

Anlage 1: Zusammenfassung der Promotion

Die Verwendung anthropogener organischer Spurenstoffe wie beispielsweise Pharmazeutika, Lifestyle-Produkte, Biozide und Pestizide als Indikatoren für die Bewertung der Wasserqualität hat großes Interesse in der Wissenschaftsgemeinde geweckt und die Verwendung dieser Substanzen als Indikatoren für die Prozessoptimierung, Quellzuordnung und zur Abschätzung des Ausmaßes einer möglichen Kontamination (z. B. den Abwasseranteil von Oberflächen- und Grundwasser) besitzt ein sehr großes Anwendungspotential. Die durchgeführte Arbeit zur Erlangung der Promotion ist die erfolgreiche und konsequente Weiterführung bestehender Forschungsaktivitäten zur Eignung ausgewählter Spurenstoffe als Indikatoren für die Bewertung der Wasserqualität, ihrem Vorkommen und Verhalten in der Umwelt sowie ihrer Redox-spezifischen Transformation.

Teil 1: Entwicklung einer Multimethode zum Nachweis von org. Spurenstoffen

Um eine Substanz als Indikator verwenden zu können, müssen sensitive und selektive Analysemethoden verfügbar sein. In der Arbeit wurde eine Multimethode für den Nachweis von 46 basischen, neutralen und sauren Analyten mittels der Hochleistungs-Flüssigchromatographie und Elektronenspray-Ionisation (ESI) mit anschließender Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS) entwickelt. Das ausgewählte Analytenspektrum deckt einen weiten Bereich hinsichtlich der Polarität der Stoffe ($\log K_{OW} < 0-5,9$) sowie ihrer repräsentierten Kontaminationsquellen ab. Die Besonderheit der entwickelten Methode stellt die simultane Festphasenanreicherung (SPE), Trennung und Detektion aller Analyten dar. Um dieses realisieren zu können, wird das ESI-Interface in beiden möglichen Operationsmodi (+/-) verwendet, so dass pro Probe nur eine Injektion notwendig ist. Zum Zeitpunkt der Publikation der Methode in *Journal of Chromatography A* (Erstautorenschaft) stellte dies noch ein absolutes Novum dar. Die Bestimmungsgrenzen der Methode in Fluss- und Meerwasser liegen im Bereich weniger ng/L. Damit war ein effektives Werkzeug entwickelt, um die Belastung aquatischer Ökosysteme mit hochaktuellen Stoffen aufzuzeigen und zu untersuchen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die hohe Flexibilität der Methode (Integration zusätzlicher Analyten und Anpassung an andere Wassertypen) demonstriert.

Ich war maßgeblich an Analytauswahl sowie Planung und Konzeption der experimentellen Arbeiten beteiligt. Die Ausführung sämtlicher Experimente, Probenahmen und Analysen sowie die Interpretation der Ergebnisse oblagen mir.

Nödler K, Licha T, Bester K, Sauter M (2010): *Development of a multi-residue analytical method, based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry, for the simultaneous determination of 46 micro-contaminants in aqueous samples. Journal of Chromatography A 1217 (42), 6511–6521.*

Teil 2: Korrelation von org. Spurenstoffen und Kalium in einem Flusssystem

Die in Teil 1 der Promotionsarbeit entwickelte Methode wurde zunächst in einem Fluss-Monitoring angewendet. Der Fokus lag dabei auf der Korrelation von 41 Spurenstoffen mit Kalium (K^+) und deren räumlichen und zeitlichen Varianz. Da Urin je nach K^+ -Hintergrundkonzentration des Gewässers eine signifikante K^+ -Quelle darstellen kann, ist in Gewässern mit hohem Abwasseranteil eine positive Korrelation von abwasserbürtigen Stoffen und K^+ zu erwarten. Diese Korrelation ist für Stoffe mit folgenden Charakteristika bestätigt worden: 1) Kläranlagenabläufe sind die Hauptquelle der Substanz; 2) die Fracht der Substanz in der Kläranlage ist nur geringen zeitlichen Schwankungen unterworfen; und 3) hohe Persistenz der Verbindung bei der Abwasserbehandlung und in der Umwelt. Neben anderen Spurenstoffen zeigen Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Tolyltriazol die beste Korrelation. Darüber hinaus sind die K^+ -Äquivalente der einzelnen Stoffe offensichtlich abhängig von Landnutzung und Bevölkerungsstruktur im Einzugsgebiet des untersuchten Flussabschnitts. Eine Korrelation mit K^+ zeigt, dass die Konzentration des korrelierenden Spurenstoffs nur vom Abfluss des Fließgewässers abhängig ist. Nach diesem Konzept könnte die Vorhersage der Konzentration entsprechender Spurenstoffe an bestimmten Flussabschnitten erheblich vereinfacht werden. Analog zu den genannten Charakteristika 1–3 kann der Ansatz zur Quellidentifizierung neu auftretender/identifizierter Substanzen genutzt werden. Darüber hinaus könnten Eintragsfunktionen für die korrelierenden Spurenstoffe hinsichtlich Oberflächenwasser/Grundwasser-Interaktion hergeleitet werden. Dies würde eine realistischere Bewertung der Reinigungsleistung von Anlagen zur (künstlichen) Grundwasseranreicherung ermöglichen. Dieser Teil der Dissertation wurde bei *Applied Geochemistry* (Erstautorenschaft) veröffentlicht.

Die Analyse der Umweltproben und die für die Publikation zielgerichtete Auswertung und Interpretation der Analysedaten wurden von mir durchgeführt.

Nödler K, Licha T, Fischer S, Wagner B, Sauter M (2011): *A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany). Applied Geochemistry 26 (12), 2172–2180.*

Teil 3: Quantifizierung des Anteils von unbehandeltem Abwasser in aquatischen Ökosystemen

Eine Kontamination mit unbehandeltem Abwasser und die damit verbundene Belastung mit Nähr- und Schadstoffen sowie pathogenen Mikroorganismen stellen eine ernsthafte Bedrohung für aquatische Ökosysteme und die öffentliche Gesundheit dar. Das Ausmaß einer Kontamination quantifizieren zu können ist allerdings meist problematisch. Daher wurde ein bereits bekannter Massenbilanzansatz an eine Anwendung in einem Karstaquifer angepasst. In die Berechnung der Abwassermenge fließen ein: Die Coffein-Fracht an der Quelle, die übliche Coffein-Belastung in unbehandeltem Abwasser und der tägliche durchschnittliche Trinkwasserverbrauch pro Person im beobachteten Quelleinzugsgebiet. Der entwickelte Ansatz wurde zur Berechnung der täglich zuströmenden Abwassermenge an einem bereits gut charakterisierten Karstaquifer (Gallusquelle, Deutschland) angewendet. Dieser Teil der Dissertation wurde bei *Water Research* (Zweitautorenschaft) veröffentlicht.

Ich war in Planung und Konzeption der experimentellen Arbeiten involviert. Die Analyse der Proben wurde von mir durchgeführt.

Hillebrand O, Nödler K, Licha T, Sauter M, Geyer T (2012): *Identification of the attenuation potential of a karst aquifer by an artificial dualtracer experiment with caffeine. Water Research 46 (16), 5381–5388.*

Teil 4: Abbau von Sulfamethoxazol unter denitrifizierenden Bedingungen

Zum Abschluss der Promotionsarbeit wurde eine Mikrokosmos-Studie zur Transformation des Antibiotikums Sulfamethoxazol (SMX) unter denitrifizierenden Bedingungen durchgeführt. Ein selektiver Reaktionsmechanismus mit den unter denitrifizierenden Bedingungen gebildeten *N*-Spezies Stickstoffmonoxid (NO) und Nitrit (NO₂⁻) war die zugrunde liegende Arbeitshypothese und die Bildung der daraus abgeleiteten Transformationsprodukte (TP) 4-Nitro-*N*-(5-methylisoxazol-3-yl)-

benzenesulfonamid (4-Nitro-SMX) und *N*-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamid (Desamino-SMX) während des zeitlichen Verlaufs eines Wasser/Sediment-Batchversuchs wurde aufgenommen. Beide TPs können wie demonstriert auch in Umweltproben nachgewiesen werden. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann das TP 4-Nitro-SMX zudem zu SMX retransformiert werden. Dies zeigt die hohe Relevanz der vorliegenden Arbeit hinsichtlich des Vorkommens und Verhaltens dieses Antibiotikums in der Umwelt und für das Monitoring der Wasserqualität. Darüber hinaus können Redox-spezifische TPs als Indikatoren für den reaktiven Stofftransport verwendet werden. Dieser Teil der Dissertation wurde ebenfalls bei *Water Research* (Erstautorenschaft) veröffentlicht.

Ich war maßgeblich an Planung und Konzeption der experimentellen Arbeiten beteiligt. Die beiden identifizierten TPs wurden von mir synthetisiert. Die anaeroben Batchversuche mit 4-Nitro-SMX, die abiotischen Versuche mit SMX, die Anpassung der Analyseverfahren und die Analyse sämtlicher Proben wurden von mir durchgeführt.

Nödler K, Licha T, Barbieri M, Pérez S (2012): Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification. *Water Research* 46 (7), 2131–2139.