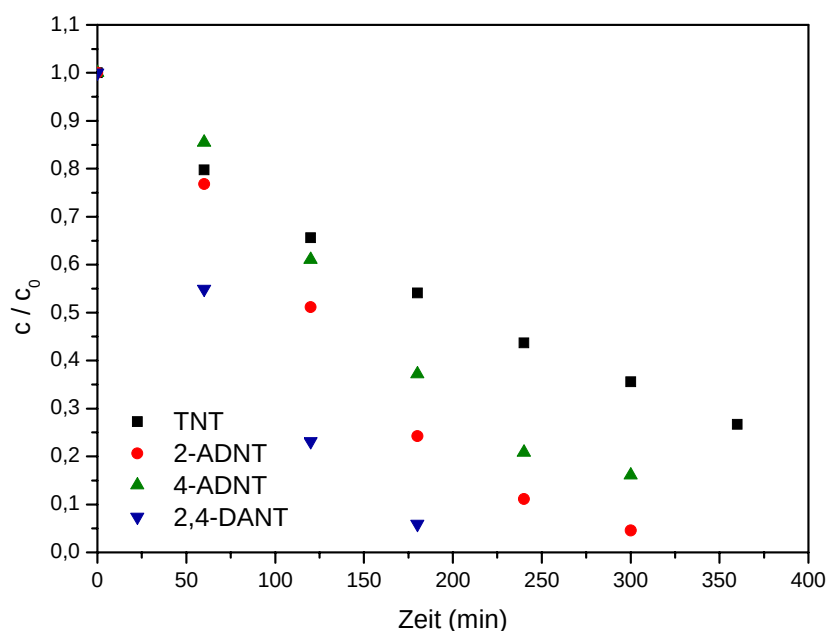


Abbildung 5.21: Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe einiger Nitroaromaten während des photokatalytischen Abbaus unter Verwendung von UV-Licht ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat},0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Diese Befunde sind nicht ungewöhnlich und wurden schon häufiger in der Literatur beschrieben [73, 139, 165].

Als Begründung für den schnelleren photokatalytischen Abbau der ADNT und des DANT gegenüber dem TNT ist der Einfluss der Aminogruppe am aromatischen Ring zu nennen. Die Aminogruppe hat im Gegensatz zur Nitrogruppe einen aktivierenden Effekt auf den aromatischen Ring, d.h. der Abbau/die Mineralisierung durch elektrophile Addition, wie sie bei Radikalen stattfindet, wird erleichtert. Auch die größere Reaktionsgeschwindigkeit des 2,4-DANT lässt sich zwanglos dadurch erklären.

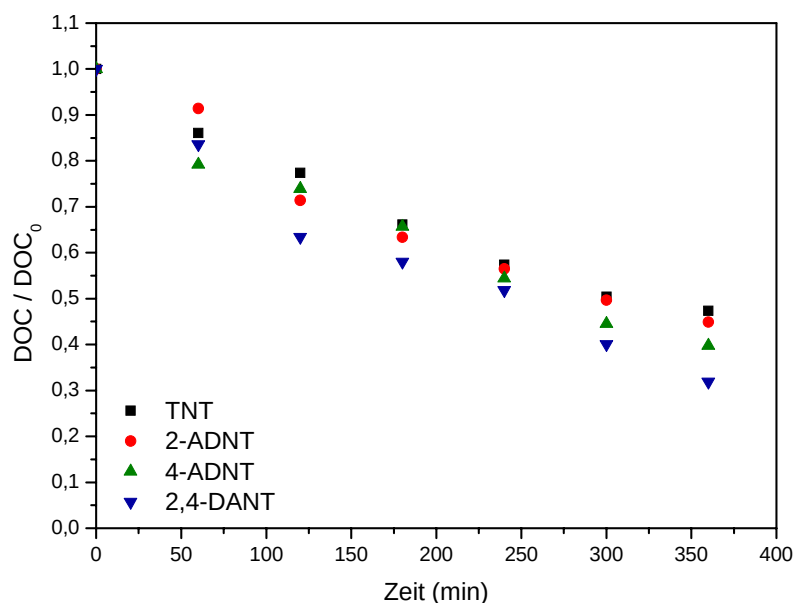


Abbildung 5.22: Normierter zeitabhängiger DOC-Abbau einiger Nitroaromaten während der Photokatalyse unter Verwendung von UV-Licht ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat},0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Der Befund, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des 2-ADNT größer als die des 4-ADNT ist, kann jedoch nur anhand der Regioselektivität erklärt werden. Nitrogruppen in den beiden *ortho*-Positionen vermindern die Reaktivität von Nitroaromaten, da durch intramolekulare H-Abstraktion die Bildung eines Aci-quinoid-Intermediates stattfindet. Dieses Intermediat ist sehr stabil und lässt sich nicht durch Hydroxylradikale angreifen [73, 165].

Beim Vergleich der HPLC- mit den DOC-Ergebnissen des photokatalytischen Abbaus zeigt sich, dass im Fall des TNT die Ergebnisse am besten miteinander korrelieren. Am geringsten ist die Korrelation beim 2,4-DANT, d.h. dass beim 2,4-DANT die Transformationsrate sehr groß ist, die Mineralisierungsrate jedoch deutlich geringer. So war die 2,4-DANT-Konzentration nach einer Versuchsdauer von 6 h geringer als die Nachweisgrenze. Die Mineralisierungsrate betrug im gleichen Zeitraum jedoch erst 69 %.

5.2.10 Abbau von TNT im sichtbaren Spektralbereich – Vergleich der Katalysatoren

In diesem Teilbereich wurde der Abbau von TNT im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Alle anderen Parameter wurden unter optimierten Bedingungen eingesetzt. Als Kantenfilter wurde der KV 399 ($\lambda > 399$ nm) der Firma Schott verwendet. Auch in diesem Fall wurde der photokatalytische Abbau mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung angepasst. Alle verwendeten Katalysatoren zeigten im Bereich des sichtbaren Spektralbereichs schlechtere Abbauraten als mit UV-Strahlung. In Tabelle 5.5 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des zeitabhängigen TNT-Abbaus (siehe auch Abbildung 5.23) dargestellt.

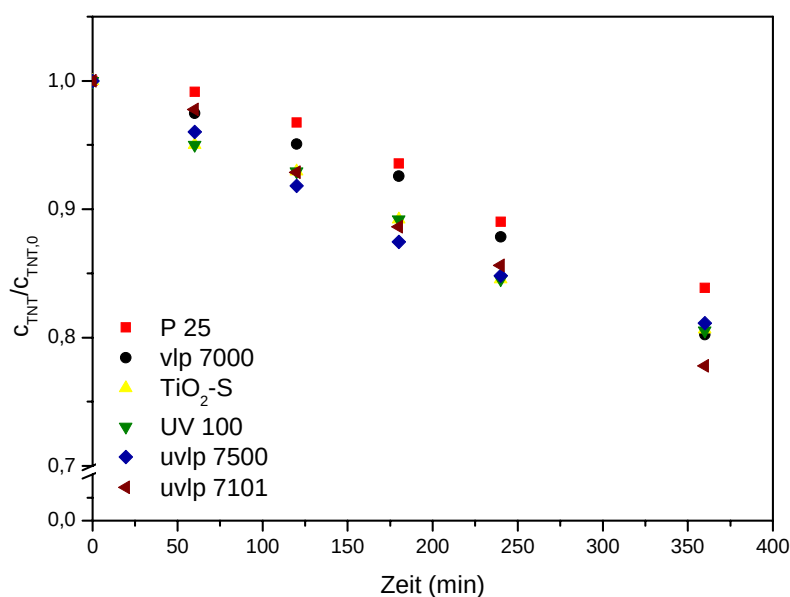


Abbildung 5.23: Normierte zeitabhängige Verläufe des TNT-Abbaus unter Verwendung von sichtbarem Licht mittels unterschiedlicher TiO₂-Präparate ($c_{\text{Katalysator}} = 1$ g/L, $c_{\text{TNT}} = 100$ $\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

Tabelle 5.5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und Korrelationskoeffizienten r^2 des zeitabhängigen TNT- und DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten im sichtbaren Spektralbereich

	TNT-Abbau		DOC-Abbau	
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	r^2	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	r^2
P 25	0,45	0,94401	< 0,3	-
Vlp 7000	0,55	0,96160	0,56	0,99451
UV 100	0,64	0,98273	< 0,3	-
$\text{TiO}_2\text{-S}$	0,64	0,98190	0,64	0,97266
uvlp 7500	0,65	0,97164	0,64	0,96630
Vlp 7101	0,67	0,98791	< 0,3	-

Anhand der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen TiO_2 -Präparate ist erkennbar, dass der Abbau von TNT im sichtbaren Spektralbereich um das 7- bis 8-Fache langsamer erfolgt als unter UV-Licht. So sind nach 6 h gerade einmal ca. 20 % des ursprünglich vorhandenen TNT abgebaut worden. Die geringere Abbaugeschwindigkeit folgt aus den regioselektiven Eigenschaften des TNT. Durch die symmetrisch angeordneten Nitrogruppen des TNT wird der aromatische Kern für den photokatalytischen Abbau deaktiviert. Die Ergebnisse des HPLC-Abbaus korrelieren in großem Umfang mit denen des DOC-Abbaus. Daraus kann geschlossen werden, dass der TNT-Anteil, der nicht mehr im Überstand nachgewiesen werden konnte, vollständig mineralisiert wurde. Auf die Darstellung der normierten zeitlichen DOC-Verläufe wird an dieser Stelle verzichtet.

5.2.11 Abbau weiterer Nitroaromaten im sichtbaren Spektralbereich

In diesem Kapitel wurden die Transformationsprodukte des mikrobiologischen Abbaus hinsichtlich ihres photokatalytischen Abbauverhaltens unter Verwendung von sichtbarem Licht untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Abbaugeschwindigkeiten der ADNT und von DANT unter sichtbarem Licht bei allen hier verwendeten Katalysatoren deutlich höher sind als beim Abbau von TNT selbst. Die Steigerung der Abbaugeschwindigkeiten beim Übergang von TNT zu den ADNT stimmen gut mit den Ergebnissen unter den UV-Bedingungen in den Kapiteln 5.2.8 und 5.2.9 überein.

Ferner ist bei diesen Versuchen erstmalig ein eindeutiger Unterschied zwischen den dotierten und den nichtdotierten TiO_2 -Präparaten zu erkennen. Die dotierten Katalysatoren zeigten eine um bis zu 3-fach bessere Abbauleistung gegenüber den nichtdotierten Katalysatoren. Die größten Reaktionsgeschwindigkeiten konnten mit den beiden dotierten TiO_2 -Präparaten vlp 7000 und TiO_2 -S beobachtet werden. Das vlp 7000 ist bei den HPLC-Ergebnissen eindeutig das bessere Präparat. Bei den Ergebnissen des DOC-Abbaus sind die Verhältnisse nicht eindeutig. Im Falle der ADNT ist der Abbau mit dem TiO_2 -S schneller, beim 2,4-DANT ist das vlp 7000 das bessere Präparat. Im Vergleich der beiden nichtdotierten Präparate zeigt das P 25 die größere Aktivität. Die Begründung liegt vermutlich in der Zusammensetzung aus den beiden Modifikationen Anatas und Rutil. Da die Bandkante des Rutils bei 405 nm (die Bandkante von Anatas liegt bei 390 nm) liegt, absorbiert der Katalysator auch geringfügig im sichtbaren Spektralbereich. Die Reihenfolge der photokatalytischen Aktivitäten der eingesetzten TiO_2 -Präparate ist die Folgende:

$$k_{(\text{UV } 100)} < k_{(\text{P } 25)} < k_{(\text{TiO}_2\text{-S})} \approx k_{(\text{vlp } 7000)}$$

Insgesamt verlief der Abbau des 2,4-DANT aufgrund seiner regioselektiven Eigenschaften am schnellsten, wie auch schon bei den vorhergehenden Versuchen festgestellt wurde. Der Vergleich des 4-ADNT mit dem 2-ADNT zeigt, dass im Allgemeinen die Abbaugeschwindigkeit des 2-ADNT größer ist. Eine Ausnahme bildet hier das P 25, bei dem die Ergebnisse gegenläufig waren. Damit kann im sichtbaren Spektralbereich generell die folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Substrate beobachtet werden:

$$k_{(\text{TNT})} < k_{(4\text{-ADNT})} < k_{(2\text{-ADNT})} < k_{(2,4\text{-DANT})}$$

Tabelle 5.6: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des zeitabhängigen 2-ADNT- und 4-ADNT-Abbaus sowie des 2,4-DANT-Abbaus und des entsprechenden DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten im sichtbaren Spektralbereich

	2-ADNT-Abbau	4-ADNT-Abbau	2,4-DANT-Abbau
	HPLC	HPLC	HPLC
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$
P 25	0,79	0,89	2,08
vlp 7000	1,57	1,16	6,87
$\text{TiO}_2\text{-S}$	1,36	0,84	6,11
UV 100	0,70	0,59	1,26

	DOC	DOC	DOC
	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	$k [10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$
P 25	0,43	< 0,3	0,62
vlp 7000	0,63	0,50	2,39
$\text{TiO}_2\text{-S}$	0,69	0,67	2,11
UV 100	0,47	< 0,3	0,60

Die Korrelationskoeffizienten r^2 waren bei allen Messungen $r^2 > 0,95$

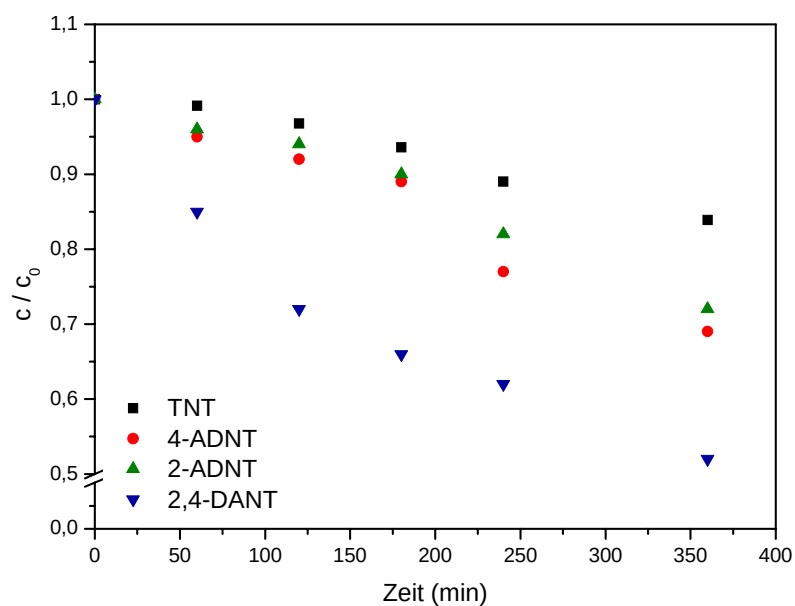


Abbildung 5.24: Normierter zeitabhängiger Verlauf der Nitroaromatenkonzentration während der Photokatalyse im sichtbaren Spektralbereich am Beispiel des Standardkatalysators P 25 ($c_{(\text{P}25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat},0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)

5.3 Kombiniert mikrobiologisch-chemischer Abbau

Bei diesen kombiniert mikrobiologisch-chemischen Abbauprobungen wurde zunächst in der ersten Stufe TNT unter nicht optimierten mikrobiologischen Bedingungen mit *R. terrigena* abgebaut. In der zweiten Stufe wurden das im Überstand verbliebene TNT sowie die gebildeten Transformationsprodukte photokatalytisch behandelt.

Die mikrobiologischen Bedingungen wurden bei diesem Versuch geändert, um noch ausreichend TNT im Überstand für weitergehende Versuche vorzufinden. Dabei wurde für den mikrobiologischen Teilschritt eine Ansatzmenge von 5 L gewählt und der Versuch nach einer Dauer von 24 h unterbrochen. Die eine Hälfte (2,5 L mikrobiologische Behandlung) wurde sofort zentrifugiert, filtriert und eingefroren, mit der anderen wurde der Versuch zur Kontrolle fortgeführt. Nach 96 h wurde der Versuch beendet, und der zweite Teil des Ansatzes wurde ebenfalls zentrifugiert, filtriert, vermessen und eingefroren (siehe auch Kapitel 5.1). Für den photokatalytischen Teilschritt wurden dann von dem zuvor mikrobiologisch behandelten Ansatz (nach 24 h) Aliquote abgenommen und unter den optimierten Bedingungen batchweise photokatalytisch mittels UV-Licht ($\lambda > 320 \text{ nm}$) abgebaut. In Abbildung 5.25 sind die Ergebnisse des kombiniert mikrobiologisch-chemischen Abbaus von zunächst ausschließlich TNT unter Verwendung der Katalysatoren vlp 7000, UV 100, $\text{TiO}_2\text{-S}$ und P 25 dargestellt. Aufgrund des zusätzlichen Anteils an organischem Material konnte der Abbau bei diesen Versuchen nur HPLC-analytisch verfolgt werden. Der mikrobiologische Teilschritt zeigte den nach den geänderten Bedingungen erwarteten schlechteren Verlauf. So konnten nach 24 h noch mehr als 75 % des ursprünglich vorhandenen TNT detektiert werden (siehe zum Vergleich auch Kapitel 5.1).

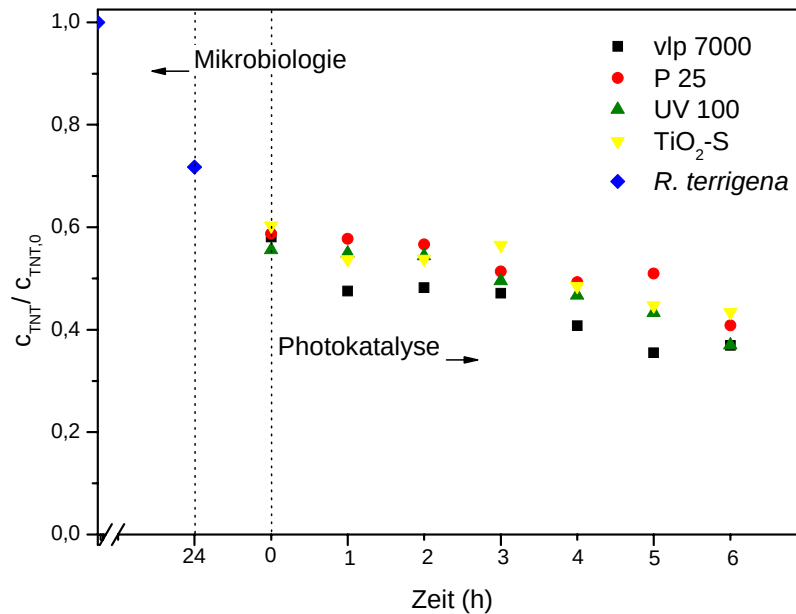


Abbildung 5.25: Mikrobiologisch-chemischer Abbau von TNT

Nach der mikrobiologischen Stufe gingen bei den weiteren Behandlungsschritten sowie dem Transfer zur photokatalytischen Stufe zwischen 11,4-18,2 % an TNT verloren, was unter anderem auch darauf zurückzuführen ist, dass ein Teil des TNT an den Katalysator adsorbiert wurde. Der Abbau während der photokatalytischen Behandlungsstufe zeigte jedoch nicht den erwarteten Verlauf. Bei allen verwendeten Katalysatoren war die Abbaugeschwindigkeit der Photokatalyse deutlich langsamer als mit den Reinsubstanzen (siehe auch Kapitel 5.2.8), sodass nach einer Abbaupzeit von 6 h nur zwischen 15 % und 20 % des ursprünglich in der Suspension vorhandenen TNT transformiert waren. Als Gründe hierfür sind zum einen die Trübung der Abbaulösung und die damit verbundene Zunahme der Streuung des Lichts zu nennen, aber auch die Adsorption von organischem Material an der Katalysatoroberfläche und die damit einhergehende Verminderung der aktiven Katalysatoroberfläche. Beim Vergleich der verschiedenen Katalysatoren zeigte sich, dass die Abbaugeschwindigkeit in dieser Reihenfolge anstieg: P 25 < TiO₂-S ≈ UV 100 < vlp 7000.

Bei Korrelation der Ergebnisse mit den gemessenen BET-Oberflächen der verschiedenen Katalysatoren kann ein direkter Zusammenhang zwischen der

Katalysatoroberfläche und der Abbaugeschwindigkeit nicht ausgeschlossen werden.

Der photokatalytische Abbau der TNT-Transformationsprodukte, die sich während des mikrobiologischen Abbaus gebildet hatten, wurde ebenfalls HPLC-analytisch untersucht und ist in Abbildung 5.26 dargestellt.

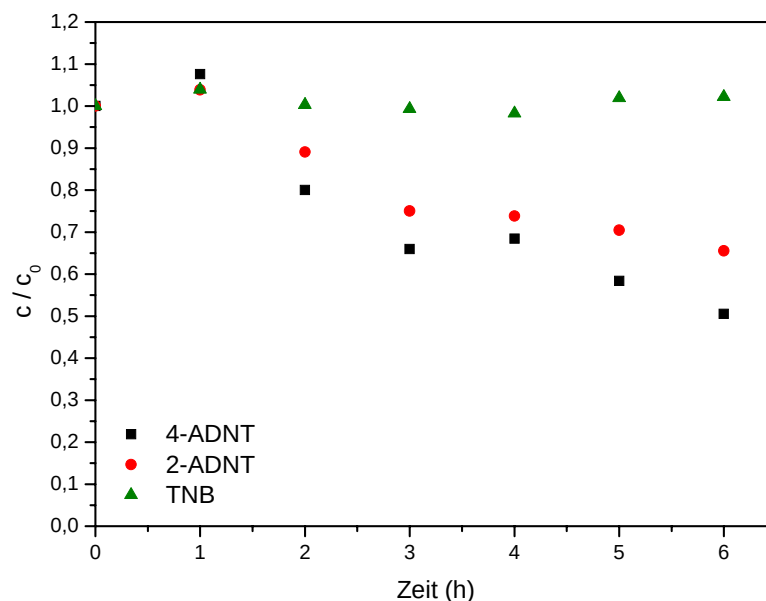


Abbildung 5.26: Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe der ADNT und TNB während der photokatalytischen Behandlung

Auch der photokatalytische Abbau der Aminonitrotoluole war in dieser Versuchsserie deutlich langsamer als bei den Reinsubstanzen (siehe auch Kapitel 5.2.9). So konnten nach einer Abbauzeit von 6 h immer noch mehr als 50 % der ursprünglich in der Suspension vorhandenen ADNT wiedergefunden werden. Vermutlich wird auch in diesem Fall die Oberfläche des TiO_2 -Präparats durch die organische Matrix belegt, sodass eine Adsorption der Substrate stark behindert wurde.

Die Bildung des TNB erfolgte nicht während des eigentlichen mikrobiologischen Abbaus, sondern konnte erst nach dem Autoklavieren detektiert werden. Vermutlich entstand es durch die beim Autoklavieren vorherrschenden Bedingungen in geringen Mengen aus TNT [166]. Der zeitabhängige TNB-Konzentrationsverlauf (siehe Abbildung 5.26) zeigt, dass sich das TNB nur

langsam photokatalytisch abbauen lässt. Aufgrund der fehlenden Methylgruppe deaktiviert TNB, noch stärker als das TNT, den aromatischen Ring und erschwert damit den Angriff von Hydroxylradikalen.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die photokatalytische Nachbearbeitung des mikrobiologisch-chemischen Abbaus mittels sichtbaren Lichts durchgeführt. Der Abbau erfolgte - wie auch schon bei den vorhergehenden Versuchen - unter UV-Strahlung. Einzig der Kantenfilter ($\lambda > 399$) des Hochdruckstrahlers wurde ausgetauscht. Der photokatalytische Teilbereich wurde nur mit den beiden tageslichtaktiven Katalysatoren vlp 7000 und $\text{TiO}_2\text{-S}$ durchgeführt. In Abbildung 5.27 sind die Ergebnisse des mikrobiologisch-chemischen Abbaus mittels sichtbaren Lichts dargestellt. Auch bei diesen Versuchen schien zunächst eine Adsorption von TNT an den Katalysator stattzufinden, die in diesem Fall bei 5,4-7,3 % lag. Sowohl mit dem vlp 7000 als auch mit dem $\text{TiO}_2\text{-S}$ konnte kein nennenswerter TNT-Abbau beobachtet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen, die mit den Reinsubstanzen erzielt wurden (siehe auch Kapitel 5.2.10).

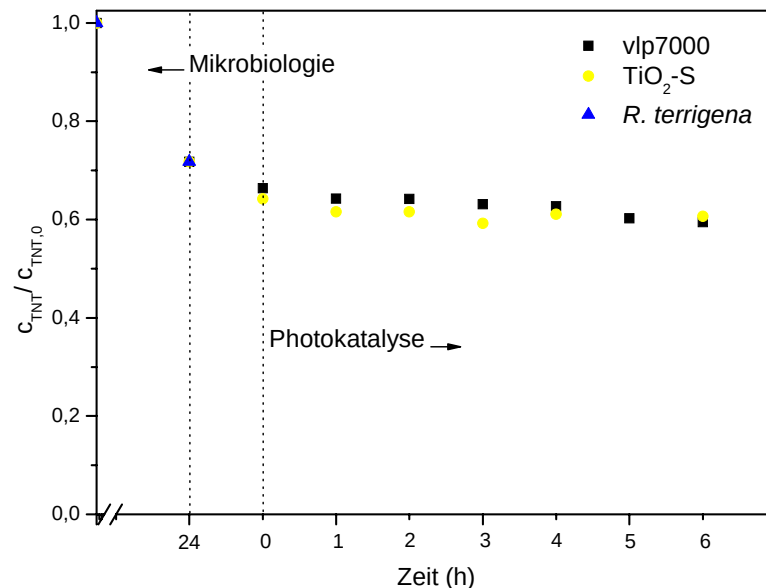


Abbildung 5.27: Mikrobiologisch-chemischer Abbau von TNT unter Verwendung von sichtbarem Licht

Abbildung 5.28 zeigt den photokatalytischen Abbau der beim mikrobiologischen Abbau entstandenen Transformationsprodukte unter Verwendung von sichtbarem Licht. Die Abbaugeschwindigkeiten sind bei allen Nitroaromaten geringer als bei den mit UV-Licht durchgeführten Versuchen. So sind nach einer Versuchsdauer von 6 h gerade 10-15 % der ursprünglich vorhandenen Nitroaromaten abgebaut worden. Auch in dieser Versuchsserie konnte TNB detektiert werden.

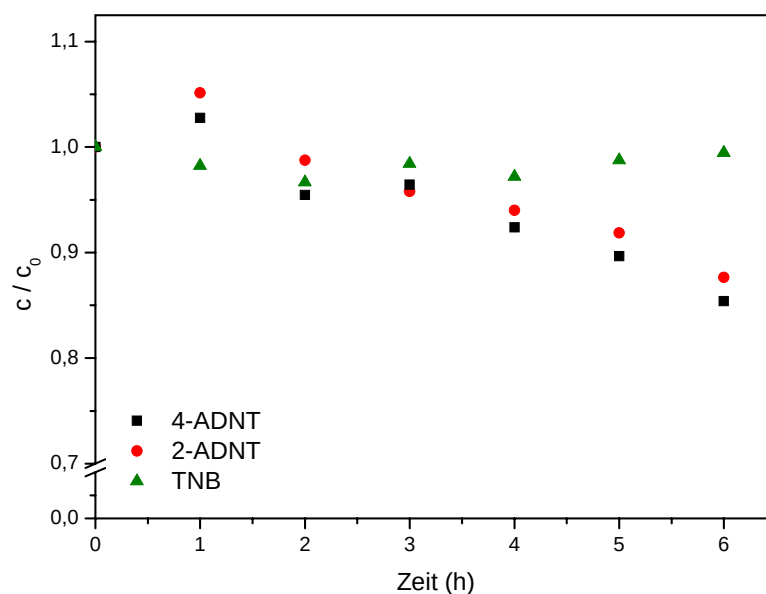


Abbildung 5.28: Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe von den ADNT und TNB während der photokatalytischen Behandlung

Als Ursache für den Anstieg der ADNT-Konzentrationen nach einer Stunde sind Sorptionsvorgänge zwischen der organischen Matrix und/oder dem TiO_2 -Präparat und der Suspension zu nennen. Möglicherweise wurden während des Versuchs aufgrund der energiereichen Strahlung kovalente Bindungen an die organische Matrix zerstört und damit die zuvor adsorbierten ADNT wieder in die Suspension desorbiert.

5.4 Zusammenfassung & Diskussion der photokatalytischen Abbaureaktionen

Zur Optimierung des photokatalytischen Abbaus wurde der Einfluss einer Reihe wichtiger Parameter, wie beispielsweise der pH-Wert, die Substratkonzentration oder die TiO₂-Präparatkonzentration, am Beispiel des TNT untersucht.

Dabei konnte gezeigt werden, dass

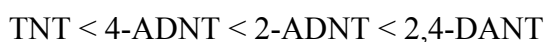
- eine Veränderung des pH-Werts nur einen relativ geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt,
- die TNT-Konzentration im untersuchten Bereich keine Auswirkungen auf die Reaktionskinetik hat,
- die Aktivität zunächst mit steigender TiO₂-Präparatkonzentration ansteigt, sich bei weiterer Steigung wie ein Plateau verhält und dann wieder abfällt und
- starkes Rühren zur Aufrechterhaltung einer für die Abbauprobungen notwendigen Sauerstoffkonzentration ausreichend ist.

Optimale Ergebnisse wurden daher unter folgenden Bedingungen erreicht:

- pH-Wert: 4,0-6,5
- starkes Rühren
- Konzentration des TiO₂-Präparates 1 g/L

Weitergehende Untersuchungen wurden unter Variation des spektralen Wellenlängenbereichs ($\lambda > 320$ nm oder $\lambda > 399$ nm), des verwendeten TiO₂-Präparates (herkömmliche und tageslichtaktive TiO₂-Präparate) und des abzubauenen Substrats (TNT, ADNT und DANT) durchgeführt. Dabei erreichten die photokatalytischen Abbaureaktionen unter Verwendung des spektralen UV-Bereiches ($\lambda > 320$ nm) mit allen verwendeten Substraten und den verschiedenen TiO₂-Präparaten größere Abbau-/Mineralisierungsraten als unter Verwendung des sichtbaren Spektralbereiches. So war beispielsweise der Abbau von TNT im UV-Bereich je nach verwendetem TiO₂-Präparat um den Faktor 7-8

größer als im sichtbaren Wellenlängenbereich. Hingegen waren die Unterschiede bei den ADNT und dem DANT unter Verwendung der tageslichtaktiven TiO_2 -Präparate mit einem Faktor von 4-5,5 für die ADNT und 1,5 für 2,4-DANT wesentlich geringer. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass die ADNT und das 2,4-DANT mit den tageslichtaktiven TiO_2 -Präparaten vlp 7000 und TiO_2 -S auch im sichtbaren Spektralbereich abgebaut werden können. Sowohl beim photokatalytischen Substratabbau als auch beim DOC-Abbau stieg die Reaktionsgeschwindigkeit der verwendeten Substrate in der folgenden Reihenfolge:



Als Begründung für den schnelleren photokatalytischen Abbau der Aminonitroaromaten im Vergleich zum TNT ist der Einfluss der Aminogruppe am aromatischen Ring zu nennen. Die Aminogruppe hat im Gegensatz zur Nitrogruppe einen aktivierenden Effekt auf den aromatischen Ring, d.h. der Abbau wird erleichtert.

Eine direkte Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Substrate mit den verschiedenen TiO_2 -Präparaten konnte aufgrund der Vielzahl der zu berücksichtigenden Parameter, wie beispielsweise der TiO_2 -Modifikation, der spezifischen Oberfläche des TiO_2 -Präparates, der Lage und Größe der Bandlücke und/oder den Eigenschaften der Substrate, zumeist nicht eindeutig gezeigt werden. So konnte in einigen Fällen (z.B. beim TNT-Abbau mit UV 100 und vlp 7000) eine gute Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche der eingesetzten TiO_2 -Präparate und den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden werden. In anderen Fällen (z.B. beim TNT-Abbau mit P 25) kann jedoch auch ein direkter Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Substrate und der Modifikation des TiO_2 (Rutil oder Anatas) nicht ausgeschlossen werden. Eine allgemein gültige, diesbezügliche Regel konnte daher nicht aufgestellt werden.

Die Kombination des mikrobiologischen mit dem photokatalytischen Abbau zeigte nicht die erwarteten Ergebnisse. Der im ersten Verfahrensschritt durchgeführte mikrobiologische Abbau zeigte zwar nach wie vor gleichbleibende Ergebnisse, der zweite photokatalytische Verfahrensschritt wies jedoch erheblich

geringere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit den zuvor untersuchten Reinsubstanzen auf. So wurden im spektralen UV-Bereich innerhalb von 6 h gerade einmal ≈ 50 % der zuvor vorhandenen ADNT abgebaut. Im sichtbaren Spektralbereich war der Abbau mit 10-20 % nach einer Versuchsdauer von 6 h noch geringer. Vermutlich wurde die Oberfläche des TiO_2 -Präparats durch die organische Matrix belegt, sodass eine Adsorption des Substrats stark behindert wurde. Dadurch könnten auch Konkurrenzreaktionen aufgetreten sein. Das würde bedeuten, organische Substanzen, die leichter oxidierbar sind als die Aminonitroaromaten, werden bevorzugt durch die erzeugten Hydroxylradikale abgebaut. Ferner könnte auch eine Absorption des eingestrahlten Lichts ($\lambda > 320$ nm oder $\lambda > 399$ nm) durch die gelösten, wie auch durch die suspendierten, Fremdstoffe stattgefunden haben.

6. Kapitel

Zusammenfassung und Ausblick

Von Altlasten, insbesondere den Rüstungsaltlasten, geht ein großes Gefährdungspotenzial aus. Die Belastung von Böden, Grund- und Abwässern durch Nitroaromaten ist an diesen Standorten zum Teil erheblich und weiträumig sehr diffus verteilt und stellt damit ein Problem dar, das sich mit den herkömmlichen Sanierungsverfahren praktisch nicht lösen lässt [2]. Hinzu kommen die hohen Sanierungskosten, denen geringe finanzielle Mittel gegenüberstehen. Die derzeit verwendeten Sicherungsmaßnahmen für Nitroaromaten konzentrieren sich hauptsächlich auf die aquatischen Pfade, so werden beispielsweise anfallende Sickerwässer aufgefangen und an Aktivkohlefiltern adsorbiert. Die belastete Aktivkohle generiert jedoch ein neues Abfallproblem, denn sie muss ebenfalls entsorgt oder regeneriert werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Problematik eines ökologischen und ökonomischen Sanierungsverfahrens erneut aufgegriffen werden, mit dem Ziel Grund- und Abwässer, die mit TNT und/oder seinen biotischen oder abiotischen Transformationsverbindungen verunreinigt sind, kostengünstig und ohne Generierung neuer Abfallformen dekontaminieren zu können. Anlass der erneuten Untersuchung war die Kenntnis über ein neu isoliertes Bakterium, *Raoultella terrigena* strain HB, für das der Abbau von TNT durch Inkorporation und damit eine weit gehende Beseitigung des TNT bzw. von dessen unmittelbaren Transformationsprodukten beschrieben war. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zum einen der mikrobiologische Abbau von TNT unter Verwendung des Bakteriums *Raoultella terrigena* bilanziert. Da jedoch nicht von einer

vollständigen Beseitigung der Schadstoffe ausgegangen werden kann, sollte zum anderen der photokatalytische Abbau von TNT und weiterer Nitroaromaten mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten untersucht und optimiert werden. Im optimalen Fall würde das im mikrobiologischen Schritt vergleichbar schlecht mineralisierbare TNT für eine nachfolgende Photokatalyse vorbereitet, um so durch diese Kombination die vollständige Dekontamination durch Mineralisierung zu erzielen.

Die Ergebnisse zum mikrobiellen radioaktiven ^{14}C -TNT-Abbau mit dem Bakterienisolat *Raoultella terrigena* strain HB zeigen eine schnelle und vollständige Transformation von TNT unter aeroben Bedingungen. Als Transformationsprodukte konnten im Überstand der Zellsuspension geringe Mengen der ^{14}C -ADNT-Isomere und des ^{14}C -DANT nachgewiesen werden. Sie entstanden in einem Verhältnis von 3:2 zugunsten der ADNT-Isomere. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Nitroreduktase mit 2 Zweielektrenschritten für die Reduktion verantwortlich ist. Der Hauptanteil der Radioaktivität (ca. 90 %) verblieb jedoch in Form von Tetranitroazoxyverbindungen in den Zellen der Bakterien eingelagert und konnte daher zusammen mit diesen „abgeerntet“ werden. Das Verhältnis der beiden Regioisomere (2,2'-Azoxy und 4,4'-Azoxy) lag bei 1:10 zugunsten der *para*-reduzierten 4,4'-Azoxyverbindung. Zusätzlich ist vermutlich auch das Kondensationsprodukt 2,4'-Azoxy in geringer Konzentration entstanden. Die Bildung der Azoxyverbindungen ist auf die Kondensation der teilweise reduzierten TNT-Derivate (Nitroso-, Hydroxylamino- und Aminogruppen) miteinander zurückzuführen.

Der wesentliche Vorteil des mikrobiologischen Abbaus von TNT mittels *Raoultella terrigena* gegenüber anderen mikrobiologischen Verfahren liegt in der Anreicherung der Transformationsprodukte in den Bakterienzellen, die dann zusammen mit den Bakterien aus der Umwelt entfernt werden können.

Bei den photokatalytischen Arbeiten wurden zunächst Optimierungsversuche unter Variation des pH-Werts, der Oxidationsbedingungen und der Katalysatorkonzentration durchgeführt. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass optimale Reaktionsgeschwindigkeiten unter Verwendung eines pH-Werts von 4-6,5, einer luftgesättigten Atmosphäre und einer Katalysatorkonzentration von 1 g/L erreicht

werden können. In weitergehenden Optimierungsversuchen, die auch eine Variation des Katalysators (tageslichtaktive oder herkömmliche TiO_2 -Präparate), der abzubauenen Aminonitroaromaten und des verwendeten spektralen Wellenlängenbereiches ($\lambda > 320 \text{ nm}$ oder $\lambda > 399 \text{ nm}$) mit einbezogen hatten, wurde gefunden, dass der Abbau von Amino- und Nitroaromaten unter Verwendung von UV-Licht ($\lambda > 320 \text{ nm}$) mit allen TiO_2 -Präparaten hohe Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist. Im spektralen Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts ($\lambda > 399 \text{ nm}$) wurde jedoch das TNT mit allen verwendeten Katalysatoren nur in geringen Mengen ($k_{(\lambda>399)}:k_{(\lambda>320)} \approx 1:7$) abgebaut. Vermutlich wird das TNT durch die symmetrisch angeordneten Nitrogruppen des aromatischen Kerns für den photokatalytischen Abbau im sichtbaren Wellenlängenbereich deaktiviert.

Bei den ADNT und dem 2,4-DANT konnte eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten im sichtbaren Wellenlängenbereich mit den tageslichtaktiven TiO_2 -Präparaten vlp 7000 (dotiert mit Kohlenstoff) und TiO_2 -S (dotiert mit Schwefel) im Vergleich zu den nichtdotierten (z.B. P 25) beobachtet werden. So konnte beispielsweise beim DANT ein Verhältnis von $k_{(\text{P 25})}:k_{(\text{vlp 7000})} 1:3,3$ und $k_{(\lambda>399)}:k_{(\lambda>320)} \approx 1:1,5$ gefunden werden. Insgesamt nahm die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitroaromaten in der Reihenfolge

$$\text{TNT} < 4\text{-ADNT} < 2\text{-ADNT} < 2,4\text{-DANT}$$

zu. Als Begründung für den schnelleren photokatalytischen Abbau der ADNT und des DANT gegenüber dem TNT ist der aktivierende Einfluss der Aminogruppe auf den aromatischen Ring zu nennen, d.h. der Abbau/die Mineralisierung durch elektrophile Addition, wie sie bei Radikalen stattfindet, wird erleichtert.

Diese Befunde sind im Hinblick auf die Kombination des mikrobiologischen Verfahrens mit der Photokatalyse als Erfolg versprechend zu bewerten.

Die Kombination der beiden Sanierungsstrategien, die bereits als Einzelverfahren mit guten Erfolgen getestet wurden, lieferte in Kombination leider nicht die erwarteten Resultate, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der ADNT und des DANT während des photokatalytischen Abbaus durch das Einbringen von organischem Material aus dem mikrobiologischen Abbau verlangsamt wurden. Trotzdem könnte dieses Verfahren langfristig eine gute Alternative zu der bisher verwendeten Aktivkohlemethode darstellen, da gerade die polaren Trans-

formationsprodukte des TNT, die nur schlecht von der Aktivkohle adsorbiert werden, photokatalytisch mit großen Reaktionsgeschwindigkeiten abgebaut werden können.

Für eine reale Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens ist jedoch weiterer Forschungsbedarf unter praxisnahen Bedingungen notwendig. Ein wesentlicher Aspekt sollte dabei die Reduzierung der zusätzlichen organischen Matrix beim Übergang vom mikrobiologischen zum photokatalytischen Verfahren sein, um die Reaktionsgeschwindigkeit während der Photokatalyse zu steigern. Ferner sollte im Bereich der Photokatalyse eine Weiterentwicklung der bisher existierenden tageslichtaktiven Katalysatoren stattfinden, um die Aktivität für den spektralen Bereich des natürlichen Sonnenlichts weiter zu erhöhen.

A Anhang

A.1 Instrumentelle Analytik

HPLC	Merck Hitachi La Chrom	Interface D-7000
	Merck Hitachi La Chrom	Pump L-7100
	Merck Hitachi La Chrom	Autosampler L-7200
	Merck Hitachi La Chrom	Column Oven L-7300
	Merck Hitachi La Chrom	UV Detektor L 7400
	Synergi 4u MAX-RP 80A 250 x 4.6 mm (Säule)	
ß-Counter	Packard Tri Carb A4530	
Radio-HPLC	Berthold LB 507 B	
TOC	Dimatec DIMA-TOC 100	

Sonstige verwendete Geräte:

pH-Meter	Mettler Toledo	MI 229
Strahler	Müller Elektronik-Optik	Xenonlampenversorgung Typ SVX 1450
	Müller Elektronik-Optik	Typ LAX Osram XBO 150 W Xenonlampe
Ultraschallbad	Bandelin Sonorex	RX 510
Schüttler	B. Braun Biotech Int.	Certomat MO II
Power meter	Ocean optics	USB 4000

A.2 Grundchemikalien

Die benutzten Chemikalien wurden aus dem Fachhandel bezogen. Alle Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Reinheit „zur Analyse“ eingesetzt.

Die verwendeten TiO₂-Präparate waren folgende:

TiO ₂	Hombikat UV 100, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
TiO ₂	P25, Degussa, Frankfurt am Main
TiO ₂	uvlp 7500, Kronos International, Leverkusen
TiO ₂	P25/20, Degussa, Frankfurt am Main
Modifiziertes TiO ₂	TiO ₂ -S, Prof. T. Ohno, Kyushu Institute of Technology, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sensui Cho, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan
Modifiziertes TiO ₂	vlp 7000, Kronos International, Leverkusen
Modifiziertes TiO ₂	vlp 7101, Kronos International, Leverkusen

A.3 Mikrobiologische Abbaureaktionen

Die Versuchsdurchführung und das Bakterium *R. terrigena* strain HB wurden von der Arbeitsgruppe König der Universität Mainz zur Verfügung gestellt. Der mikrobiologische Abbau wurde entsprechend der im Kapitel 5.1.2 beschriebenen Arbeitsanweisung durchgeführt.

A.4 Photokatalytische Abbaureaktionen

Herstellung der verwendeten Substratlösungen:

Zur Herstellung der Lösungen wurden zunächst von den Reinsubstanzen der verschiedenen Substrate Stammlösungen (440 µmol/L) hergestellt. Diese wurden dann zum Erreichen der jeweiligen Endkonzentration (50-440 µmol/L) mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Einstellung der pH-Werte erfolgte mit verdünnter H₂SO₄ (0,5 mol/L) bzw. mit verdünnter NaOH (0,5 mol/L).

Photokatalytische Abbauxperimente:

Als Strahlungsquelle diente der in Kapitel 5.2.3 beschriebene Xenon-Hochdruckstrahler mit einer Lampenleistung von 150 W. Die Versuche wurden in einem 150mL-Quarzglaskolben durchgeführt. Der Aufbau der verwendeten Strahlungsapparatur wurde bereits in Kapitel 5.2.3 beschrieben. Vor dem Bestrahlungsversuch wurde die Appartur zerlegt und alle Teile wurden sorgfältig

gereinigt. Die wässrige Substratlösung wurde mit den verschiedenen TiO_2 -Präparaten (0,5-2 g/L) vermischt, und die resultierende Reaktionssuspension (100 mL) wurde vor der Bestrahlung 2 h geschüttelt, sodass sich ein Adsorptionsgleichgewicht mit dem Photokatalysator einstellen konnte. Während der Bestrahlungsversuche wurden in bestimmten Zeitabständen von der gut durchmischten Suspension Aliquote entnommen und durch ein Spritzenfilter (45 μm) filtriert. Die filtrierten Lösungen wurden dann HPLC- und DOC-analytisch untersucht.

A.5 Ausreißertest nach Grubbs

Mit dem Ausreißertest nach Grubbs kann geprüft werden, ob die Abweichung eines Messwertes vom Mittelwert zufälliger oder systematischer Natur ist. Bei Vorliegen eines systematischen Fehlers muss der Messwert aus der Grundgesamtheit entfernt werden und aus den restlichen Daten ein neuer Mittelwert ($\bar{x}$) und eine neue Standardabweichung (s) berechnet werden [142].

$$PG = \frac{x^* - \bar{x}}{s} \quad (\text{A.1})$$

mit: PG = Prüfgröße

x^* = ausreißerverdächtiger Wert

$\bar{x}$ = Mittelwert

Die ermittelte Prüfgröße PG wird mit dem statistischen Tabellenwert $r(\alpha)$ verglichen. Folgende Kriterien gelten für die Beurteilung eines Messwerts:

$PG < r(10\%)$: Es liegt kein Ausreißer vor.

$r(10\%) \leq PG < r(1\%)$: Es liegt wahrscheinlich ein Ausreißer vor.

$PG \geq r(1\%)$: Es liegt ein Ausreißer vor.

A.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze (Gleichung A.2) ist der Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festen Irrtumswahrscheinlichkeit, aber ohne Forderung einer bestimmten Präzision, erkannt wird, dass die Konzentration in der Analyseprobe größer ist als in der Leerprobe. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmungsgrenze (Gleichung A.3) die Konzentration, die unter Zugrundelegung einer festen Irrtumswahrscheinlichkeit und bei einer relativen Ergebnisunsicherheit, d.h. bei Vorgabe von Richtigkeit und Präzision, einen vorgegebenen Wert annimmt [142]. Die Nachweisgrenze wurde nach folgender Formel aus den Kalibrierdaten berechnet:

$$x_{NG} = s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (\text{A.2})$$

($f = n-2$ Freiheitsgrade)

mit:

- x_{NG} = Nachweisgrenze
- s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung
- $t_{f,\alpha}$ = Quantil der t-Verteilung
- m = Anzahl der Parallelbestimmungen
- N = Anzahl der Kalibrierproben
- $\bar{x}^2$ = arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
- Q_x = Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung

Die Berechnung der Bestimmungsgrenze erfolgte nach der folgenden Gleichung:

$$x_{BG} = k \cdot s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(k \cdot x_{NG} - \bar{x}^2)}{Q_x}} \quad (\text{A.3})$$

($f = n-2$ Freiheitsgrade)

- mit:
- x_{BG} = Bestimmungsgrenze
 - k^{-1} = relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze (0,25 bei $k = 4$)
 - s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung
 - $t_{f,\alpha}$ = Quantil der t-Verteilung
 - m = Anzahl der Parallelbestimmungen
 - x_{NG} = Nachweisgrenze
 - n = Anzahl der Kalibrierproben
 - $\bar{x}^2$ = arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
 - Q_x = Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung

A.7 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Systematische Abweichungen oder auch die Richtigkeit eines Analyseverfahrens können durch Berechnung der Wiederfindungsfunktion/Wiederfindungsrate ermittelt werden. Dabei wird die Methode der Aufstockung von blindwertfreien realen Proben immer dann herangezogen, wenn eine Bestimmung der verfahrenstypischen Wiederfindungsrate (WFR) oder eine Kontrolle des gesamten Analyseverfahrens durchgeführt werden soll. Bei den Versuchen wurde eine Aufstockung a zu einem durch eine Kalibrierung ermittelten Wert x ins Verhältnis gesetzt. Daraus kann dann die WFR berechnet werden [142]:

$$WFR = \frac{x + a}{x} \cdot 100 \% \quad (A.4)$$

Abkürzungsverzeichnis

2,2'-Azoxy	4,4'-Tetranitro-2,2'-azoxytoluol
2,4'-Azoxy	4,2'-Tetranitro-2,4'-azoxytoluol
2,4-DANT	2,4-Diaminonitrotoluol
2,6-DANT	2,6-Diaminonitrotoluol
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluol
2-ADNT	2-Aminodinitrotoluol
2-NT	2-Nitrotoluol
3-NT	3-Nitrotoluol
4,4'-Azoxy	2,2'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol
4-ADNT	4-Aminodinitrotoluol
4-NT	4-Nitrotoluol
A	Elektronenakzeptor
ADNT	Aminodinitrotoluol
AOP	Advanced Oxidation Processes
Azoxy	Tetranitroazoxytoluol
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bq	Bequerel
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c ₀	Anfangskonzentration
D	Elektronendonator
DANT	Diaminonitrotoluol
DOC	Dissolved Organic Carbon
e ⁻	Elektronen
E _g	Bandlücke
h	Stunde / PLANCK-Konstante
h ⁺	Valenzbandloch
HPLC	Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie

k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K(c)$	Gleichgewichtskonstante
k^{-1}	relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze (0,25 bei $k = 4$)
LB	Leitungsband
m	Anzahl der Parallelbestimmungen
min	Minute
n	Anzahl der Kalibrierproben
NHOH	Hydroxylamino
NO	Nitroso
PG	Prüfgröße
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung
<i>R. terrigena</i>	<i>Raoultella terrigena</i> strain HB
r^2	Korrelationskoeffizient
STV	sprengstofftypische Verbindungen
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
TAT	Triaminonitrotoluol
$t_{f,\alpha}$	Quantil der t-Verteilung
TiO ₂	Titandioxid
TNB	Trinitrobenzol
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
U-Ring	uniform markierter Ring
UV	ultraviolettes Licht
VB	Valenzband
WFR	Wiederfindungsrate
x^*	ausreißerverdächtiger Wert
$\bar{x}^2$	arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{NG}	Nachweisgrenze
θ	Oberflächenbedeckung
λ	Wellenlänge

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der durch AOP initiierten Reaktionen für Nitroaromaten	12
4.1	Arbeitsbedingungen der HPLC-UV	31
4.2	Zeitlicher Verlauf des Wasser/Methanol-Gradienten zur Analyse von Nitroaromaten	32
4.3	Verfahrenskenndaten für die Kalibrierfunktionen ($y = ax + b$) 1. Grades	33
5.1	Radioaktivitätsbilanz des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ^{14}C]-TNT; bestimmt mittels β -Counter und Oxidizer	41
5.2	Physikalische Daten der verwendeten TiO_2 -Katalysatoren	49
5.3	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und Korrelationskoeffizienten r^2 des TNT- und DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten und UV-Licht entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung	64
5.4	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des zeitabhängigen 2-ADNT und 4-ADNT-Abbaus sowie des 2,4-DANT-Abbaus und des entsprechenden DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten und UV-Licht entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung	65
5.5	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und Korrelationskoeffizienten r^2 des zeitabhängigen TNT- und DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten im sichtbaren Spektralbereich	69
5.6	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des zeitabhängigen 2-ADNT- und 4-ADNT-Abbaus sowie des 2,4-DANT-Abbaus und des entsprechenden DOC-Abbaus mit verschiedenen TiO_2 -Präparaten im sichtbaren Spektralbereich	71

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mikrobiologisch-chemisches Verfahren zur Sanierung von TNT-kontaminierten Gewässern	2
3.1	Reduktionssequenz von aromatischen Nitrogruppen	16
3.2	Vorgeschlagener Stoffwechselweg für die Transformation von TNT [2]	17
3.3	Schematische Darstellung der Photokatalyse mittels eines Photohalbleiters	19
3.4	Elektrochemische Potentiale (V in NHE) der Bandkanten und der Oberflächenzustände (graue Fläche) von reinem TiO ₂ , TiO ₂ -N und TiO ₂ -C bei pH 7 [135]	27
3.5	Photokatalytischer Abbau von TNT	30
5.1	Mikrobiologische Transformation von TNT und Bildung der Nebenprodukte mit <i>R. terrigena</i> strain HB [148]	38
5.2	Aufbereitungsschema von mikrobiologischen Proben	39
5.3	Bilanz des mikrobiologischen Abbaus von TNT	40
5.4	HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm der Ausgangslösung (Kontrolle) des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ¹⁴ C]-TNT	42
5.5	HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Überstands des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ¹⁴ C]-TNT	42
5.6	HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Waschwassers des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ¹⁴ C]-TNT	43
5.7	HPLC- und Radio-HPLC-Chromatogramm des Zellextrakts des mikrobiologischen Abbaus von [U-Ring- ¹⁴ C]-TNT	43
5.8	Mechanismus der reduktiven mikrobiologischen Transformation von TNT	45

5.9	Prozentuale spektrale Strahlungsleistung (links) [158] und Emissionsspektrum (rechts) der verwendeten Xenonlampe	50
5.10	Schematischer Aufbau der verwendeten Apparatur für den photokatalytischen Abbau	51
5.11	Transmissionsspektren der Kantenfilter WG 320 (links) und KV 399 (rechts)	51
5.12	Einfluss der Oxidationsbedingungen auf den normierten zeitabhängigen TNT-Abbau ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	53
5.13	Einfluss der Oxidationsbedingungen auf den normierten zeitabhängigen DOC-Abbau ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	54
5.14	Prozentuale Entwicklung von CO_2 nach 6 h Bestrahlung bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen ($c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	55
5.15	Normierter zeitabhängiger TNT-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, 150 W Xenonlampe)	57
5.16	Normierter zeitabhängiger DOC-Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, 150 W Xenonlampe)	58
5.17	Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe des TNT-Abbaus bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	59
5.18	Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe des DOC-Abbaus bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen unter Verwendung des Standardkatalysators P 25 ($c_{(P25)} = 1 \text{ g/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	60
5.19	Normierte zeitabhängige Verläufe der TNT-Konzentration während der Photokatalyse mittels unterschiedlicher TiO_2 -Präparate ($c_{(Katalysator)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	62
5.20	Normierte zeitabhängige Verläufe der DOC-Konzentration während des photokatalytischen Abbaus von TNT mittels unterschiedlicher TiO_2 -Präparate ($c_{(Katalysator)} = 1 \text{ g/L}$, $c_{(TNT,0)} = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	62

5.21	Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe einiger Nitroaromaten während des photokatalytischen Abbaus unter Verwendung von UV-Licht ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat},0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	66
5.22	Normierter zeitabhängiger DOC-Abbau einiger Nitroaromaten während der Photokatalyse unter Verwendung von UV-Licht ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat})} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	67
5.23	Normierte zeitabhängige Verläufe des TNT-Abbaus unter Verwendung von sichtbarem Licht mittels unterschiedlicher TiO_2 -Präparate ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(\text{TNT},0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	68
5.24	Normierter zeitabhängiger Verlauf der Nitroaromatenkonzentration während der Photokatalyse im sichtbaren Spektralbereich am Beispiel des Standardkatalysator P 25 ($c_{(P\ 25)} = 1\text{ g/L}$, $c_{(\text{Substrat},0)} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 4-6,5, 150 W Xenonlampe)	71
5.25	Mikrobiologisch-chemischer Abbau von TNT	73
5.26	Normierter zeitabhängiger Konzentrationsverlauf von den ADNT und TNB während der photokatalytischen Behandlung	74
5.27	Mikrobiologisch-chemischer Abbau von TNT unter Verwendung von sichtbarem Licht	75
5.28	Normierte zeitabhängige Konzentrationsverläufe von ADNT und TNB während der photokatalytischen Behandlung	76

Literaturverzeichnis

- [1] Booth, G. Aromatic Nitro Compounds. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [2] Rippen, G. Handbuch Umweltchemikalien. ecomed Verlag, Landsberg/Lech, 1994-2000.
- [3] Römpp Chemie Lexikon (CD-Version). Hrsg. Falbe, J. und Regitz, M. 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1995.
- [4] Weiß, T. und Angerer, J. Belastung der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland durch nitroaromatische Verbindungen. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 11. und 12.2003 im Forschungszentrum Karlsruhe. Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. 2003.
- [5] Heudorf, U., Peters, M. Human biomonitoring after a severe chemical accident - results of a study after the Hoechst AG chemical spill 22 February 1993. *Gesundheitswesen*, **56**(10), 558-62, 1994.
- [6] Neumann H. G., van Dorp, C., Zwirner-Baier, I. The implications for risk assessment of measuring the relative contribution to exposure from occupation, environment and lifestyle: hemoglobin adducts from amino- and nitro-arenes. *Toxicol. Letts.*, **82-83**, 771-778, 1995.
- [7] Thieme, J. R., Haas and Kopecz, P. Bestandsaufnahme von Rüstungs-altlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland, Teil II. UFOPLAN-Nr. 103 40 102, Berichtsnummer UBA-FB 90-030/1, UBA-Texte 25/96, 1996.
- [8] Preuß, J. Alte Rüstungsstandorte - Erfassung und Bewertung von Umweltkontaminationen. In: Forschungsmagazin der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **1**, 34-51, 1996.
- [9] Preuß, J. und Wiegandt, C. C. Rüstungsstandorte des deutschen Reiches auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland. In: Geographische Rundschau, **44**, 175-178, 1992.

- [10] Hess, T. F., Schrader, P. S. Coupled Abiotic-Biotic Mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *J. Environ. Qual.*, **31**(3), 736-744, 2002.
- [11] Kröger, M., Schumacher, M. E., Risse, H., Fels, G. Biological Reduction of TNT as Part of a Combined Biological-Chemical Procedure for Mineralization. *Biodegradation*, **15**, 241-248, 2004.
- [12] Scott, J. P., Ollis, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environ. Prog.*, **14**, 88-103, 1995.
- [13] Claus, H., Bausinger, T., Lehmler, I., Perret, N., Fels, G., Dehner, U., Preuß, J., König, H. Transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by *Raoultella terrigena*. *Biodegradation*, **18**, 27-35, 2007.
- [14] Urbanski, T. Chemie und Technologie der Explosivstoffe, Bd. I. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1961.
- [15] Umweltbundesamt (Hrsg.). Militärische und Rüstungsaltposten. **33**, 2003.
- [16] Deutscher Bundestag - Drucksache 11/6972 vom 26.04.1990. Gefährdung von Mensch und Umwelt durch kontaminierte Standorte der chemischen Rüstungsproduktion (Rüstungsaltposten). In: Umweltbundesamt (Hrsg.). Militärische und Rüstungsaltposten. 33, 2003.
- [17] Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (Hrsg.). Altposten II. Sondergutachten vom 02.02.1995. Metzler-Poeschel, Stuttgart, 1995.
- [18] Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (Hrsg.). Umweltgutachten 2000. Metzler-Poeschel, Stuttgart, 2000.
- [19] Comfort, S. D., Shea, P. J., Hundal, L. S., Li, Z., Woodbury, B. L., Martin, J. L., Powers, W. L. TNT transport and fate in contaminated soil. *J. Environ. Qual.*, **24**, 1174-1182, 1995.
- [20] Alter, E., Donnevert, G., Sabel, C. Analytik sprengstofftypischer Substanzen - Ein Methodenvergleich. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.*, **10**, 66-74, 1998.
- [21] Lenke, H., Achtnich, C., Knackmus, H. J. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmus, H. J. (Eds). *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives*. CRC Press, Boca Raton, **91**, 2000.
- [22] Preuß, J. und Haas, R. Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampf- und Nebelstofferzeugung im ehemaligen Deutschen Reich. In: *Geographische Rundschau*, **39**, 578-584, 1987.

- [23] Preuß, J., Eitelberg, F. Hallschlag. Historisch-genetische Studie zur ehemaligen Fabrik für die Herstellung von Trinitrotoluol, Dinitrobenzol und Presskörpern aus Sprengstoffen sowie zur Verfüllung und Entlaborierung von Munition der ESPAGIT AG. In: Mainzer Geographische Studien, **45**, Mainz, 1999.
- [24] Osmon, J. L., Klausmeier R. E. The microbial degradation of explosives. *Dev. Ind. Microbiol.*, **14**, 247-252, 1972.
- [25] Ashby, J., Burlinson, P., Lefevre, A., Topham J. Non-genotoxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) to the mouse bone marrow and the rat liver: implications for its carcinogenicity. *Arch. Toxicol.*, **58**, 9-14, 1985.
- [26] Sunahara, G. I., Dodard, S., Sarrazin, M., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S., Hawari, J., Renoux, A. Y. Ecotoxicological characterization of energetic substances using a soil extraction procedure. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **43**, 138-148, 1999.
- [27] Emmrich, M. Konzept zur Sanierung TNT-belasteter Areale von Rüstungsaltslasten mittels mikrobiologischer und physikalisch-chemischer Methoden. Habilitation. Technische Universität Cottbus. 2004.
- [28] Klausmeier, R. E., Osmon, J. L. und Walls, D. R. The Effect of Trinitrotoluene on Microorganisms. *Dev. Ind. Microbiol.*, **15**, 309-317, 1974.
- [29] Cataldo, D. A., Harvey, S. D., Fellows, R. J., Bean, R. M. und Mc Veety, B. D. An Evaluation of the Environmental Fate and Behavior of Munitions Material (TNT, RDX) in Soil and Plant Systems. Bericht, Final Report. U.S. Army Medical Research and Development Command, Fort Detrick, Frederick, MD 21701 – 5012, 1990.
- [30] Görge, E. Aufnahme sprengstoffspezifischer Schadstoffe durch Pflanzen. In: "Bewertung von sprengstoffspezifischen Schadstoffen aus Rüstungs- und militärischen Standorten" (Kölnstraße 93, 53757 St. Augustin) (Apr. 1994). Communication Presse Marketing GmbH. Bonn - Bad Godesberg.
- [31] Koss, G., Lommel, A., Ollroge, I., Tesseraux, I., Hass, R. und Kappos, A. D. Zur Toxikologie der Nitrotoluole und weiterer Nitroaromaten aus rüstungsbedingten Altslasten. *Bundesgesundheitsblatt*, **32**(12), 527-536, 1989.
- [32] Kolb, G., Becker, N., Scheller, S., Zugmaier, G., Pralle, H., Wahrendorf, J. und Havemann, K. Increased Risk of Acute Myelogenous Leukemia (AML) and Chronic Myelogenous Leukemia (CML) in a County of Hessen, Germany. *Sozial- und Präventivmedizin*, **38**, 190-195, 1993.

- [33] Fuller, M. E., Hatzinger, P. B., Rungmakol, D., Schuster, R. L. und Steffan, R. J. Enhancing the attenuation of explosives in surface soils at military facilities: combined sorption and biodegradation. *Environ. Tox. Chem.*, **23**, 313-324, 2004.
- [34] Michels, M. Leitfaden "Biologische Verfahren zur Bodensanierung" 2.1.9 Nitroaromaten (Schwerpunkt: TNT), N.N.
- [35] Lewis, T. A., Newcombe, D. A. und Crawford, R. L. Bioremediation of soils contaminated with explosives. *J. Environ. Manage.*, **70**, 291-307, 2004.
- [36] Krien, G. Vernichtung von Explosivstoffen, Umweltschutzerfordernisse, Stand der Technik und Entwicklung. In: Der Niedersächsische Umweltminister (Hrsg.). „Expertengespräch Rüstungsaltslasten“, 229-234, Hannover, 1989.
- [37] Oberholz, A. Kein Land in Sicht, Kriegs- und Rüstungsaltslasten: Entsorgung ungeklärt. *UmweltMagazin*, **9**(2), 78-81, 1991.
- [38] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG.BGBl. 2634), 12, 1990.
- [39] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG. BGBl.I 1998), 502, 1998.
- [40] Funk, S. B., Roberts, D. J., Crawford, D. L. und Crawford, R. L. Initial-Phase Optimization for Bioremediation of Munition Compound-Contaminated Soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 2171-2177, 1993.
- [41] Kaplan, D. L. und Kaplan, A. M. Thermophilic Biotransformation of 2,4,6-Trinitrotoluene under simulated composting conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 757-760, 1982.
- [42] Penninton, J. C., Hayes, C. A., Myers, K. F., Ochman, M., Gunnison, D., Felt, D. R. und McCormick, E. F. Fate of 2,4,6-Trinitrotoluene in a simulated compost system. *Chemosphere*, **30** (3), 429-438, 1995.
- [43] Vanderberg, L. A., Perry, J. J. und Unkefer, P. J. Catabolism of 2,4,6-Trinitrotoluene by *Mycobacterium vaccae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **43**, 937-945, 1995.
- [44] Osmon, J. L. und Andrews, C. C. The Biodegradation of TNT enhanced soil and compost systems. Technical Report ARLCD-TR-77032, AD A054375, U.S. Army Armament Research and Development Command. Dover, New Jersey, 1978.

- [45] Bradly, P. M., Chapelle, F. H., Landmeyer, J. E., Schumacher, J. G., Microbial Transformation of Nitroaromatics in Surface Soils and Aquifer Materials. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**(6), 2170-2175, 1994.
- [46] Scheibner, K., Herre, A., Fritsche, W. Bioremediation von TNT-belasteten Böden mit Pilzen; Metabolisierung, Mineralisierung und Humifizierung. In: Biologische Sanierung von Rüstungsaltslasten. Tagungsband zum 4. Statusseminar am 4. Mai 1998 in Clausthal-Zellerfeld, 1-37. Projektträger für Altlastenssanierung und Abfallwirtschaft. PT AWAS, 1998.
- [47] Scheibner, K., Hofrichter, M. und Fritsche, W. Mineralization of 2-amino-4,6-dinitrotoluene by manganese peroxidase of the white-rot fungus *Nematoloma frowardii*. *Biotechnol. Lett.*, **19**, 835-839, 1997.
- [48] Scheibner, K., Hofrichter, M., Herre, A., Michels, J. und Fritzsche, W. Screening for fungi intensively mineralizing 2,4,6-trinitrotoluene. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **47**, 452-457, 1997.
- [49] Wilke, H. M. Eigenschaften von thermisch gereinigtem Boden. Müll und Abfall, **22**(12), 780-783, 1990.
- [50] Fairweather, J. A. Dekontamination TNT-belasteter Böden durch Heißluft-Strippen. In: Bewertung von sprengstofftypischen Schadstoffen auf Rüstungs- und militärischen Standorten, (Kölnstraße 93, 53757 St. Augustin Apr. 1994). Communication Presse Marketing GmbH. Bonn-Bad Godesberg, 1994.
- [51] Snellinx, Z., Nepovím, A., Taghavi, S., Vangronsvelt, J., Vanek, T., van der Lelie, D. Biological remediation of explosives and related nitroaromatic compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **9**(1), 48-61, 2002.
- [52] Hannink, N., Rosser, S. J., French, C. E., Basran, A., Murray, J. A. H., Nicklin, S., Bruce, N. C. Phytodetoxification of TNT by transgenic plants expressing a bacterial nitroreductase. *Nat. Biotechnol.*, **19**, 1168-1172, 2001.
- [53] Wolff, H. J. 10 Jahre Hydraulische Sicherung der „Tri-Halde“ der ehemaligen TNT-Fabrik Allendorf. In: Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltslasten, Thomé-Kozmiensky, (Hrsg.). EFVlg. für Energie- und Umwelttechnik, 283- 310, Berlin, 1992.
- [54] Burrows, W. D. Tertiary Treatment of Effluent From Holston AAP Industrial Liquid Waste Treatment Facility I Batch Carbon Adsorption Studies: TNT, RDX, HMX, TAX, and SEX. Technical Report 8207, Order No. AD-A121244, 1982.

- [55] Loyd, J. B. F. Adsorption Characteristics of Organic Explosives Compounds. *J. Chromatogr.*, **328**, 145-154, 1985.
- [56] Gomez, S. V., Beltran, F. J., Duran, S. A. Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon, *Chem. Eng. Technol.*, **15**(2), 124-130, 1992.
- [57] Winterberg, R., Dillert, R., Stoffers, H. und Bahnemann, D. Treatment of nitroaromatic compounds in water by a combined microbiological and photochemical process. 10th Int. Biodeterioration Biodegradation Symp., Hamburg, 15.-18. Sept. 1996.
- [58] Schmidt, T. C., Steinbach, K., von Löw, E., Stork, G. Highly polar metabolites of nitroaromatic compounds in ammunition wastewater. *Chemosphere*, **37**, 1079-1090, 1998.
- [59] Saft, A. Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser: Analytik und Verfahrensentwicklung. Dissertation, Universität Hannover, 1999.
- [60] Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T. A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols. *Adv. Environ. Research*, **8**, 303-311, 2004.
- [61] Trapido, M., Veressinina, Y., Kallas, J. Degradation of Aqueous Nitrophenols by Ozone Combined with UV-Radiation and Hydrogen Peroxide. *Ozone: Science & Engineering*, **23**, 4, 333 – 342, 2001.
- [62] Xu, S. C., Zhou, H. D., Jun, L., Wei, X. Y. pH dependence and effects of the oxidative products of some aromatic compounds in ozonation under UV irradiation *Ozone: Science & Engineering*, **11**, 3, 281-296, 1989.
- [63] Dillert, R., Fornfett, I., Siebers, U., Bahnemann, D. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **94**, 231-236, 1996.
- [64] Andrews, C., C. Osmon, J. L. The effect of UV-light on TNT and other explosives in aqueous solutions. Weapons Quality Engineering Center, Naval Weapons Support Center, Crane Indiana, WQEC/C-77-332 (AD A 036132), 1977.
- [65] Noss, C. I., Chyrek, R. H. Tertiary Treatment of Effluent from Holston AAP (Army Ammunition Plant) industrial Liquid Waste Treatment Facility. 4. Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide Studies: TNT, RDX, HMX, TAX and SEX. *Report USAMBRDL-TR-8308* (AD A141135), 1984.

- [66] Siebers, U., Dillert, R. Photochemischer Abbau von Trinitrotoluol und Trinitrobenzol. Tagungsband der 2. Fachtagung „Nassoxidative Abwasserbehandlung“. CUTEC-Schriftenreihe 20, A.Vogelpohl, (Hrsg.), Clausthal-Zellerfeld, 1995.
- [67] Peyton, G. R., Bell, O. J., Girin, E., Lefaivre, M. H. Reduction Destruction of Water Contaminants during Treatment with Hydroxyl Radical Processes. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1710-1712, 1995.
- [68] Ho, P. C. Photooxidation of 2,4-Dinitrotoluene in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogenperoxide. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, (3), 260-267, 1986.
- [69] Li, Z. M., Shea, P. J., Comfort, S. D. Nitrotoluene Destruction by UV-Catalyzed Fenton Oxidation. *Chemosphere*, **36**, (8), 1849-1865, 1998.
- [70] Li, Z. M., Comfort, S. D., Shea, P. J. Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton Oxidation. *J. Environ. Qual.*, **26**, 480-487, 1997.
- [71] Kröger, M. Bilanzierung eines kombinierten biologisch-chemischen Abbaus von ^{14}C -Trinitrotoluene (TNT). Dissertation, Universität Paderborn, 2002.
- [72] Lipczynska-Kochany, E. Degradation of Nitrobenzene and Nitrophenols By Means of Advanced Oxidation Processes in a Homogeneous Phase: Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide versus the Fenton Reaction. *Chemosphere*, **24**, 1369-1380, 1992.
- [73] Schmidt, A. and Butte, W. Photocatalytic degradation of reduction products of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT). *Chemosphere*, **38**(6), 1293-1298, 1999.
- [74] Mohanty, N. R., Wie, I. W. Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and Their Practical Applications. *Hazard. Waste & Hazard. Mater.*, **10**, 171-183, 1993.
- [75] Klapproth, A., Linnemann, S., Bahnemann, D., Dillert, R., Fels, G. ^{14}C -Trinitrotoluene: Synthesis and photocatalytic degradation. *J. Labelled Cpd. Radiopharm.*, **XLI**, 337-343, 1998.
- [76] Schmelling, D. C. und Gray, K. Photocatalytic Transformation and Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in TiO_2 Slurries. *Wat. Res.*, **29**, 2651-2662, 1995.
- [77] Chen, D., Ray, A. K. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO_2 Suspension. *Wat. Res.*, **32**, 3223-3234, 1998.

- [78] Dillert, R., Brandt, M., Fornefett, I., Siebers, U., Bahnemann, D. W. Photocatalytic Degradation of Trinitrotoluene and Other Nitroaromatic Compounds. *Chemosphere*, **30**, 2333-2341, 1995.
- [79] Mahdavi, F., Bruton, T. C., Li, Y. Photoinduced Reduction of Nitro Compounds on Semiconductor Particles. *J. Org. Chem.*, **58**, 744-746, 1993.
- [80] Kröger, M., Fels, G. Combined biolocial-chemical procedure for the mineralization of TNT. *Biodegradation*, DOI 10.1007/s/10532-006-90764.
- [81] Spain, J. C., Biodegradation of Nitroaromatic Compounds. *Annu. Rev. Microbiol.*, **49**, 523-525, 1995.
- [82] Spanggard, R. J., Spain, J. C., Nishino, S. F. und Mortelmans, K. E. Biodegradation of 2,4,-Dinitrotoluene by a *Pseudomonas* sp. *Appl. Environl. Microbiol.*, **57**, 3200-3205, 1991.
- [83] Boopathy, R. und Kulpa, C. F. Trinitrotoluene (TNT) as a Sole Nitrogen Source for a Sulfate-Reducing Bacterium *Desulfovibrio* sp. (B Strain) Isolated from an Anaerobic Digester. *Current Microbiol.*, **25**, 235-241, 1992.
- [84] Kaplan, D. L. und Kaplan, A. M. Composting Industrial Wastes – Biochemical Consideration. *Biocycle*, **23**, 42-44, 1982.
- [85] McCormick, N. G., Feeherly, F. E. und Levinson, H. S. Microbial Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene and Other Nitroaromatic Compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 945-948, 1976.
- [86] Hawari, J., Beaudet, S., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G. Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization. *Appl. Microbiol Biotechnol.*, **54**, 605-618, 2000.
- [87] Haidour, A., Ramos, J. L. Identification of products resulting from the biological reduction of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene by *Pseudomonas* sp. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2365-2370, 1996.
- [88] Kaake, R. H., Roberts, D. J., Stevens, T. O., Crawford, R. L., Crawford, D. L. Bioremediation of soils contaminated with the herbicide 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (Dinoseb). *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 1683-1689, 1992.
- [89] Hawari, J., Halasz, A., Beaudet, S., Ampleman, G., Thiboutot, S. Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) with *Phanerochaete chrysosporium* in agitated cultures at pH 4.5. *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 2977-2986, 1999.

- [90] Esteve-Núñez, A., Caballero, A. & Ramos, J. L. Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **65**, 335-352, 2001.
- [91] Duque, E., Haidour A., Godoy, F., Ramos, J. L. Construction of a *Pseudomonas* hybrid strain that mineralizes 2,4,6-trinitrotoluene. *J. Bacteriol.*, **175**, 2278-2283, 1993.
- [92] Boopathy, R., Kulpa, C. F. Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a *Methanococcus* sp. (strain B) isolated from a lake sediment. *Can. J. Microbiol.*, **40**, 273-278, 1994.
- [93] French, C. E., Nicklin, S., Bruce, N. Aerobic degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by *Enterobacter cloacae* PB2 and by pentaerythritol tetranitrate reductase. *Appl. Env. Microbiol.*, **64**, 2864-2868, 1998.
- [94] Heiss, G., Knackmus, H. J. Bioelimination of trinitroaromatic compounds: immobilization versus mineralization. *Curr. Opinion. Microbiol.*, **5**, 282-287, 2002.
- [95] Atkins, P. W. Physikalische Chemie. VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987.
- [96] Oppenländer, T. Photochemical Purification of Water and Air. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [97] Stuhldreher, H. Photokatalyse an Nanokomposit-Halbleiterschichten auf transparenten, leitfähigen Elektroden. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2005.
- [98] Mills, A., Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **108**, 1-35, 1997.
- [99] Lackhoff, M. Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme. Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [100] Turchi, C. S. and Ollis, D. F. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.*, **122**, 178-192, 1990.
- [101] Pruden, A. L. and Ollis, D. F. Heterogeneous photocatalysis. The degradation of trichlorethylene in water. *J. Catal.*, **82**, 404-417, 1983.
- [102] Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. and Itaya, A. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015-2022, 1985.

- [103] Alemany, L. J., Pardo, E., Martin, F., Blasco, J. M., Banares, M. A. and Galan-Fereres, M. Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts. *Appl. Cat. B: Env.*, **13**, 289-297, 1997.
- [104] Chen, D. and Ray, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Appl. Cat. B: Env.*, **23**, 143-157, 1999.
- [105] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Milow, B. and Maldonado, M. I. Solar photocatalytic mineralisation of commercial pesticides: methemidophos. *Chemosphere*, **38**, 1145-1156, 1999.
- [106] Zaleska, A., Hupka, J., Wierowski, M. and Biziuk, M. Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *J. Photochem. Photobiol. A*, **135**, 213-220, 2000.
- [107] Calza, P., Minero, C., Hiskia, A., Papacostantinou, E. and Pelizzetti, E. Photolytic and photocatalytic decomposition of bromomethanes in irradiated aqueous solutions. *Appl. Cat. B: Env.*, **21**, 191-202, 1999.
- [108] Mills, A. and Wang, J. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiol. A*, **118**, 53-63, 1998.
- [109] Wisiak, K. S., Sket, B. and Vrtacnik, M. Heterogeneous photocatalytic decomposition of halosubstituted benzyl alcohols on semiconductor particles in aqueous media. *Chemosphere*, **41**, 1451-1455, 2000.
- [110] Ma, Y. and Yao, J. N. Comparison of photogradative rate of rhodamine B assist by two kinds of TiO₂ films. *Chemosphere*, **38**, 2407-2414, 1999.
- [111] Galindo, C., Jacques, P. and Kalt, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ - Comparative mechanistic and kinetic investigations. *J. Photochem. Photobiol. A*, **130**, 35-47, 2000.
- [112] Horikoshi, S., Hidaka, H. and Serpone, N. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **138**, 69-77, 2001.
- [113] Hollemann, A. F., Wiberg, E. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [114] Stumm, W., Morgan, J. J. Aquatic Chemistry. J. Wiley & Sons. New York, 1981, 611-640. In: Lindner, M. Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators. Dissertation, Universität Hannover, 1997.

- [115] Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 494-500, 1991.
- [116] Wöhrle, D., Tausch, M. W., Stohrer, W.-D. Photochemie. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
- [117] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 69-96, 1995.
- [118] Jakubith, M. Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [119] Bahnemann, D., Henglein, A., Lilie, J. und Spanhel, L. Flash Photolysis Observation of the Absorption Spectra of Trapped Positive Holes and Electrons in Colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.*, **88**, 709-711, 1984.
- [120] Fox, M. A., Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, **93**, 341-357, 1993.
- [121] Theurich, J., Lindner, M. and Bahnemann, D. W. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. *Langmuir*, **12**, 6368-6376, 1996.
- [122] Alfano, O. M., Cabrera, M. I. und Cassano, A. E. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects. *J. Catal.*, **172**, 370-379, 1997.
- [123] Mills, A. und Morris, S. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **71**, 75-83, 1993.
- [124] D'Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G. und Pichat, P. Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990-996, 1990.
- [125] Bosen, E. Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO₂. Dissertation, Universität Dortmund, 1998.
- [126] Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, Jr., G. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, **95**, 735-758, 1995.
- [127] Grätzel, M. and Howe, R. F. Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2566-2572, 1990.

- [128] Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K. and Viswanathan, B. Photocatalytic reduction of nitrate ions to ammonia on Ru/TiO₂ catalysts. *J. Phys. Chem. A.*, **89**, 67-68, 1995.
- [129] Ranjit, K. T., Viswanathan, B. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **108** (1), 73-78, 1997.
- [130] Choi, W., Termin, A. und Hoffmann, M. R. Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO₂ Particles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **106**, 33 (10), 1091-1092, 1994.
- [131] Lawless, D., Kapoor, S. and Meisel, D. Bifunctional capping of CdS nanoparticles and bridging to TiO₂. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10329 – 10335, 1995.
- [132] Fessenden, R. W. and Kamat, P. V. Photosensitized charge injection into TiO₂ particles as studied by microwave absorption. *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 233 – 238, 1986.
- [133] Kamat, P. V., Chauvet, J. P. and Fessenden, R. W. Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. Photosensitization of a TiO₂ semiconductor with chlorophyll analogue. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1389 – 1394, 1986.
- [134] Sakthivel, S. und Kisch, H. Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid. *Angew. Chem.*, **115**, 5057-5060, 2003.
- [135] Damm, C., Sakthivel, S. and Kisch H. UV and Visible Light Acrylate Photopolymerisation Initiated by Nitrogen or Carbon-Doped Titanium Dioxide. *Z. Phys. Chem.*, **220**, 477–486, 2006.
- [136] Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. Appl. Phys. Lett. 81, 454, 2002. In: Ho, W., Yu, J. C., Lee, S. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1171-1176, 2006.
- [137] Ohno, T., Tsubota, T., Toyofuku, M. and Inaba, R. Photocatalytic activity of a TiO₂ photocatalyst doped with C⁴⁺ and S⁴⁺ ions having a rutile phase under visible light. *Catal. Lett.*, **98**, 4, 2004.
- [138] Demeestere, K., Dewulf, J., Ohno, T., Salgado, P. H., van Langenhove, H. Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 140-149, 2005.
- [139] Nahen, M., Bahnemann, D., Dillert, R. und Fels, G. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways. *J. of Photochem. Photobiol. A.*, **110**, 191-199, 1997.

- [140] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 22478. Entwurf , 2004.
- [141] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO/IEC 17025. Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, 2000.
- [142] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 32645. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung, 1994.
- [143] EU-Richtlinie 2002/657/EG; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 221; Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen, 2002.
- [144] Kromidas, S. Validierung in der Analytik; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1. Aufl., 1999.
- [145] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 1484.
- [146] Lieser, K. H. Nuclear and Radiochemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.
- [147] Claus, H., König, H., Lehmler, I., Preuß, J., Dehner, U., Bausinger, T. Bakteriellles Einschrittverfahren zum TNT-Abbau. Patentschrift DE 10359610 B4, 2006.
- [148] Claus, H., Perret, N., Bausinger, T., Fels, G., Preuß, J., König, H. TNT transformation products are affected by the growth conditions of *Raoultella terrigena*. *Biotechnol. Lett.*, **29**, 411-419, 2007.
- [149] Kalafut, T., Wales, M. E., Rastogi, V. K., Naumova, R. P., Zaripora, S. K., Wild, J. R. Biotransformation Patterns of 2,4,6-Trinitrotoluene by Aerobic Bacteria. In: Claus, H., Bausinger, T., Lehmler, I., Perret, N., Fels, G., Dehner, U., Preuß, J., König, H. Transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by *Raoultella terrigena*. *Biodegradation*, **18**, 27-35, 2007.
- [150] Kröger, M. und Fels, G. ^{14}C -TNT synthesis revisited. *J. Labelled Cpds. Radiopharm.*, **43**, 217-227, 2000.
- [151] Produktdatenblatt KRONOS® vlp 7000. Kronos International, Inc., 2007.
- [152] Produktdatenblatt KRONOS® vlp 7101. Kronos International, Inc., 2007.
- [153] Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. and Matsumura, M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A: General*, **265**(1), 115-121, 2004.

- [154] Produktdatenblatt KRONOS[®] vlp 7500. Kronos International, Inc., 2006.
- [155] Produktinformation Aeroxide[®] TiO₂ P 25. Degussa AG, 2004.
- [156] Produktinformation Aeroxide[®] TiO₂ P 25/20. Degussa AG, 2004.
- [157] Kleine, J. Multifunktionales System zur Reinigung von Abwässern aus der Leim- und Klebemittelindustrie: Abtrennung von Feststoffen und Entfernung gelöster Bestandteile mittels dotierter Membranen. Dissertation, Universität Paderborn, 2003.
- [158] Lichtquellen Programm. Müller Elektronik – Optik, 1985.
- [159] Lindner, M. Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators. Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [160] Siebers, U. und Dillert, R. Photochemischer Abbau von Trinitrotoluol und Trinitrobenzol. In: Vogelpohl, A. CUTEC-Schriftenreihe. 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung. Clausthal-Zellerfeld, 1995.
- [161] Ayala, R. P. Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Disseration, Technische Universität Berlin. 2002.
- [162] Bahnemann, D. und Dillert, R. Katalytische Oxidationsverfahren zur Abwasserbehandlung am Beispiel der Photokatalyse. In: Vogelpohl, A. CUTEC-Schriftenreihe. 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung. Clausthal-Zellerfeld, 1995.
- [163] Nahen, M. Untersuchung zum photokatalytischen Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol. Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Paderborn, 1995.
- [164] Linnemann, S. Untersuchung des photokatalytischen Abbaus ¹⁴C-markierter Nitroaromaten. Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Paderborn, 1997.
- [165] Renwranz, A. Elektrochemische Oxidation sprengstoffspezifischer Nitroaromaten. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2002.
- [166] Claus, H. Mündliche Mitteilung. Institut für Mikrobiologie und Weinuntersuchung, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2007.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Promotion

- Claus, H., Bausinger, T., Lehmler, I., Perret, N., Fels, G., Dehner, U., Preuß, J., König, H. Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by *Raoultella terrigena*. *Biodegradation*, **18**, 27-35, 2007.
- Claus, H., Perret, N., Bausinger, T., Fels, G., Preuß, J., König, H. TNT transformation products are affected by the growth conditions of *Raoultella terrigena*. *Biotechnology Letters*, **29**, 411-419, 2007.
- Perret, N. und Fels, G. Microbial Transformation of ^{14}C -Trinitrotoluene. Posterbeitrag, 1st European Chemistry Congress, Budapest, 27.-31. August 2006.