Institut für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Matthias Geiges

Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von ausgewählten Arzneistoffen und Deuterium in Säulenversuchen



Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., September 2002

Institut für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Matthias Geiges

Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von ausgewählten Arzneistoffen und Deuterium in Säulenversuchen

Referent: Prof. Dr. Ch. Leibundgut Koreferent: PD. Dr. K. Kümmerer

Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., September 2002

,, all Ding sind Gift und nichts ist ohne Gift, nur die Dosis bewirkt, dass ein Ding kein Gift ist"

Paracelsus (1493 – 1541)

I Inhaltsverzeichnis

Ι	Inhaltsverzeichnis	I
Π	Verzeichnis der Abbildungen im Text	III
III	Verzeichnis der Tabellen im Text	V
IV	Liste der verwendeten Symbole	VI
V	Zusammenfassung	VIII
VI	Summary	X
1 I	Einleitung	1
2 I	Problemstellung und Zielsetzung	2
3]	Гheoretische Grundlagen	7
	3.1 Stofftransport in porösen Medien	7
	3.1.1 Transportprozesse	9
	3.1.1.1 Konvektion	9
	3.1.1.2 Hydrodynamische Dispersion	9
	3.1.1.3 Turbulenz	11
	3.1.1.4 Mathematische Beschreibung des Stofftransports in porösen Medie	n11
	3.1.2 Wechselwirkungsprozesse	13
	3.1.2.1 Sorption	13
	3.1.2.2 Beschreibung der reversiblen Sorption mittels Sorptionsisothermen	15
	3.1.2.3 Beeinflussung des Stoffdurchgangs durch die reversible Sorption	17
	3.1.2.4 Irreversible Sorption	18
	3.1.2.5 Mathematische Beschreibung des Stofftransports unter	
	Berücksichtigung der Sorption	18
	3.1.3 Berechnung des Rückerhalts	21
	3.2 Verwendete Arzneistoffe	22
	3.2.1 Ofloxacin	22
	3.2.2 Benzalkoniumchlorid	24
	3.3 Verwendete Tracer	25
	3.3.1 Uranin	25
	3.3.2 Deuterium	26
4 N	Viethodik	28
	4.1 Wahl und Herstellung des Substrats	28
	4.2 Verwendetes Wasser	30

4.3 Batchversuche	31
4.4 Säulenversuche	
4.4.1 Einführung	
4.4.2 Aufbau der Säulenanlage	34
4.4.2.1 Allgemeines	
4.4.2.2 Säulenanordung und Zubehör	
4.4.2.3 Einbau des Substrats in die Säulen	
4.4.2.4 Bodenphysikalische Kenngrößen der Säulenfüllungen	41
4.4.3 Konditionierung der Säulen	
4.4.4 Versuchsdurchführung	46
4.4.4.1 Grundlagen	46
4.4.4.2 Bestimmung der Einspeisemengen	
4.4.4.3 Wahl des Säulendurchflusses	
4.4.4.4 Wahl der Säulenlängen	50
4.4.4.5 Versuchsdauer	50
4.4.4.6 Einspeisetechnik	50
4.4.4.7 Probenahmetechnik	51
4.4.4.8 Analyse der Proben	52
5 Ergebnisse	
5.1 Ergebnisse der Batchversuche	55
5.1.1 Fazit	56
5.2 Ergebnisse der Säulenversuche	58
5.2.1 Qualitative Auswertung der gemessenen Durchgangskurven	58
5.2.2 Modellanpassung der Durchgangskurven	62
5.2.2.1 Modellanpassung mit dem Computerprogramm Field	62
5.2.2.2 Ergebnisse der Modellanpassung	64
5.2.3 Vergleich der normierten Durchgangskurven von Uranin und Deuterium	66
5.2.4 Vergleich der normierten Summenkurven von Uranin und Deuterium sowie	70
Bewertung des Rückerhalts	
5.2.4.1 Vergleich der normierten Summenkurven	70
5.2.4.2 Ergebnisse des Rückerhalts	74
5.2.5 Quantifizierung des Transportverhaltens mit Sorptionskenngrößen	76
5.2.6 Fazit	
6 Bewertung und Interpretation	80
7 Ausblick	82
Literaturverzeichnis	83

II Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abb. 2.1:	Eintragswege von Humanpharmaka ins aquatische System	3
	(verändert nach KOPPE C., 1999)	
Abb. 2.2:	Eintragswege von Veterinärpharmaka ins aquatische System (KOPPE C., 1999)	4
Abb. 2.3:	Schematische Darstellung der Vorgehensweise	6
Abb. 3.1:	Schematische Darstellung der möglichen Umwandlungen eines Ions beim	7
	Transport im System Sediment-Substrat (KLOTZ D., 1991)	
Abb. 3.2:	Schematische Darstellung der wichtigsten Stofftransportprozesse im	8
	Grundwasser (SANSONI M. ET AL., 1987)	
Abb. 3.3:	Hydromechanische Dispersion (LEGE T. ET AL., 1996)	10
Abb. 3.4:	Ursachen der Skalenabhängigkeit bei Dispersionsvorgängen	10
	(KINZELBACH W. & RAUSCH R, 1995)	
Abb. 3.5:	Einflussparameter auf die Sorption im porösen Medium	14
Abb. 3.6:	Wirkungsweise der beim Stofftransport beteiligten Mechanismen	17
	(KINZELBACH W. & RAUSCH R, 1995)	
Abb. 3.7:	Normierte theoretische Durchgangskurven für verschiedene Werte des	19
	Dispersionsparameters P _D (MALOSZEWSKI P., 1991)	
Abb. 3.8:	Strukturformel von Ofloxacin (HOUBEN K., 2001)	22
Abb. 3.9:	Strukturformel von Benzalkoniumchlorid	24
Abb. 4.1:	Körnungs-Summenkurve des hergestellten Säulen- und Batchsubstrats	30
Abb. 4.2:	Fertig installierte Säulenanlage (ohne Vorrichtung zur Druckdifferenzmessung)	36
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung einer Säule im Kreislauf- und Versuchsbetrieb	37
	(nicht maßstabsgetreu)	
Abb. 4.4:	Einfüllen des Wasserüberstands	39
Abb. 4.5:	Einfüllen des Substrats	39
Abb. 4.6:	Verbinden der Schichten	39
Abb. 4.7:	Wasserüberstand ablassen	39
Abb. 4.8:	Verdichten des Substrats	39

Abb. 4.9:	Querschnitt durch das Säulensubstrat	40
Abb. 4.10:	Längsschnitt durch das Säulensubstrat	40
Abb. 4.11:	Verlauf der physikalischen Konditionierung anhand des Verlaufs der kf-Werte	45
	der 0,5m Säulen	
Abb. 4.12:	Einspeisung von Deuterium und Uranin in eine Säule	51
Abb. 4.13:	Eichgerade für die Uranin-Analytik	53
Abb. 5.1:	Ermittelte Sorptionsisotherme von Uranin	56
Abb. 5.2:	Gemessene Uranin- und Deuteriumdurchgangskurven der Versuche 1-4 sowie 6 und 7	59
Abb. 5.3:	Gemessene Uranin- und Deuteriumdurchgangskurven der Versuche 8-12	60
Abb. 5.4:	Vergleich gemessene und modellierte Durchgangskurven Uranin	63
Abb. 5.5:	Vergleich gemessene und modellierte Durchgangskurven Deuterium	63
Abb. 5.6:	Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von der Säulenlänge	67
Abb. 5.7:	Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Säulenlänge	67
Abb. 5.8:	Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von	68
	der Fließgeschwindigkeit	
Abb. 5.9:	Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von	68
	der Fließgeschwindigkeit	
Abb. 5.10:	Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von der Einspeisemenge	69
Abb. 5.11:	Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Einspeisemenge	69
Abb. 5.12:	Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Säulenlänge	71
Abb. 5.13:	Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Säulenlänge	71
Abb. 5.14:	Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit	72
Abb. 5.15:	Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von	72
	der Fließgeschwindigkeit	
Abb. 5.16:	Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Einspeisemenge	73
Abb. 5.17:	Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Einspeisemenge	73

III Verzeichnis der Tabellen im Text

Tab. 4.1:	Mineralogische Zusammensetzung des Säulenfüllmaterials	29
Tab. 4.2:	Einteilung des Säulenfüllmaterials in Fraktionen	30
Tab. 4.3:	Messbare Durchlässigkeiten zu Beginn der ersten Versuche	42
Tab. 4.4:	Vergleich der chemischen Parameter des Versuchswassers und des Trinkwassers	44
Tab. 4.5:	Zusammenstellung der während dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuche	47
Tab. 4.6:	Eingestellte Durchflüsse bzw. Fließgeschwindigkeiten der Säulenversuche	50
Tab. 5.1:	Ergebnis des Batchversuches mit einer Ausgangskonzentration	55
	von 0,6 mg/l Ofloxacin	
Tab. 5.2:	Ergebnisse der Batchversuche mit Uranin	56
Tab. 5.3:	Migrationsparameter von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der Säulenlänge	64
Tab. 5.4:	Migrationsparameter von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der	64
	Fließgeschwindigkeit	
Tab. 5.5:	Migrationseigenschaften von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der	65
	Einspeisemenge	
Tab. 5.6:	Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Säulenlänge	74
Tab. 5.7:	Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Einspeisemenge	75
Tab. 5.8:	Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Fließgeschwindigkeit	75
Tab. 5.9:	Sorptionskenngrößen von Uranin und Deuterium bei unterschiedlichen Säulenlängen	77
Tab. 5.10:	Sorptionskenngrößen von Uranin und Deuterium bei	78
	verschiedenen Fließgeschwindigkeiten	
Tab. 5.11:	Sorptionskenngrößen von Uranin und Deuterium bei	78
	unterschiedlichen Einspeisemengen	

IV Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

α Dispersivität	[m]
α_{L} Longitudinale Dispersivität	[m]
v Kinematische Viskosität	[cm ² /s]
$\delta(x)$ DIRAC'sche Deltafunktion	
YTrockenraumdichte	[g/cm ³]
aKonstante der Freundlich-Isotherme	[-]
Adk Adsorptionskoeffizient	[-]
b maximale Sättigungskonzentration am Feststoff	[mg/m³]
CKonzentration	[mg/m ³]
Ca Konzentration der Ausgangslösung a	[mg/ml]
C _b Konzentration der Ausgangslösung b	[mg/ml]
C _T Konzentration der Verdünnten Lösung	[mg/ml]
C ₀ Ausgangskonzentration	[mg/m ³]
C1 Gleichgewichtskonzentration	[mg/m ³]
D Dispersionsparameter	[m²/min]
D _L Longitudinaler Dispersionsparameter	[m²/min]
D _{TH} Transversal-horizontaler Dispersionsparameter	[m²/min]
D _{TV} Transversal-vertikaler Dispersionsparameter	[m²/min]
d ₁₀ Wirksamer Korngrößendurchmesser	[mm]
d ₅₀ Mittlere Korngrößendurchmesser bei 50 Prozent	[mm]
d ₆₀ Mittlere Korngröße (60 Prozent-Wert)	[mm]
EM Masse des injizierten Stoffes	[mg]
FSäulenquerschnitt	[m ²]
F _T Verhältnis Deuterium/Wasserstoff in der verdünnten Lösung	[ppm]
Fa Verhältnis Deuterium/Wasserstoff in der Ausgangslösung a	[ppm]
Fb Verhältnis Deuterium/Wasserstoff in der Ausgangslösung b	[ppm]
JHydraulisches Gefälle	[-]
k _f Durchlässigkeitsbeiwert	[m/s]
K _d Verteilungskoeffizient	[cm ³ /g]
K ^F Konstante der Freundlich-Isotherme	[cm³/g]
K ^L Konstante der Langmuir-Isotherne	[cm ³ /g]
m Masse	[g]
MMasse des injizierten Stoffes	[mg]
n Gesamtporosität	[%]
n _a Volumen der Ausgangslösung a	[ml]
n _b Volumen der Ausgangslösung b	[ml]

n _e	Effektive Porosität	[%]
n _e *	Stoffspezifische effektive Porosität	[%]
n _T	Volumen der verdünnten Lösung	[ml]
P _D	Dispersionsparameter	[-]
P _D *	Stoffspezifischer Dispersionsparameter	[-]
P _D * _D	Dispersionsparameter von Deuterium	[-]
P _D * _{UR}	Dispersionsparameter von Uranin	[-]
Q	.Durchfluss	[m³/min]
q	Sorbierter Stoff	.[g/g Substrat]
R _D	.Retardationsfaktor	[-]
R _e	Reynold'sche Zahl	[-]
RR	relativer Rückerhalt	[%]
S _f	Sicherheitsfaktor	[-]
t	Zeit	[min]
t _e	Zeit bei Versuchsende	[min]
t ₀	. Mittlere Verweilzeit des Wassers	[min]
t _T	Mittlere Verweilzeit des retardierten Stoffes	[min]
U	Ungleichförmigkeitsgrad	[-]
v _a	Abstandsgeschwindigkeit	[m/min]
v _a ′	Durchschnittliche stoffspezifische Abstandsgeschwindigkeit von Deuterium	m[m/min]
v _f	Filtergeschwindigkeit	[m/min]
v _T	Mittlere Transportgeschwindigkeit eines Stoffes	[m/min]
x	Ortskoordinate = Fließstrecke	[m]
y	Ortskoordinate	[m]
Z	Ortskoordinate	[m]

VZusammenfassung

Seit dem Nachweis von Arzneistoffen im Trinkwasser werden Kenntnisse über die Ausbreitungsmechanismen dieser Stoffe im aquatischen System immer wichtiger. Eine entscheidende Rolle kommt dabei dem Transport im Grundwasser zu. Hierbei interessieren vor allem die Sorptionseigenschaften der einzelnen Arzneistoffe, da diese entscheidenden Einfluss auf deren Persistenz im Grundwasser besitzen. In der vorliegenden Arbeit sollte das Antibiotikum Ofloxacin sowie das Desinfektionsmittel Benzalkoniumchlorid hierzu näher untersucht werden.

Zur Bewertung der Migrationseigenschaften der beiden Arzneistoffe war es nötig vergleichende Experimente mit bekannten Tracern vorzunehmen. Als Referenztracer dienten der Fluoreszenztracer Uranin sowie das Wasserstoffisotop Deuterium. Diese beiden Tracer sollten zudem untereinander verglichen werden. Dies hatte den Zweck das konservative Verhalten von Uranin und Deuterium zu überprüfen, sowie die Einsatzmöglichkeiten von Deuterium als künstlichem Tracer zu testen.

Als Untersuchungsmethoden wurden Säulen- und Batchversuche eingesetzt. Die Batchversuche wurden mit dem gleichen Material durchgeführt, wie es für die Säulenversuche verwendet wurde. Eingesetzt wurde ein Substrat, das der mittleren Korngrößenverteilung des Aquifers im Zartner Becken entspricht. Als Versuchswasser wurde Trinkwasser benutzt, das aus dem Zartner Becken stammt. Zur physikalischen sowie chemischen Konditionierung wurden die Säulen nach dem Einbau des Substrats für mindestens zwei Monate im Kreislauf betrieben. Die Säulenversuche sollten neben allgemeinen Aussagen zum Sorptionsverhalten der Stoffe auch Aussagen zur Abhängigkeit der Sorption von den Parametern Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge erlauben. Die Batchversuche wurden nur mit den beiden Arzneistoffen sowie Uranin durchgeführt. Ziel der Batchversuche war es erste Kennwerte zur Sorption der Arzneistoffe über den Verteilungskoeffizienten (K_d – Wert) zu gewinnen. Hierzu wurden Batchversuche mit vier verschiedenen Konzentrationen durchgeführt.

Uranin wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer, Deuterium mit einem Massenspektrometer (IRMS) am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg analysiert. Die Analytik der Arzneistoffe wurde vom Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Universität Freiburg durchgeführt. Hier musste jedoch wegen technischer Probleme festgestellt werden, dass die Analytik auf Benzalkoniumchlorid nicht möglich war. Ein weiterer Versuch mit Ofloxacin wurde außerdem am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe analysiert. Das Ergebnis dieses Versuchs lag beim Abschluss dieser Arbeit noch nicht vor.

Die Auswertung der Säulenversuche erfolgte mit Hilfe des Programms FIELD. Dieses Programm basiert auf dem Dispersionsmodell. Die Anpassung an die gemessenen Kurven erfolgt über die Methode der kleinsten Quadrate, wobei die mittlere Verweilzeit des Stoffes sowie der stoffspezifische Dispersionsparameter als Anpassungsparameter dienen. Der Retardationsfaktor konnten aus den hiermit gefundenen mittleren Verweilzeiten der einzelnen Stoffe berechnet werden. Zudem wurde der Dispersionsfaktor als Maß für die scheinbare Dispersion sowie der relative Rückerhalt für die jeweiligen Versuche ermittelt.

Festgestellt wurde schließlich, dass das Antibiotikum Ofloxacin sowohl in den Batchversuchen bei Ausgangskonzentrationen bis maximal 600 mg/m³, sowie in Säulenversuchen bei Einspeisemengen bis zu 10 mg vollkommen adsorbiert bzw. abgebaut wurde. Die Untersuchungen zum Migrationsverhalten von Uranin und Deuterium ergaben, dass sich beide Tracer nahezu konservativ verhalten. Da die wahre effektive Porosität der Säulen nicht bekannt ist, wurde für die Berechnung des Retardationsfaktors die durchschnittliche mittlere Fließgeschwindigkeit von Deuterium angenommen. Deshalb kann die tatsächliche Retardation von Deuterium nicht angegeben werden. Uranin weist fast immer gleiche oder nur minimal unterschiedliche Retardationswerte auf. Bei Vergleich der Dispersionsparameter zeigte sich eine um 4 – 40 % erhöhte Sorptionsneigung von Uranin gegenüber Deuterium. Eine Abhängigkeit von einem der Parameter Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge konnte nicht festgestellt werden. Hierzu wurden zu wenige Versuche durchgeführt. Zudem konnten aufgrund der großen Temperaturschwankungen im Versuchslabor, keine konstanten Durchflüsse während der Versuche aufrechterhalten werden. Der relative Rückerhalt erfolgte bei Uranin mit Berücksichtigung des Messfehlers immer zu 100 %, wohingegen bei Deuterium Rückerhaltswerte zwischen 80 und 112 % zu verzeichnen waren. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf einen Materialdefekt am Massenspektrometer zurückzuführen. Vor Auftreten dieses Defekts belief sich der Rückerhalt von Deuterium ebenfalls auf 100 %. Daher ist anzunehmen, dass Deuterium keiner irreversiblen Sorption unterliegt.

Stichworte: Arzneistoffe; Batchversuche; Deuterium als künstlicher Tracer; Dispersionsmodell; Säulenversuche; Sorptionsverhalten; Stofftransport in porösen Medien; Uranin; verschiedene Einspeisemengen, Säulenlängen, Fließgeschwindigkeiten

VI Summary

Since it is evident that drinking water contains pharmaceuticals it is more important to investigate the circulation of these substances in aquatic systems. Their transport behavior in groundwater plays therefore an important role. The sorption process of the pharmaceuticals is of major importance because of the strong influence on the persistence in the groundwater system. In the following study the antibiotics Ofloxacin as well as the disinfectant Benzalkonium Chloride were investigated more closely.

In order to evaluate the migration of the pharmaceuticals, it is necessary to compare them with known tracers. Fluoresceins as well as the hydrogen isotope Deuterium were used as reference tracers. Additionally both tracers were compared to each other. The purpose of this research was to test the conservative behavior of Fluorescein and Deuterium as well as the ability of Deuterium as an artificial tracer.

Therefore column and batch studies were carried out, using an artificial mixture of different grain size fractions of a silicate rock as sediment. This substrate is a reflection of the grain size composition in the aquifer of the "Zartner Becken" close to Freiburg i.Br. The water used in the experiments was table water that mainly originates from this aquifer. This water was circulated in the columns system for at least two months before any experiments started. It was to guarantee stable physical and chemical conditions in the columns. Beside a general statement about the sorption behavior, the column experiments should also inform about the dependencies of the sorption on injected amounts of tracer, water velocity and flow distance. The batch experiments were done using the pharmaceuticals Ofloxacin and Benzalkonium Chloride and Fluorescein. The scope was to get initial values about sorption of the pharmaceuticals via the distribution value in equilibrium (K_D – value). In order to achieve this, batch experiments with four different concentrations were carried out.

Fluorescein was analyzed with a spectrofluorometer and Deuterium with a isotope ratio mass spectrometer (IRMS) at the Institute of Hydrology at Freiburg University. The Institute of Environment Medicine and Clinical Hygiene at the Freiburg University was responsible for the analysis of the pharmaceuticals. They couldn't establish the analysis of Benzalkonium Chloride due to technical problems. Another experiment with Ofloxacin was analyzed by the Engler-Bunte Institute in Karlsruhe. However, these results were not available at the end of this thesis.

The evaluation of the column experiments was done using the software FIELD. This software is based on a dispersion model theory. The fitting was done using the best-fit method. As fitting parameters the residence time and the dispersion parameter were used. The retardation factor could be determined, using the residence time of the different substances. Furthermore,

the determined substance specific dispersion parameter describes the degree of sorption processes, since the real dispersion in the columns is negligible. Additionally the relative recovery was determined.

The obtained results show that the antibiotic Ofloxacin achieved a total sorption in both, batch experiments with an input concentration up to 600 mg/m³, as well as in the column experiments with injected amounts up to 10 mg. The results of the experiments show that the migration of Fluorecein and Deuterium are almost conservative. Because the real effective porosity of the columns is not known, the average residence time of Deuterium was used to calculate the retardation factor. Therefore the real retardation of Deuterium can not be shown. However, the retardation of Fluorescein showed similar values in almost every case. Comparing the dispersion parameter of Fluorescein and Deuterium, Fluorescein showes a 4 – 40 % higher sorption. Any dependency of injected amount of the tracer, water velocity and distance could not be observed. For this purpose not enough experiments were realized. Further it was not possible to achieve a constant water flow during the experiments because of varying temperature in the laboratory. Considering an analytical error, the relative recovery of Fluorescein was always 100 %. Whereas the relative recovery of Deuterium was between 80 and 112 %. These variations occurred due to a material defect on the mass spectrometer. Relative recovery that was calculated for earlier experiments was at 100 % as well. Therefore it can be assumed that there is no irreversible sorption for Deuterium.

Keywords: Batch experiments; column experiments; Deuterium as artificial tracer; different injected amounts, column distance and water velocity; dispersion model; Fluorescein; pharmaceuticals; sorption; substance flow in porous materials

1. Einleitung

Nach den Pflanzenschutzmitteln, deren Untersuchungen in den 90er Jahren den Hauptschwerpunkt im Hinblick auf die Grundwasserverschmutzung darstellten, widmen sich in den letzten Jahren immer mehr Untersuchungen der Belastung des aquatischen Systems durch Arzneimitteleinträge. Die Forschungsarbeiten beschäftigten sich bislang hauptsächlich mit Untersuchungen des mengenmäßigen Eintrags von Arzneistoffen und deren Vorkommen in den einzelnen Bereichen des aquatischen Systems sowie der Abbaubarkeit von Arzneistoffen in Kläranlagen und die Auswirkungen auf deren Reinigungsleistung.

Zum Fließverhalten von Arzneistoffen im Grundwasser sind bis heute allerdings nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden. In der vorliegenden Diplomarbeit sollte versucht werden diese Wissenslücke mit Aussagen über Sorptionseigenschaften ausgewählter Arzneistoffe zu füllen. Die vorliegende Arbeit kann dabei auf Verfahren zurückgreifen, die am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i.Br. in den letzten Jahren bereits erfolgreich eingesetzt wurden. Zu nennen sind hier erstens die Durchführung von Säulen- und Batchversuchen und zweitens die Kenntnisse in der Tracerhydrologie, mit deren Hilfe sich der Stofftransport der Arzneistoffe bewerten lässt.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit stellt der Vergleich des künstlichen Tracers Uranin mit dem Wasserstoffisotop Deuterium dar, das hier als künstlicher Tracer eingesetzt wird. Ziel ist es hierbei Erkenntnisse über die Eignung von Deuterium als künstlichem Tracer zu gewinnen. Hierbei sollen erstens Aussagen zum Fließverhalten von Deuterium getroffen und zweitens die Möglichkeiten der Anwendung von Deuterium als künstlichem Tracer überprüft werden.

2. Problemstellung und Zielsetzung

Die Frage des Verbleibs bzw. des Verhaltens von Arzneistoffen in der Umwelt und die daraus resultierende mögliche Gefährdung der Trinkwasserversorgung rückt immer mehr in den Blickpunkt öffentlichen Interesses. Dies ist in Deutschland spätestens der Fall nachdem in Berlin Anfang der 90er Jahre mit der Clofibrinsäure erstmals ein aus der Humanmedizin stammender Arzneimittelwirkstoff zuerst im Grundwasser und später auch im Trinkwasser nachgewiesen wurde (HEBERER T. & STAN H.-J., 1998).

Das Problem der Arzneimittel als Mikroumweltverschmutzer ist vor allem deshalb interessant, weil medizinische Substanzen gerade dafür entwickelt worden sind, biologische Wirkungen hervorzurufen. Oft besitzen Pharmaka die gleichen physiko-chemischen Eigenschaften wie andere schädliche Xenobiotika (z.B. DDT oder PCB`s). Sie sind teilweise lipophil, um Membranen passieren zu können oder persistent, damit sie nicht inaktiviert werden, bevor sie ihre therapeutische Wirkung entfalten können. Diese Eigenschaften haben aber auch eine potentielle Fähigkeit zur Bioakkumulation zur Folge (HALLING-SÖRENSEN ET AL., 1998). Mögliche Auswirkungen einer längerfristigen, ungewollten Arzneistoffaufnahme mittels Trinkwasser oder Lebensmitteln sind in der Regel chronischer Natur. Zu nennen wären hier (SEEL P., 1998):

- Genotoxizität
- Reproduktiontoxizität
- Endokrine Wirkungen
- Immunotoxizität und
- Neurotoxizität

Derzeit werden vor allem die erhöhte Allergieanfälligkeit und die steigende Infertilität der Bevölkerung diskutiert. Ein anderes Stichwort das den Menschen zunehmend betrifft aber gleichzeitig zeigt, dass sensiblere Lebewesen schon heute massiv mit Arzneimittelrückständen in Kontakt kommen, ist die steigende Resistenzbildung zahlreicher Bakterien. Diese Gefährdung geht nicht zuletzt von den beiden in dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen der Antibiotika und Desinfektionsmittel aus (KÜMMERER K.., 1998B).

In Deutschland sind ca. 140.000 Arzneimittel registriert (ROMBKE ET AL., 1996), wovon 1996 ca. 8.800 (gilt für Humanpharmaka) verordnet worden sind (HEBERER T. & STAN H.-J., 1998). Über das Auftreten und die Wirkung von Arzneistoffen und deren Rückstände in der Umwelt gibt es bislang nur wenige Untersuchungen. Auch spielt bei der Zulassung von Medikamenten eine Untersuchung auf deren ökotoxikologische Wirkung so gut wie keine Rolle.

Das aquatische System stellt das Hauptverbreitungsmedium für diese Stoffe dar, wobei unterschiedliche Eintragswege in Betracht gezogen werden können. Dies zeigt sich bei einer Betrachtung der unterschiedlichen Eintragswege von Human- und Veterinärpharmaka ins aquatische System (Abb. 2.1 und Abb. 2.2). Die Erforschung der Transportmechanismen stellt einen wichtigen Beitrag bei der Abklärung des Risikopotentials ausgebrachter Arzneistoffe dar, weil mit diesen Untersuchungen beispielsweise Aussagen zur Persistenz eines Stoffes im aquatischen System getroffen werden können. Hierzu sind jedoch detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der biologischen- und chemischen Abbaubarkeit sowie der Sorptionsprozesse der einzelnen Arzneimittel bzw. Arzneimittelgruppen nötig.



Abb. 2.1: Eintragswege von Humanpharmaka ins aquatische System (verändert nach KOPPE C., 1999)



Abb. 2.2: Eintragswege von Veterinärpharmaka ins aquatische System (KOPPE C., 1999)

Zielstellung dieser Arbeit war es die Sorptionseigenschaften des Antibiotikums Ofloxacin sowie des Desinfektionsmittels Benzalkoniumchlorid in porösen Medien mit Hilfe von Laboruntersuchungen zu quantifizieren und zu bewerten. Dazu sollten die beiden Arzneistoffe mit den Referenztracern Uranin und Deuterium in Batch- und Säulenversuchen untersucht werden. Durch Batchversuchen kann das maximale Sorptionsverhalten eines Stoffes über den Verteilungskoeffizient charakterisiert werden. Säulenversuche bieten die Möglichkeit, die Strömung der gesättigten Zone mit definierten Randbedingungen nachzubilden und die sorptionsrelavanten Parameter zu variieren. Hierzu sollten die Migrationseigenschaften in Abhängigkeit von der Einspeisemenge, der Fließgeschwindigkeit und der Säulenlänge untersucht werden.

Durch die Modellierung der gewonnenen Durchgangskurven unter Verwendung des Dispersionsmodells können die mittleren Transportgeschwindigkeiten und die jeweiligen Dispersionsparameter bestimmt werden. Diese Parameter der Stoffdurchgänge von Ofloxacin und Benzalconiumchlorid sollten im Vergleich zu den konservativen Tracern Uranin und Deuterium quantifiziert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit wurde auf den Vergleich des Fluoreszenztracers Uranin mit dem hier als künstlichem Tracer eingesetzten Wasserstoffisotop Deuterium (²H) gesetzt. Mit dem Vergleich der beiden als konservativ eingestuften Tracer sollte nochmals das ideale Verhalten von Uranin überprüft werden, indem es direkt mit einem Bestandteil des Wassermoleküls und nicht nur mit einem Wasserinhaltsstoff verglichen wird. Zum anderen

sollte die Anwendungsmöglichkeit von Deuterium als künstlicher Tracer überprüft werden. Es sollte untersucht werden, ob bei nahtloser Messung von Deuteriumproben, die in ihrer Konzentration stark voneinander abweichen, Probleme auftreten und in wieweit diese die Ergebnisse beeinflussen.

Die Bewertung sollte ebenfalls mit Hilfe von Säulenversuchen, anschließender Anwendung des Dispersionsmodells und Uranin als Referenztracer erfolgen. In Abb. 2.3 wird die Vorgehensweise schematisch dargestellt.





3. Theoretische Grundlagen

3.1 Stofftransport in porösen Medien

Sowohl Tracer als auch Arzneistoffe unterliegen, genau wie alle anderen gelösten Wasserinhaltsstoffen den Prozessen des Stofftransportes. Diese Prozesse sollen hier näher betrachtet werden. Eine Übersicht über diese Prozesse und der auf diese einwirkenden Parameter gibt Abb. 3.2.Für die beiden konservativen Stoffe Deuterium und Uranin spielen v.a. die hydrodynamischen Transportvorgänge die entscheidende Rolle. Hierzu zählen (HÖTZL H., 1992):

- Konvektion
- Dispersion
- Diffusion

Für Stoffe die Wechselwirkungen mit dem Wasser selbst sowie mit der durchflossenen Matrix und biologisch wirksamen Substanzen eingehen kommen zusätzlich die in Abb. 3.1 aufgeführten Prozesse hinzu. Diese werden im allgemeinen dem Begriff der Sorption untergeordnet, da eine Quantifizierung der einzelnen sich überlagernden Prozesse Schwierigkeiten bereitet. Eine Ausnahme bildet der Vorgang des Ionenaustausches, der für die reversible Adsorption eine quantitativ übergeordnete Rolle einnimmt.



Abb. 3.1: Schematische Darstellung der möglichen Umwandlungen eines Ions beim Transport im System Sediment-Substrat (KLOTZ D., 1991)



Abb. 3.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Stofftransportprozesse im Grundwasser (SANSONI M. ET AL., 1987)

3.1.1 Transportprozesse

3.1.1.1 Konvektion

Unter der Konvektion, die vielfach auch als Advektion bezeichnet wird, versteht man die Bewegung von Wasserinhaltsstoffen mit der mittleren Transportgeschwindigkeit (JORDAN H. & WEDER H.-J., 1995). Dieser Prozess trägt jedoch nicht zur Vermischung der Wassermassen bei und ist daher nicht für Konzentrationsänderungen verantwortlich. Aus diesem Grund wird die Konvektion in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

3.1.1.2 Hydrodynamische Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion ist für die räumliche Ausbreitung der im Wasser gelösten Stoffe verantwortlich. Die Grundlage dieses Vorganges bilden die Prozesse der molekularen Diffusion und der mechanischen Dispersion.

a) Molekulare Diffusion

Ursache der molekularen Diffusion ist die BROWN'sche Molekularbewegung. Diese führt unabhängig von Betrag und Richtung der Strömungsgeschwindigkeit zu einem Transport der Stoffe von Orten mit hoher zu solchen mit niedrigerer Konzentration. Dieser Vorgang findet vor allem in Mikro- und Dead End Poren statt. Merklich beeinflusst wird der Stofftransport durch dieses Phänomen jedoch erst bei Fließgeschwindigkeiten unter $5 \cdot 10^{-6}$ m/s (JORDAN H. 1995). Da in durchgeführten Säulenversuchen & WEDER H.-J., den dieser Geschwindigkeitsbereich deutlich überschritten wurde, konnte die molekulare Diffusion außer Acht gelassen werden.

b) Mechanische Dispersion

Hervorgerufen wird die mechanische Dispersion dadurch, dass die Bewegung der Wasserteilchen nicht, wie bei der Konvektion vereinfacht angenommen, auf geraden Bahnen erfolgt, sondern die Wasserinhaltsstoffe auf ihrem Weg die Substratkörner umströmen. Dabei können Teilchen die an derselben Stelle starten, unterschiedliche Wege einschlagen (Abb. 3.3). Hinzu kommt, dass die Fließgeschwindigkeiten sowohl innerhalb einer Pore als auch in benachbarten Poren, infolge der unterschiedlichen Porengrößen und Geometrie, verschieden schnell sind (Abb. 3.4). Hierdurch kommt es zu einer Aufweitung des Konzentrationspeaks sowohl in Strömungsrichtung (longitudinale Dispersion) als auch quer zu ihr (transversale Dispersion).

Bei der Betrachtung größerer Skaleneinheiten treten zusätzlich zu diesen korngerüstbedingten Komponenten (Mikrodispersion) noch andere Komponenten hinzu. Dies sind z.B. kleinere Sediment-Inhomogenitäten, die zu Bereichen mit höheren und niedrigeren Abstandgeschwindigkeiten führen und somit eine kleinskalige Makrodispersion verursachen. Bei weiter zunehmendem Skalenbereich treten zunehmend Linsen und Schichten mit unterschiedlicher Abstandsgeschwindigkeit auf, die zu einer großskaligen Makrodispersion führen (Abb. 3.4). Bei Säulenversuchen braucht unter Gewährleistung eines relativ homogenen Substrateinbaus nur die Mikrodispersion beachtet werden.



Abb. 3.3: Hydromechanische Dispersion (LEGE ET AL., 1996)



Abb. 3.4: Ursachen der Skalenabhängigkeit bei Dispersionsvorgängen (KINZELBACH W. & RAUSCH R., 1995)

Der dispersive Stofffluss in einem porösen Medium wird durch den sogenannten **Dispersionskoeffizienten D** beschrieben.

$$D = \alpha \cdot v \ [m^2/min] \tag{3.1}$$

Die Dispersivität α [m] repräsentiert sowohl die sedimentbedingten Einflüsse (Korngröße, Kornform, Kornoberfläche, Lagerung etc.) als auch die Abhängigkeit von der Transportstrecke auf den Dispersionskoeffizienten D. Zudem ist der Dispersionskoeffizient von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit (Temperatur, Viskosität, Dichte, gelöste Substanz) sowie der Fließgeschwindigkeit v [m/min] abhängig. Im Gegensatz zur molekularen Diffusion ist die Dispersion gerichtet. Wobei die longitudinale Dispersion meist um das 6-20 fache größer ist als die transversale Dispersion (SCHULZ H.-D.,1992).

3.1.1.3 Turbulenz

Dieser Prozess, der ebenfalls zur Durchmischung des Wasserkörpers und der in ihm enthaltenen Stoffe beiträgt, kommt erst ab Fließgeschwindigkeiten von größer 86 m/d zum tragen (BERTSCH W., 1978). Daher kommt dieser Prozess bei Säulenversuchen ebenfalls nicht zur Geltung.

3.1.1.4 Mathematische Beschreibung des Stofftransports in porösen Medien

Da mittels Säulenversuchen der Stofftransport in gesättigten porösen Aquiferen simuliert werden soll ist es nahe liegend zur mathematischen Beschreibung dieses Prozesses das Dispersionsmodell anzuwenden. Dieses gilt als die beste mathematische Beschreibung des Stofftransportes in porösen Medien. Die Voraussetzungen für die Anwendung dieses Modells sind:

- Stationäres und laminares Fließen
- Ein homogener und isotroper Aquifer

Die mathematische Erfassung eines porösen Aquifers muss in der Regel dreidimensional erfolgen. Der Stofftransport wird daher letztendlich durch folgende dreidimensionale Differentialgleichung beschrieben, die sowohl den Prozess der Konvektion als auch den Prozess der Dispersion erfasst (KREFT A. & ZUBER A., 1978):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = DL \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + DTH \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + DTV \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$
(3.2)

Dispersionstherm

Konvektionstherm

Diese Gleichung kann bei günstigen Voraussetzungen, die in Säulenversuchen erfüllt sind, in eine eindimensionale Transportgleichung umgewandelt werden. Diese Voraussetzungen sind:

- x-Achse parallel zur Fließrichtung
- stationäres und laminares Fließen
- Stoffein- und Stoffaustrag über den gesamten Säulenquerschnitt
- molekulare Diffusion vernachlässigbar

Die modifizierte Gleichung lautet dann (MALOSZEWSKI P., 1991):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = DL \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$
(3.3)

Dadurch sind die transversal-horizontale und die transversal vertikale Dispersion vernachlässigbar, nur der longitudinale Dispersionskoeffizient D_L ist für die Dispersion entscheidend. Er wird nach Gleichung 3.1 berechnet.

Über das DARCY-Gesetz (Gl. 3.4) kann die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a berechnet werden (SCHULZ H.-D., 1992):

$$v_a = \frac{k_f \cdot J}{n_e} \ [m/min] \tag{3.4}$$

Unter der Voraussetzung der impulsartigen Einspeisung des Stoffes an der Stelle x=0 über den gesamten Säulenquerschnitt (DIRAC'scher Impuls), lautet die analytische Lösung für diese partielle Differentialgleichung (3.3) zweiter Ordnung (MALOSZEWSKI P., 1991):

$$C(x,t) = \frac{M}{Q} \cdot \frac{x}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot DL \cdot t^3}} \cdot exp \cdot \left[-\frac{(x-vt)^2}{4 \cdot DL \cdot t} \right]$$
(3.5)

Diese Lösung enthält die beiden Anpassungsparameter D_L und v_a . Aufgrund der Abhängigkeit des Dispersionskoeffizienten von der genauen Fließstrecke (Gleichung 3.1), die jedoch nicht exakt bestimmbar ist, macht es Sinn den **Dispersionsparameter P**_D einzuführen

$$PD = \frac{DL}{vx} = \frac{\alpha L}{x} \quad [-] \tag{3.6}$$

und die Abstandsgeschwindigkeit mittels der mittleren Verweilzeit to zu beschreiben.

$$t_0 = \frac{x}{v} \quad [min] \tag{3.7}$$

Mit diesen beiden Parametern ändert sich Gleichung 3.5 zu (MALOSZEWSKI P., 1991):

$$C(x,t) = \frac{M}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot PD(t/t_0)^3}} \cdot exp \cdot \left[-\frac{(1-t/t_0)^2}{4 \cdot PD(t/t_0)} \right]$$
(3.8)

Diese neuen Anpassungsparameter können nun mit Hilfe von experimentell bestimmten Stoffdurchgangskurven berechnet werden. Hierzu wird an die gemessenen Werte eine theoretische Outputfunktion angepasst. Diese Anpassung erfolgt mittels der Methode der kleinsten Quadrate, die in dem von MALOSZEWSKI entwickelten Computerprogramm FIELD eingebunden ist (MALOSZEWSKI P., 1991).

3.1.2 Wechselwirkungsprozesse

Neben den Prozessen, die eine Ausbreitung eines Grundwasserinhaltsstoffs bewirken, existieren andere Mechanismen, die ein Zurückhalten (Retardation) bzw. eine Verminderung der Stoffkonzentration verursachen. In Extremfällen kann es sogar vorkommen, dass der eingebrachte Stoff im Output nicht wieder gefunden wird.

3.1.2.1 Sorption

Die Definition des Begriffs Sorption kann je nach Fachgebiet und Themenstellung unterschiedlich ausfallen. Für die in dieser Arbeit diskutierte Fragestellung ist der Gebrauch des Begriffs Adsorption am treffendsten, der nach LEIBUNDGUT (1981) als "Summe der sorptiven Vorgänge als Betrag der im Substrat oder Medium zurückgebliebenen Tracermenge" definiert ist. Da diese Definition das Hauptgewicht auf irreversibel (dauerhaft) zurückgehaltene Stoffe setzt soll hier zusätzlich erwähnt werden, dass es auch zu reversiblen (zeitlich begrenzten) Bindungsprozessen kommen kann, die man allgemein als Desorption bezeichnet.

Es gibt eine Vielzahl von Prozessen, die gemäß der Definition von LEIBUNDGUT zur Adsorption eines Stoffes beitragen können. Zu nennen sind hier beispielsweise Fällung, Komplexbildung, Metabolitenbildung etc. (vgl. Abb. 3.1). Diese Prozesse könnten gerade den Transport von Arzneistoffen entscheidend beeinflussen. Jedoch erweist sich die genaue Identifizierung z.B. von Metaboliten als äußerst aufwendig.

Die Adsorption an den Substratoberflächen hängt zum Einen von der Beschaffenheit des Substrats und zum Anderen von den Eigenschaften des umgebenden Wassers ab. Diese Einflussparameter sind in Abb. 3.5 dargestellt.



Abb. 3.5: Einflussparameter auf die Sorption im porösen Medium

Zudem hängt die Art und Dauer der Adsorption an der Matrix entscheidend von der Art des Wasserinhaltsstoffes ab. Hierbei ist vor allem der chemische Aufbau der Stoffe von großer Bedeutung. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich den Mechanismus des **Ionenaustausches** vor Augen führt

Werden Ionen und/oder Moleküle der flüssigen Phase gegen äquivalente Mengen solcher Teilchen, die aus der Matrix des Grundwasserleiters stammen, ausgetauscht, spricht man von Ionenaustausch. Der Vorgang beruht darauf, dass elektrisch geladene Teilchen aufeinander elektrostatische Kräfte ausüben. Diese Kräfte hängen zum einen von der Größe der Ladungen ab und sind proportional zu ihrer Entfernung (COULOMB'sches Gesetz), zum anderen beruhen sie auf den VAN DER WAAL'schen Kräften, die die Anziehung von Dipolen beschreiben. Hierbei ist zu betonen, dass dieser Prozess reversibel ist.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen Kationen- und Anionenaustausch. Der pH-Wert entscheidet in den meisten Fällen welcher der beiden Prozesse überwiegt. Dies hängt damit zusammen, dass der sog. Ladungsnullpunkt (Anzahl der negativen Ladungen = Anzahl der positiven Ladungen) einer Austauschersubstanz vom pH-Wert abhängig ist. Dieser Punkt liegt im Grundwasserleiter bei den meisten Sorbienten im sauren Milieu. Bei höheren pH-Werten steigt dagegen die Anzahl negativ geladener Teilchen an der Substratgrenzfläche deutlich an. Aus diesem Grund sind negativ geladene Stoffe kaum vom Ionenaustausch betroffen. Kationen hingegen weisen ein erhöhtes Ionenaustauschpotential auf. In einem sauren Milieu dreht sich dieses Verhältnis um.

Die Orte an denen die Ionen aus dem Kristallgitter gelöst bzw. eingebaut werden nennt man Austauscher bzw. Sorbienten. Die Ladungsart und die spezifische Oberfläche eines solchen Sorbienten entscheiden in hohem Maße über die Austauschkapazität eines Substrats. So nimmt beispielsweise die spezifische Oberfläche und damit die Austauschkapazität von Sand über Schluff bis hin zur Tonfraktion immer mehr zu. Die größte spezifische Oberfläche ist jedoch bei organischen Substanzen anzutreffen.

Ein nicht auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhender Prozess, der zwar für den Wassertransport keine Rolle spielt, den Stofftransport jedoch beeinflusst, ist die Diffusion in sogenannte "dead-end-pores". Es handelt sich hierbei um eine reversible Adsorption, die dem Fließsystem kurzzeitig Wasserinhaltsstoffe entzieht und ihm zeitverzögert und in veränderter Konzentration wieder zuführt (BAROVIC G., 1979).

3.1.2.2 Beschreibung der reversiblen Sorption mittels Sorptionsisothermen

Während die chemische Bindung an die Matrix meist irreversibel ist, handelt es sich bei der physikalischen Bindung in der Regel um reversible Prozesse. Das heißt je nach dem Verhältnis zwischen Adsorptions- und Transportgeschwindigkeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein. Derartige Gleichgewichte können bei konstanter Temperatur durch sog. Adsorptions-Isothermen mit sowohl linearem (HENRY-Isotherme) als auch nicht linearem Charakter (FREUNDLICH- und LANGMUIR Isotherme) mathematisch formuliert werden. Diese beschreiben die Konzentrationsverteilung eines adsorptiv an die Matrix gebundenen Stoffes q [g/g] in Abhängigkeit von seiner Konzentration in der Gleichgewichtslösung C $[g/cm^3]$.

Bei der linearen **HENRY-Isotherme** wird von einem konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten K_d [cm³/g] ausgegangen:

$$q = K_d \cdot C \tag{3.9}$$

Da das Adsorptionsverhalten eines Sediments nicht unerschöpflich ist, wird leicht ersichtlich, dass ein derartiges lineares Verhalten nur bei geringen Konzentrationen zutrifft. Für höhere Konzentrationen sind nichtlineare Adsorptionsisotherme gebräuchlicher. So beschreibt die **FREUNDLICH-Isotherme** einen exponentiellen Zusammenhang zwischen adsorbierten Anteilen an der Festphase und der Gleichgewichtslösung:

$$q = K^F \cdot C^{1/a} \tag{3.10}$$

Der exponentielle Verlauf der Freundlich-Isotherme beruht auf der Überlegung, dass mit zunehmender Belegung der Adsorptionsflächen die Anzahl der Plätze mit hoher Adsorptionsenergie exponentiell gegenüber denen mit niedrigerer Energie abnimmt. Wie für die HENRY-Isotherme gibt es jedoch auch hier keine Obergrenze für die adsorbierte Stoffmenge an der Matrix. Dieses Problem löst die **Langmuir-Isotherme**:

$$q = \frac{b \cdot K^{L} \cdot C}{1 + K^{L} \cdot C}$$
(3.11)

Voraussetzung für die Anwendung der LANGMUIR-Isotherme sind allerdings homogene Adsorptionsflächen. Geeignet ist diese Isotherme zur Beschreibung von begrenzten Konzentrations- und Adsorptionsbereichen bei denen ein Adsorptionsmaximum erreicht wird. Für sehr kleine Konzentrationen geht sie in die HENRY-Isotherme über, wobei die Anfangssteigung in diesem Bereich ein Maß für die Bindungsstärke darstellt.

Jede der drei Adsorptions-Isothermen beruht auf der Annahme, dass zwischen den Ad- und Desorptionsreaktionen ein Gleichgewicht herrscht, so dass eine evt. vorhandene Reaktionskinetik vernachlässigt werden kann. Solche Reaktionen wie sie z.B. das Cameron-Klute Modell enthält (MALOSZEWSKI P., 1987) lassen zwar differenziertere Aussagen bezüglich der Sorptionsreaktionen zu, bedürfen jedoch mathematisch sehr komplexer Lösungen. Zudem hat sich gezeigt, dass der Einsatz einer einfachen Sorptionsisotherme auf Tracerdurchgangskurven gute bis sehr gute Ergebnisse liefert.

3.1.2.3 Beeinflussung des Stoffdurchgangs durch die reversible Sorption

Wie bereits zu Beginn des Kapitels 3.1.2 erwähnt äußert sich der reversible Sorptionsprozess stets in einer zeitlichen Zurückhaltung eines Teils des eingegebenen Stoffes. Dieser Vorgang wird als **Retardation** bezeichnet und beschreibt das Hinterherlaufen der Stofffracht im Bezug zur Wasserfront. Mit steigender Sorption nimmt auch die Retardation immer mehr zu. Das Maß dieser Verzögerung kann mathematisch wie folgt beschrieben werden (REICHERT B., 1991):

$$R_D = \frac{v_a}{v_T} = \frac{t_0}{t_T}$$
(3.12)

Dieser Prozess wird in Abb. 3.6 nochmals verdeutlicht, indem er gemeinsam mit den anderen für den Stofftransport verantwortlichen Mechanismen dargestellt wird.



Abb. 3.6: Wirkungsweise der beim Stofftransport beteiligten Mechanismen (KINZELBACH W., 1995)

3.1.2.4 Irreversible Sorption

Irreversible Sorption ist am besten mittels der Rückerhaltssummenkurve zu erkennen, über die deutlich wird wie viel Prozent der ursprünglich eingespeisten Stoffmasse wieder aufgefangen wurde. Zu beachten ist dabei, dass es in den Proben zu keinem Zerfall des Stoffes kommen darf, da ansonsten eine zu hohe oder überhaupt eine irreversible Sorption angenommen würde. Aus diesem Grund wurden beispielsweise die Uraninproben unmittelbar nach Versuchende ausgewertet. Die Ofloxacin Proben wurden bis zu ihrer Messung in Braunglas-Vials im Kühlschrank bei 4°C eingelagert. Dadurch sollte Zerfallsprozessen vorgebeugt werden.

3.1.2.5 Mathematische Beschreibung des Stofftransportes unter Berück sichtigung der Sorption

Um die tatsächlichen Transportvorgänge zu simulieren ist der in Kapitel 3.1.1.4 dargestellte Lösungsvorschlag nicht ausreichend. Da sich die wenigsten Stoffe konservativ verhalten, ist es notwendig den Vorgang der Sorption in diese Lösung mit einzubeziehen.

Die Gleichung 3.3 wird daher mit einem Sorptionstherm ergänzt (SONTHEIMER H. & CORNEL Y., 1981):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = DL \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\gamma}{n} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$
(3.13)

Unter Annahme der linearen Henry-Isotherme mit sofortigem Gleichgewicht (Gleichung 3.9) kann Gleichung 3.13 zu folgender Gleichung umgeformt werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = DL \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\gamma}{n} \cdot Kd \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$
(3.14)

Nach Auflösung dieser Formel nach $\partial C/\partial t$ und Setzung von $R_D = (1 + \gamma/n \cdot K_d)$ (siehe Gleichung 3.17) erhält man schließlich:

$$R_D \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = DL \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$
(3.15)

Bei Annahme gleicher Anfangs- und Randbedingungen wie für ideale Tracer ergibt sich die analytische Lösung der Gleichung (3.8) nach (MALOSZEWSKI P., 1987) zu:

$$C(t) = \frac{M}{Q \cdot t_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot PD^*(t/t_T)^3}} \cdot exp \cdot \left[-\frac{(1-t/t_T)^2}{4 \cdot PD^*(t/t_T)}\right]$$
(3.16)

Als zu ermittelnde Anpassungsparameter für diese Lösung (3.16) dienen nun, aufgrund der Einbeziehung des Sorptionsprozesses, zum einen die **mittlere Verweilzeit des Stoffes t** τ und zum anderen dessen **stoffspezifischer (scheinbarer) Dispersionsparameter PD***.

Mit Hilfe des Parameters P_D^* ist es möglich Aussagen über die Form bzw. Symmetrie des Stoffdurchganges zu treffen, da die Symmetrie maßgeblich von den Sorptionsprozessen beeinflusst wird. Je flacher und lang gestreckter die Durchgangskurve, desto größer ist auch der scheinbare Dispersionsparameter P_D^* , wie er bei Säulenversuchen genannt wird. Der Grund eines flachen Verlaufs einer Durchgangskurve ist hauptsächlich durch Adsorptionsprozesse begründet, da die tatsächliche Dispersion bei Säulenversuchen aufgrund des kurzen Fließweges und des relativ homogenen Materials als relativ gering einzustufen ist. Daher lassen sich auch mit diesem Parameter, über den Vergleich mit einem konservativen Tracer, Aussagen zum Sorptionsverhalten des untersuchten Stoffes treffen.

Über die Normierung des Stoffdurchganges mit der mittleren Verweilzeit und der Einspeisemenge des Stoffes kann eine Abschätzung des Dispersionsparameters anhand Abb. 3.7 vorgenommen werden.



Abb. 3.7: Normierte theoretische Durchgangskurven für verschiedene Werte des Dispersionsparameters P_D (MALOSZEWSKI P., 1991)

Für die Retardation gilt unter der Annahme der linearen Henry-Isotherme mit spontaner Gleichgewichtseinstellung nach der Beziehung von MAYER & THOMKINS (KLOTZ D. & RAUERT W., 1982):

$$R_D = (l + \frac{\gamma}{n} \cdot K_d) = \frac{v_a}{v_T} = \frac{t_0}{t_T} \qquad (\mathbf{x} = \text{const.})$$
(3.17)

bzw.

$$K_d = \left(\frac{t_0}{t_T} - 1\right) \cdot \frac{n}{\gamma} \tag{3.18}$$

Die mittlere Fließzeit eines Stoffes v_T wird dabei aus der Modellierung gewonnen. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers wird folgendermaßen berechnet:

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} \quad [m/min] \tag{3.19}$$

Ist die effektive Porosität der Matrix unbekannt muss zu deren Bestimmung ein konservativer Tracer eingespeist werden, mit dessen Hilfe die effektive Porosität bzw. v_a abgeschätzt werden kann. Die auf diese Weise ermittelte effektive Porosität sollte daher nur geringfügig größer sein als die wahre effektive Porosität. Damit kann der Retardationsfaktor nach folgender Formel angenähert werden:

$$R_{\rm D} = \frac{v_a'}{v_T} \quad [-] \tag{3.20}$$

Ein anderes Problem betrifft die unterschiedliche Berechnung des Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert) in Säulen- und Batchversuchen. Der in Batchversuchen eingesetzte K_d -Wert wird aus der Henry-Isotherme abgeleitet. Der K_d -Wert ist hierbei durch folgende Gleichung definiert (KLOTZ D., 1991):

$$Kd = \frac{q}{Cl} \left[cm^{3}/g \right]$$
(3.21)

wobei q folgendermaßen ersetzt werden kann:

$$q = (C_0 - C_1) \cdot \frac{V}{m} [-]$$
(3.22)

daraus folgt schließlich:

$$K_{d} = \frac{V}{m} \cdot \left(\frac{C_{0}}{C_{1}} - 1\right) \ [cm^{3}/g]$$
(3.23)

Diese Form lässt nun im Unterschied zu Gleichung 3.18 zu, dass der Verteilungskoeffizient mittels Batchversuchen ermittelt werden kann.

Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich bei Batch- und Säulenversuchen grundsätzlich. In Batchversuchen können Reaktionen im Gegensatz zu durchströmten porösen Medien vollständiger ablaufen, da beispielsweise die Kontaktdauer zwischen Substrat und Stoff wesentlich größer ist. Außerdem ist zu bedenken, dass der Verteilungskoeffizient in Batchversuchen aufgrund zusätzlicher irreversibler Sorption verfälscht sein kann. Trotz dieser Tatsachen bieten Batchversuche eine schnelle und einfache Methode zur Abschätzung maximal möglicher Sorptionsreaktionen.

3.1.3 Berechnung des Rückerhalts

Die Betrachtung des Rückerhaltes stellt ein weiteres wichtiges Beurteilungskriterium hinsichtlich des Sorptionsverhaltens der beobachteten Stoffe dar. Über den Rückerhalt können irreversible Adsorption und Abbauprozesse eines Stoffes quantitativ erfasst werden. Die Berechnung des relativen Rückerhalts erfolgt nach:

$$RR(t) = \frac{Q}{EM} \cdot \int_{0}^{t} c(t) dt$$
(3.24)

Da die Konzentrations-Zeit-Werte bei Säulenversuchen diskret vorliegen wird für die Berechnung des Rückerhalts der Proben Gleichung 3.24 als Summe aufgelöst:

$$RR(t) = \frac{Q \cdot \Delta t}{EM} \cdot \sum_{i=0}^{te} C_i$$
(3.25)

3.2 Verwendete Arzneistoffe

Nach §2 des Arzneimittelgesetzes (AMG 1998) sind Arzneimittel als "Stoffe und Zubereitungen, die dazu bestimmt sind, durch Anwendung am menschlichen oder tierischen Körper

- 1. Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu heilen, zu lindern, zu verhüten oder zu erkennen;
- 2. die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktion des Körpers oder seelische Zustände erkennen zu lassen;
- 3. vom menschlichen oder tierischen Körper erzeugte Wirkstoffe oder Körperflüssigkeiten zu ersetzen;
- 4. Krankheitserreger, Parasiten oder körperfremde Stoffe abzuwehren, zu beseitigen oder unschädlich zu machen, oder
- 5. die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktion des Körpers oder seelische Zustände zu beeinflussen" definiert.

Aus dieser sehr weiten Definition des Begriffes Arzneimittel wird deutlich warum in Deutschland ca. 140.000 Arzneimittel registriert sind. Nach Punkt vier der oben genannten Definition zählt daher neben Ofloxacin auch das Desinfektionsmittel Benzalkoniumchlorid, das in dieser Arbeit untersucht werden sollte, zu der Gruppe der Arzneimittel.

3.2.1 Ofloxacin

Bei Ofloxacin (Abb. 3.8) handelt es sich um ein Antibiotikum, das zur Gruppe der Fluorchinolone gehört. Die antibakterielle Wirksamkeit dieses Chemotherapeutikums umfasst ein weites Spektrum grammpositiver und grammnegativer Bakterien (HOUBEN K., 2001). Eingesetzt wird Ofloxacin sowohl im Human- als auch im Veterinärbereich.



Abb. 3.8: Strukturformel von Ofloxacin (HOUBEN K., 2001)
Untersuchungen zum Metabolismus von Ofloxacin im Menschen ergaben, dass 71 % der verabreichten Dosis innerhalb eines Tages im Urin ausgeschieden werden (SIMON C. & STILLE W., 2000). Die Verbindung wird dabei im Körper praktisch nicht metabolisiert und erscheint zu 74-86% in aktiver Form im Urin. Fluorchinolone machten 1998 in Deutschland mit 15,7 t etwa 4 % der verschriebenen Antibiotika im Humanbereich aus. Unter Berücksichtigung des Verbrauchs und der Ausscheidungsrate ist im bundesweiten Durchschnitt mit einer Ofloxacinkonzentration von ungefähr 1,1 µg/l im Zulauf von Kläranlagen zu rechnen, in Oberflächengewässern mit ungefähr 0,11 µg/l (ALEXY R. ET AL., 2000). Deutlich höhere Belastungen sind z.B. in Klinikabwässern oder bei Belastungsspitzen zu bestimmten Tages- und Jahreszeiten zu erwarten (AL AHMAD A. ET AL., 1999). Demgegenüber wurde in Untersuchungen von GOLET E.-M. ET AL. (2001) kein Ofloxacin im Ablauf von Kläranlagen detektiert.

Bei einer Risikoabschätzung die über das Verhältnis von der Predicted Effect Concentration (PEC) zu der Predicted No Effekt Concentration (PNEC) erfolgt, ergab sich für kommunale Abwässer ein Wert von 125 und für Oberflächengewässer ein Wert von 12,5 (KÜMMERER K., 1998). Ab einem PEC/PNEC Verhältnis >1 besteht bereits Handlungsbedarf bzw. ist mit Effekten auf aquatische Mikroorganismen zu rechnen.

Das Verhalten in der Umwelt wird vor allem von der biotischen – bzw. abiotischen Abbaubarkeit sowie der Tendenz zur Sorption bestimmt. Ofloxacin erwies sich in "Closed Bottle Tests" als biologisch nicht abbaubar (KÜMMERER K. ET AL. 2000) und abiotisch als nur geringfügig durch Photolyse abbaubar (FASANI E. ET AL., 1998). In von HOUBEN (2001) durchgeführten Adsorptionsstandtests mittels Belebtschlamm, erwies sich Ofloxacin als stark sorptiv. Nach 24 Stunden betrug die Elimination in abgetötetem Belebtschlamm und bei einer Konzentration von 1 mg/l 89 %, für eine Konzentration von 10 mg/l betrug sie 81 %. Bei Versuchen mit unbehandeltem Belebtschlamm waren es sogar bis zu. 99 %. Durch diese Anreicherung am Belebtschlamm ist es durchaus vorstellbar, dass Konzentrationen erreicht werden, die Effekte auf mikrobielle Lebensgemeinschaften ausüben.

Die Analytik von Ofloxacin wurde vom Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Universität Freiburg vorgenommen. Ein Säulenversuch mit einer Einspeisemenge von 20 mg wurde am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe ausgewertet. Eingesetzt wurde dabei die Methode der High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Die untere Nachweisgrenze lag bei diesem Verfahren bei 0,1 mg/l.

3.2.2 Benzalkoniumchlorid

Benzalkoniumchlorid (Abb. 3.9) gehört zur Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen. Aufgrund seiner bioziden Wirkung gegenüber Bakterien, Pilze, Hefen und Algen wird es als Desinfektionsmittelrohstoff eingesetzt.

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ | CF \\ CH_{2} - CH_{2} - N^{+} - (CH_{2})_{n} - CH_{3} \\ | CH_{3} \end{array}$$

Abb. 3.9: Strukturformel von Benzalkoniumchlorid (Kümmerer K., 2001)

Benzalkoniumchlorid sollte ebenfalls am Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Universität Freiburg mittels der HPLC-Methode analysiert werden. Hier traten jedoch Probleme im Aufbau der Anlage auf, so dass die mit Benzalkoniumchlorid durchgeführten Batch- und Säulenversuche nicht analysiert werden konnten. Aufgrund dieser Tatsache soll hier nur kurz auf die bislang zum Umweltverhalten bekannten Daten eingegangen werden.

Bei Messungen in Abwässern europäischer Krankenhäuser wurden Konzentrationen von 0,05 – 0,69 mg/l gefunden (KÜMMERER K. ET AL., 1997). In den Kläranlagenzuflüssen häuslicher Abwässer wurden in Deutschland Konzentrationen von < 0,001-0,05 mg/l gefunden; in den Kläranlagenabflüssen detektierte man Konzentrationen zwischen 0,0005 – 0,002 mg/l (MATTHIJS E. & DE HENAU H., 1987).

Im "Closed Bottle Test" wurde nach 28 Tagen kein biologischer Abbau festgestellt. Bei einer Verlängerung auf 45 Tage betrug der Abbau 100 %. Die Ursache hierfür ist in der Adaption der Organismen zu sehen (KÜMMERER K., 1998).

Aufgrund seiner positiven Ladung besitzt Benzalkoniumchlorid außerdem ein hohes Adsorptionsvermögen. Daher reichert sich Benzalkoniumchlorid durch intensive Wechselwirkung mit Mineraloberflächen und Bodenkolloiden stark an (MCAVOY D. ET AL., 1994).

3.3 Verwendete Tracer

Da in dieser Arbeit das Fließverhalten von Arzneistoffen untersucht werden soll, mussten die Migrationsparameter von Referenztracern unter den gleichen Bedingungen untersucht werden. Hierzu sind sowohl der Fluoreszenztracer Uranin als auch das Wasserstoffisotop Deuterium geeignet. Deuterium als Bestandteil des Wassermoleküls und Uranin als idealer Tracer können den Wassertransport nahezu exakt nachbilden, so dass die hydraulischen Kenngrößen der Säulen mit diesen beiden Stoffen bestimmt werden können. Zudem interessierte die Möglichkeit der Anwendung von Deuterium als künstlichem Tracer. Deshalb sollte es hier zum Vergleich zu dem sehr gut bekannten, konservativen Fluoreszenztracer Uranin eingesetzt werden.

3.3.1 Uranin

Uranin gehört zur Gruppe der Fluoreszenzfarbstoffe. Dies sind organische Verbindungen mit der Eigenschaft Licht in wässriger Lösung zu adsorbieren, um es nach kurzer Zeit wieder als längerwellige Strahlung zu emittieren. Diese Eigenschaft wird als Fluoreszenz bezeichnet. Abhängig ist dieser Effekt von der Wellenlänge des Lichts. Uranin besitzt sein Excitationsmaximum bei 493nm, sein Emissionsmaximum bei 515nm. Diese Werte können jedoch je nach Einstellung des Analysegerätes auch schwanken (KÄSS W., 1992). Die Fluoreszenzausbeute hängt zudem stark von verschiedenen Parametern ab. So beeinflusst der pH-Wert der Probelösung die Fluoreszenzausbeute entscheidend. Die maximale Fluoreszenz wird bei pH-Werten über 8,5 erreicht. In sauren Lösungen bildet sich ein einwertiges Kation, das zum Einen wenig fluoresziert und zum Anderen stark sorptive Eigenschaften aufweist. Außerdem spielt der Dissoziationsgrad der Lösung eine entscheidende Rolle. In hoher Konzentration dissoziiert das Uraninmolekül nicht vollständig und fluoresziert daher nicht bzw. nur wenig. Der Grund dafür ist, dass sich nur in verdünnten, neutralen bis alkalischen Lösungen das zweiwertige Anion bildet, das für die Fluoreszenz verantwortlich ist.

Sofern pH-Werte größer als ca. pH 7 vorliegen, verhält sich Uranin insbesondere in Sanden und Kiesen bzw. in Aquiferen, die aus diesen Substraten zusammengesetzt sind, nahezu ideal. Diese Tatsache wurde in vielen Labor- und Feldversuchen mit Erfolg überprüft (KÄSS W. 1976; BEHRENS H. & SEILER K.-P., 1980; LEIBUNDGUT CH., 1981; KLOTZ D., 1982; DERVEY A., 1985).

Eine weitere nützliche Eigenschaft von Uranin ist die Tatsache, dass das Verhältnis zwischen Fluoreszenzintensität und Uraninkonzentration in einem Konzentrationsbereich zwischen ca.

0,02 mg/m³ bis 1000 mg/m³ linear verläuft. Bei Konzentrationen unter 0,02 mg/m³ ist Uranin nur noch qualitativ nachweisbar.

3.3.2 Deuterium

Deuterium (²H) ist ein schweres und stabiles Isotop des Wasserstoffs. Es besteht aus zwei Neutronen und einem Proton. Aufgrund der zwei Neutronen besitzt Deuterium eine doppelt so hohe relative Molekularmasse wie das am häufigsten vorkommende Wasserstoffisotop ¹H. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass Deuterium mit Hilfe eines Massenspektrometers gemessen werden kann. Mit dieser Methode werden jedoch nicht absolute Deuteriumwerte gemessen, sondern vielmehr das relative Isotopenverhältnis einer Probe (²H/¹H) im Vergleich zu einem Standart. Dieses Verhältnis wird als δ-Wert angegeben. Als Standart wird zumeist der "Vienna Standart Mean Ocean Water" (V-SMOW) benutzt. Dieser Standart wird aus Meerwasser des Nordatlantiks bestimmt; sein δ-Wert beträgt 0 ‰. Infolge von Abreicherungsvorgängen bei Phasenübergängen (z.B. Verdunstung) weist Deuterium in natürlichen Wässern in Mitteleuropa zumeist negative δ-Werte auf. So besitzt beispielsweise das lokale Grundwasser im Raum Freiburg i.Br. δ-Werte von – 65 ‰. Die unterschiedlichen Abreicherungsprozesse von Deuterium (z.B. Höhen- oder Kontinentaleffekt) ermöglichen es Aussagen über den Bildungsort oder das Alter eines Wasserkörpers zu treffen. Aus diesem Grund wurde Deuterium bisher hauptsächlich als Umwelttracer (natürlicher Tracer) eingesetzt. In dieser Arbeit soll Deuterium jedoch als künstlichem Tracer untersucht werden. Die Verwendung von Deuterium als künstlichem (spiked) Tracer wird erst seit einigen Jahren in Betracht gezogen. Daher gibt es bislang relativ wenige Veröffentlichungen zu diesem Themenbereich, obwohl Deuterium als chemisch gebundener Bestandteil des Wassermoleküls die Anforderungen an einen idealen hydrologischen Tracer in hohem Maße erfüllt. Durch das Verfahren der Elektrolyse ist es möglich Deuteriumkonzentrationen von bis zu 98,5 % herzustellen. Der Preis für eine 0,75 ml Ampulle einer 98,5 prozentigen Lösung ist mit ca. 5 € relativ teuer. Dafür ist Deuterium im Gegensatz zum radioaktiven Wasserstoffisotop Tritium nicht toxisch. Allgemein wird davon ausgegangen, dass Deuterium ein konservatives Migrationsverhalten besitzt (MALOSZEWSKI P. & ZUBER A., 1990). In Pumpversuchen in Nordfrankreich wies künstlich eingespeistes Deuterium jedoch eine deutlich größere Retardation im Grundwasser auf als Pyranin. Dieses Verhalten wurde durch die anderen Diffusionseigenschaften von Deuterium und nicht über erhöhte Sorptionseigenschaften erklärt (GARNIER ET AL. 1985). Der relativ hohe Diffusionskoeffizient von Deuterium bewirkt ein tieferes eindringen der Deuteriummoleküle in die immobile Matrix, wohingegen sich z.B. Uranin infolge seiner geringeren Diffusionskonstante ausschließlich auf Makrofließwegen bewegt. Es gibt aber auch Veröffentlichungen bei denen das Fließverhalten von Deuterium in Säulenversuchen, in denen das Diffusionsverhalten als vernachlässigbar angesehen wird, als

nicht konservativ ermittelt wurde (REICHERT B., 1991).

Ein Problem bei der Verwendung von Deuterium als künstlichem Tracer stellt die sehr empfindliche Analytik dar. So können beispielsweise Memory-Effekte auftreten, die insbesondere bei aufeinander folgenden Messungen von Proben mit stark differierenden Isotopengehalten stören könnten (MOSER H. & RAUERT W., 1980).

4. Methodik

4.1 Wahl und Herstellung des Substrats

Das in diesem Kapitel beschriebene Substrat wurde sowohl für die Batch- als auch für die Säulenversuche verwendet

Bezüglich der Auswahl des Substrats gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Als erste Möglichkeit kann eine ungestörte Sedimentprobe verwendet werden, die durch Ausstechen aus dem gewünschten Untergrund gewonnen wird. Die andere Möglichkeit besteht im sogenannten gestörten Einbau, bei dem eine homogene Sedimentmischung mit einer repräsentativen Korngrößenverteilung in die Säulen eingebaut wird. Die Methode des gestörten Einbaus hat sich nach Angaben von KLOTZ (1991), sowie in den am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i.Br. durchgeführten Arbeiten von EMCK (1995) und VARNHOLT (1996) bei Untersuchungen des Stofftransportes bewährt. Aus diesem Grund wurde diese Methode auch hier angewendet. Der große Vorteil dieser Methode liegt in der Reproduzierbarkeit und im möglichen Vergleich von Ergebnissen, die in unterschiedlichen Säulen gewonnen werden.

Bei der Wahl der verwendeten Korngrößenverteilung wurde auf die Erfahrungen von EMCK (1995) und VARNHOLT (1996) zurückgegriffen, die ihr Substrat der Korngrößenverteilung des Aquifers im Bereich des Wasserwerkes Ebnet im Dreisamtal nachempfunden hatten. Diese Wahl ermöglichte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit diesen Arbeiten.

Besonders wichtig bei der Wahl des Säulenfüllmaterials ist die Reinheit des Substrats hinsichtlich Verunreinigungen mit Stoffen organischen Ursprungs, Schlämmstoffen, löslichen Salzen und Schwefelverbindungen. Von diesen Stoffen ist bekannt, dass sie das Sorptionsverhalten von Tracern und anderen im Wasser gelösten Stoffen erheblich beeinflussen. Von der Firma AMBERGER KAOLINWERKE konnte ein solches Substrat, das frei von Verunreinigungen war, bezogen werden. Es handelte sich dabei um Quarzsande, die den Angaben der Firma zu folge auf nassmechanischem Weg klassifiziert wurden und eine kantengerundete Form besitzen. Zudem wurde für die Fraktion, die kleiner als Feinsand war ein Gesteinsmehl der gleichen Firma verwendet, das aus gewaschenem Quarzsand durch eisenfreie Mahlung mit anschließender Windschichtung gewonnen wurde. Aufgrund des Herstellungsprozesses war das verwendete Material aber vermutlich scharfkantiger als natürlicher Schluff. Die mineralogische Zusammensetzung der Sande sowie des Quarzmehls ist in Tab. 4.1 angegeben.

Bezeichnung	Fraktion [mm]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ ; CaO, MgO [%]
Feinsand - Feinkies	0,08 - 5,6	> 98,8	0,5	je ≤ 0,05
Quarzmehl	0,001 - 0,09	98,8	0,7	je≤0,05

Tab. 4.1: Mineralogische Zusammensetzung des Säulenfüllmaterials

Das Substrat sollte, wie oben erwähnt, der Korngrößenverteilung des Aquifers im Bereich des Wasserwerkes Ebnet angepasst werden. Hierzu standen verschiedene Sandkörnungsgemische sowie das Quarzmehl zur Verfügung. Zur Berechnung der Gewichtsanteile der gelieferten eine wurde Sandfraktionen am Endsubstrat theoretisch ermittelte Kurve der Korngrößenverteilung des erwähnten Aquifers benutzt. Das Substrat konnte nicht wie in den Arbeiten von KLOTZ (1991), EMCK (1995) und VARNHOLT (1996) in einem sauberen Betonmischer gemischt werden, da ein solcher nicht zur Verfügung stand. Die Alternative bestand darin das Substrat in zwei getrennten Vorgängen per Hand zu mischen. Die Möglichkeit das gesamte Substrat in einem Vorgang zu mischen wurde aufgrund der großen Menge von ca. 160 kg verworfen. Da es jedoch auch Schwierigkeiten bereitet hätte 80 kg gemeinsam in einem Behälter per Hand zu mischen wurden Substratmengen von 40 kg zunächst in getrennten Behältern gemischt und anschließend in einen Behälter gegeben, indem das Substrat dann nochmals durchgemischt wurde. Der Nachteil der Mischung per Hand bestand darin, dass die Homogenität des erzielten Substratgemisches nur annähernd die Qualität der Mischung per Betonmischer erreichen konnte. Zudem waren aufgrund der erforderlichen zwei Mischdurchgänge wohl ebenfalls Homogenitätsunterschiede der beiden hergestellten Substrate zu verzeichnen.

Auf die Beimischung von Ton wurde in allen Säulen an denen Versuche durchgeführt wurden verzichtet. Es wurde dennoch versucht zwei Säulen (x = 0,15 m) mit einem Tonanteil zu befüllen. Hierzu wurde dem hergestellten Substrat zusätzlich 7 Gewichtsprozent Ton zugesetzt. Die Problematik bei der Verwendung von Ton bei solchen Versuchen liegt Erstens in der großen Sorptivität der Tonfraktion (Kap. 3.1.2.1) und Zweitens in der Schwierigkeit der Herstellung einer homogenen Säulenfüllung. Eine der beiden Säulen ging am zweiten Tag, nachdem sie an den Kreislauf angeschlossen wurde, aufgrund des immensen Druckes zu Bruch. Die zweite Säule konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr beprobt werden, da ihre Konditionierung noch nicht abgeschlossen war. Sie steht aber für spätere Versuche zur Verfügung.

Die Aufteilung der hergestellten Säulenfüllung nach den üblichen Fraktionen Kies, Sand, Schluff und Ton ist in Tab. 4.2 dargestellt:

Bezeichnung	Korngröße [mm]	Gewichtsanteil [%]
Ton	< 0,002	-
Schluff	0,002 - 0,063	6
Feinsand	0,063 - 0,2	10
Mittelsand	0,2-0,63	31
Grobsand	0,63 – 2	25
Feinkies	2-3,2	28

Tab. 4.2: Einteilung des Säulenfüllmaterials in Fraktionen

Aufgrund der beschränkten Anzahl an getrennten Sandfraktionen war es nicht möglich den theoretischen Kurvenverlauf des Aquifers beim Wasserwerk Ebnet exakt nachzubilden. Die Körnungs-Summenkurve ist in Abb. 4.1 dargestellt.



Abb. 4.1: Körnungs-Summenkurve des hergestellten Säulen- und Batchsubstrats

4.2 Verwendetes Wasser

Als Versuchswasser wurde das Freiburger Trinkwasser verwendet. Dies bot sich an, da dieses Wasser zum Großteil aus dem Aquifer des Zartner Beckens gewonnen wird. Dieses Wassers ist nur geringfügig aufbereitet und entspricht daher weitgehend naturnahen Verhältnissen. Nähere Angaben hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Versuchswassers können der Tabelle 4.4 entnommen werden.

4.3 Batchversuche

Batchversuche (Schüttelversuche) stellen ein einfaches Instrument dar, um die Sorptionsneigung eines Stoffes zu bestimmen. Wenn über das Sorptionsverhalten eines Stoffes noch keinerlei Erkenntnisse vorliegen, wie dies bei den beiden Arzneistoffen Ofloxacin und Benzalkoniumchlorid der Fall ist, stellt der Batchversuch eine geeignete Methode dar, um mit relativ wenig Aufwand erste Ergebnisse in dieser Richtung zu erzielen. Zudem können verschiedene Stoffe auf einfache Art und Weise miteinander verglichen werden.

Demgegenüber sind jedoch auch einige Nachteile dieser Methode zu nennen. Die Problematik liegt in der unvollkommenen Nachbildung der im Grundwasser ablaufenden Prozesse. Dies liegt an nicht mit dem Grundwasser vergleichbaren Verhältnissen von Sediment und Wasser sowie in der unrealistischen Kontaktzeit dieser beiden Medien. Außerdem stellt sich im Gegensatz zu natürlichen Fließbedingungen ein Lösungsgleichgewicht ein, so dass stets die maximale Sorption beschrieben wird.

Als Maß für die Sorption wird der K_d -Wert berechnet. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass nur reversible Sorption stattfindet, nach dem Gesetz von HENRY. Es beschreibt die Konzentrationsverteilung eines adsorbtiv am Feststoff gebundenen Wasserinhaltsstoffes q in Abhängigkeit von seiner Konzentration in der Lösung c₁. Die Berechnung des K_d-Wertes erfolgt nach Gleichung 3.21.

Für die Durchführung der Versuche stand ein Horizontalschüttelgerät (FA. JANKE & KUNKEL, HS 250) zur Verfügung. In dieses konnten insgesamt acht 250 ml Weithals-Braunflaschen eingespannt werden, die zudem gegen Lichteinwirkung mittels Alufolie geschützt waren. Die angesetzten Proben wurden über 24 Stunden mit einer Hubfrequenz von 25 Hüben pro Minute geschüttelt. Diese relativ niedrige Frequenz hatte sich in von KÖNIGER (1996) durchgeführten

Versuchen bereits bewährt. Sie stellte sicher, dass wenig Abrieb und damit keine neuen Sorptionsflächen geschaffen wurde (LANG H., 1982).

Aufgrund der oben erwähnten Problematiken wurden die Batchversuche nur mit den beiden Arzneistoffen und als Referenz zu diesen mit Uranin durchgeführt. Auf die Beprobung von Deuterium wurde verzichtet.

Für die Herstellung einer Probe wurde 150 ml Lösungsvolumen V [ml] und eine Substratmasse m_g von 60 g verwendet. Dies entspricht einem Verhältnis $V/m_g = 2,5$ wie es in der Literatur häufig empfohlen wird (KLOTZ, D. 1982B). Die Konzentration der Arzneistoffbzw. Tracerlösungen orientierte sich am Verhältnis der Stoffmasse zur Masse des verwendeten Substrats. Dieses sollte dem Verhältnis Stoffmasse-Substratmasse in den Säulen entsprechen. Für Uranin ergab dies für 150 cm³ Batchlösung Konzentrationen zwischen 1-100 mg/m³. Für die Arzneistoffe wurden Konzentrationen zwischen 100-600 mg/m³ verwendet, da zu diesem Zeitpunkt noch von einer maximalen Einspeisemenge von 2 mg in den Säulenversuchen ausgegangen wurde.

Ein Probensatz bestand jeweils aus 6 Proben:

- a) 2 Proben mit Tracerlösung und Substrat
- b) 2 Proben mit Tracerlösung ohne Substrat (Blindprobe)
- c) 1 Probe mit Probenwasser und Substrat
- d) 1 Probe mit Probenwasser

Die Proben wurden nach dem Batchvorgang 6 Tage lichtgeschützt und erschütterungsfrei aufbewahrt, so dass sich das in Schwebe befindliche Material absetzen konnte. Anschließend wurden die Lösungen abdekantiert und zentrifugiert. Dies war besonders für Uranin sehr wichtig, da auch minimale Trübung die Fluoreszenzanalytik merklich beeinflußt.

Vor der Messung der einzelnen Proben wurden diese noch auf pH-Wert und Leitfähigkeit untersucht, um damit eventuell Fehlverläufe erkennen zu können. Beide Messwerte erwiesen sich jedoch bei allen Proben als relativ konstant, so dass von einem korrekten Ablauf der Versuche auszugehen ist.

4.4 Säulenversuche

4.4.1 Einführung

Säulenversuche bieten die Möglichkeit, die dreidimensionale Struktur eines porösen Aquifers im Labormaßstab durch ein eindimensionales physikalisches Modell nachzubilden. Dabei ist darauf zu achten, dass das verwendete Säulenfüllmaterial möglichst naturnahen Verhältnissen entspricht. Die Vorteile von Säulenversuchen gegenüber Feldversuchen sind darin zu sehen, dass mit wesentlich geringerem finanziellem und zeitlichem Aufwand eine Vielzahl an Versuchen mit unterschiedlichen Parametern, die Einfluss auf den Stofftransport besitzen, durchgeführt werden können. Hierzu gehören die Parameter Durchfluss, Korngrößenverteilung und Mineralogie des Substrates sowie Säulenlänge und Säulenquerschnitt. Diese Parameter können in Feldversuchen oftmals nur abgeschätzt werden und bilden somit bei der Versuchsauswertung einen Unsicherheitsfaktor. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die im Labor erzielten Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Natur übertragbar sind. Sie sind daher stets als Näherungswerte zu betrachten.

Säulenversuche können zum einen als Umlauf- zum anderen als Durchlaufversuche durchgeführt werden. Bei beiden Arten wird in den Säulen ein wassergesättigter Parallelstrom nachgebildet. In den Umlaufversuchen wird eine Tracerlösung in den Kreislauf eingebracht und gewartet bis sich ein Sorptionsgleichgewicht im Sediment-Wasser-System eingestellt hat. Aus diesem Grund steht der Umlaufversuch den Batchversuchen nahe (KLOTZ, D. 1991). Im Gegensatz dazu wird das Versuchswasser bei den Durchlaufversuchen nach einmaliger Passage der Säule als Probe aufgefangen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen handelte es sich ausschließlich um Durchlaufversuche. Einsatz finden Durchlaufversuche v.a. bei folgenden Fragestellungen (KLOTZ, D. 1991):

- Untersuchung hydraulischer Kenngrößen des Säulensubstrates
- Bestimmung der Filtrationseigenschaften von Teilchen (z.B. Viren, Bakterien, Kolloide, kontaminierte Ton- und Schluffteilchen, Tracer) in porösen Medien
- Untersuchungen über die Eignung hydrologischer Tracer in Sediment-Wasser-Systemen
- Bestimmung der Migrationseigenschaften (Retardation bzw. Verteilungskoeffizient, Wiedererhalt) von Schadstoffen und Tracern

4.4.2 Aufbau der Säulenanlage

4.4.2.1 Allgemeines

Zum Einsatz kamen Säulen und Säulenzubehör, die in zahlreichen Versuchen durch KLOTZ (1991) am Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (GSF, Neuherberg) entwickelt, eingesetzt und perfektioniert wurden. Am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i.Br. hat sich diese Säulenanlage ebenfalls in zahlreichen Versuchen bewährt (EMCK, LEIBUNDGUT, VARNHOLT).

4.4.2.2 Säulenanordnung und Zubehör

Die verwendeten **Säulenelemente** bestanden aus Plexiglas, hatten eine Länge von 50 cm und einen Durchmesser von 9 cm. Durch Kopplung einzelner Elemente wurden zudem Längen von 100 cm und 150 cm erreicht. Insgesamt wurden zehn 0,5 m Säulen, zwei 1,0 m und zwei 1,5 m Säulen aufgebaut und an einem eigens dafür konstruierten Metallgestell senkrecht angebracht (Abb. 4.2). Außerdem wurden zwei 0,15 m Säulen hergestellt, die mit tonhaltigem Substrat befüllt wurden. Die Säulenelemente wurden komplett mit Alufolie eingewickelt, um sie gegen Lichteinwirkung und damit verbundenem Algenwachstum zu schützen. Aus demselben Grund wurde das Labor, in dem die Versuche stattfanden auch so gut wie möglich abgedunkelt.

Am Säulenein- und Säulenausgang war ein sogenannter **Ein- und Auslaufverteiler** angebracht, der ebenfalls aus Plexiglas bestand. Diese Verteiler ermöglichten es, dass das Wasser und seine Inhaltsstoffe beim Einströmen in die Säulen gleichmäßig auf den gesamten Säulenquerschnitt verteilt und umgekehrt beim Verlassen der Säulen wieder gleichmäßig zusammengeführt wurde. Das Inhaltsvolumen eines solchen Verteilers ist so gering wie möglich gehalten, damit der Stoffeintritt weiterhin durch eine DIRAC'sche Deltafunktion beschrieben werden kann. Zum Schutz vor Verschmutzung mussten die Verteiler mit einem feinmaschigen (70µm) Nylongewebe überzogen werden. Für weitere technische Daten der Verteiler sei auf KLOTZ (1991) verwiesen.

Die Anlage wurde nach Abschluss des Füllvorgangs mit zwei **Schlauchpumpen** (Typ Minipuls der Firma Abimed) im Kreislauf betrieben. Die Pumpe fördert das Wasser aus den Wasservorratsbehältern (4 Stück mit je 30 l Volumen) durch Schläuche von unten in die Säule bis ins Überlaufgefäß, das oben auf dem Metallgestell angebracht war. Von hier konnte das Wasser während der Konditionierungsphase frei in die Vorratsbehälter zurückfließen. Die Durchströmung der Säulen von unten nach oben hat den Zweck, eingeschlossene Luftblasen

während der Konditionierungsphase auszutreiben und fingerartigen Fließbewegungen in der Säule entgegenzuwirken.

Das verwendete **Schlauchmaterial**, das die Säulen mit den Wasservorratsbehältern und Überlaufgefäßen verbindet, besteht aus farblosen PE-Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 4mm. Lediglich an flexiblen Verbindungsstellen wird Silikonschlauch verwendet. Der Vorteil der PE-Schläuche gegenüber z.B. PVC-Schläuchen liegt in ihrer größeren Resistenz gegenüber Algenwachstum. Gegen Lichteinwirkung wurden sie zusätzlich mit schwarzem Klebeband geschützt. Die verwendeten T-Stücke bestehen ebenfalls aus PE.

Die Verwendung von **Pumpschläuchen** aus Tygon konnte damit gerechtfertigt werden, dass ihre Einsatzdauer bei nur ca. 4 Wochen lag. Danach wurden sie regelmäßig ausgetauscht, weil dann mit ersten Schlauchbrüchen zu rechnen war. Durch eine geeignete Auswahl der Innendurchmesser der Pumpschläuche konnte bei einer festen Umdrehungszahl der Pumpe die Durchflussraten der acht an einem Gestell angebrachten Säulen variiert werden.

Die Einspeisung der Arzneistoffe und Tracer erfolgte über einen **Injektionsport** (Fa. Braun Melsung AG), der direkt vor dem Einlaufverteiler installiert wurde. Die Probenahme erfolgte mit einem **Fraktionssammler** (Typ FC 204 der Fa. Gilson), der programmierbar war, so dass auch bei unterschiedlichen Durchflussraten die zur Probeanalyse erforderliche Mindestmenge gesammelt werden konnte. Der Fraktionssammler wurde direkt an den Schlauch am Säulenausgang angeschlossen. Aufgefangen wurden die Proben in Reagenzgläsern (18 x 180 mm) à 28ml Inhalt, die in nahtlos anschließenden Zeitintervallen mittels eines elektronisch gesteuerten Ventils abgefüllt wurden. Dieser Abfüllmodus erlaubte es das ganze, während eines Versuches, anfallende Wasser aufzufangen. Für einen Versuch wurde je nach Fließgeschwindigkeit und Säulenlänge, über 90 bis 260 Reagenzgläser benötigt.

In Abb. 4.3 ist die Vorrichtung zur **Druckdifferenzmessung** schematisch dargestellt. Hierzu wurde direkt unterhalb des Injektionsports ein T-Stück in den Schlauch eingebracht und an ein Glasrohr angeschlossen. Durch die Messung der Wasserhöhe in diesem Glasrohr war es nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren möglich den Druck am Säuleneingang zu erfassen. Der Druck des Säulenauslaufes war durch das Niveau des Überlaufgefäßes gegeben. Aus der Differenz der beiden Wasserstände, bezogen auf die Säulenlänge, ergab sich das Maß für das hydraulische Gefälle in den Säulen. Der Nachteil dieser relativ einfachen und billigen Methode lag in der langen Zeitspanne die nötig war bis sich ein stabiler Wasserstand im Glasrohr eingestellt hatte. Ein weiterer Nachteil dieser Methode war, dass die Messung der Druckdifferenzen, infolge der offenen Verbindungen zum Wasserkreislauf während eines Versuchs, unmöglich wurde. Dies hatte zur Folge, dass die Druckdifferenz vor und nach einem Versuch gemessen werden musste. Der gravierendste Nachteil dieser Methode gegenüber dem Einsatz eines fest installierten Manometers am Säuleneingang lag jedoch

darin, dass infolge der großen Druckdifferenz in den 1m und 1,5m Säulen der Druck nicht mehr messbar war.



Abb. 4.2: Fertig installierte Säulenanlage (ohne Vorrichtung zur Druckdifferenzmessung)



Abb. 4.3: Schematische Darstellung einer Säule im Kreislauf- und Versuchsbetrieb (nicht maßstabsgetreu)

4.4.2.3 Einbau des Substrats in die Säulen

Der Einbau des Substrats in die Säulen erfordert große Sorgfalt. Als Einbautechnik wurde, wie in Kapitel 4.1.1 bereits erwähnt, der sog. gestörte Einbau angewandt. Die Problematik des Substrateinbaus besteht darin, eine möglichst homogene, repräsentative und wiederholbare Säulenfüllung zu produzieren. Daher wurde nicht Säule um Säule befüllt, sondern zuerst gleichzeitig die 0,5 m Säulen und anschließend die 1,0 m und 1,5 m Säulen. Dies sollte eventuell Störfaktoren beim Einbau gleichmäßig auf alle Säulen verteilen. Der Füllvorgang lief nach folgendem Schema ab:

Zuerst wurde mit einer Pipette ein 1-2 cm hoher Wasserüberstand in den Säulen erzeugt. Anschließend wurde das trockene Substrat löffelweise in die Säulen eingefüllt, bis der Wasserüberstand nur noch ca. 0,5 cm betrug. Luftblasen, die sich beim Einstreuen des Substrats ergeben haben, wurden mit Hilfe eines Löffels entfernt. Außerdem wurde Feinmaterial, das sich am oberen Ende der zuletzt eingearbeiteten Schicht abgesetzt hat in die beiden Schichten eingearbeitet. Dadurch verhindert, dass es zu einer inhomogenen Schichtung in den Säulen kam. Dann wurden die Säulen unten geöffnet, so dass der verbliebene Wasserüberstand auf nur noch 1-2 mm zurückging. Dieses Vorgehen sollte die Akkumulation von Feinmaterial, beim anschließenden Verdichten des Substrats, im Wasserüberstand so gering wie möglich zu halten. Zudem wurde durch die abwärts gerichtete Strömung der Setzungsprozess unterstützt. Anschließend wurde mit zwei Gummihämmern das Substrat durch beidseitiges Klopfen an den Säulenwandungen verdichtet und gleichzeitig eingeschlossene Luftblasen ausgetrieben. Hierbei war zu beobachten, wie Feinmaterial mit dem Wasser, infolge der Setzung der Körner, nach oben in den Wasserüberstand getrieben wurde. Dieses Problem führte bei MÄGDEFESSEL (1990) zur Verstopfung der Säulen. Diesem Vorgang wurde wie oben beschrieben durch eine Reduzierung des Wasserüberstands vor dem Klopfen sowie durch die Einarbeitung des Feinmaterials in beide Schichten begegnet.

Anhand der Abb. 4.4 - 4.8 kann der oben beschriebene Füllvorgang nochmals nachvollzogen werden.



Abb. 4.4: Einfüllen des Wasserüberstands



Abb. 4.6: Verbinden der Schichten



Abb. 4.5: Einfüllen des Substrats



Abb. 4.7: Wasserüberstand ablassen



Abb. 4.8: Verdichten des Substrats

Die Abb. 4.9 und 4.10 zeigen einen Längs- und einen Querschnitt durch das hergestellte Säulensubstrat. Die Bilder wurden gemacht nachdem eine Säule beim Verschließen, infolge des hohen Druckes, gesprungen ist und die Substratkerne anschließend herausgezogen werden konnten. Die Ausschnitte zeigen, dass das Substrat sowohl im Quer- als auch im Längsschnitt homogen verteilt wurde.



Abb. 4.9: Querschnitt durch das Säulensubstrat



Abb. 4.10: Längsschnitt durch das Säulensubstrat

Zusätzlich zu einem Nylongewebe (70 μ m) das an den Verteilern angebracht war, wurde zum Schutz gegen den Abtransport von Feinmaterial (< 70 μ m) zwischen Verteilern und Substrat zuerst eine 3mm dicke Schicht Feinsand (0,2 – 0,7 mm) und darauf eine weitere 5 mm dicke Schicht Feinsand (0,06 – 0,2 mm) eingefügt.

4.4.2.4 Bodenphysikalische Kenngrößen der Säulenfüllungen

Die Packungsdichte hat entscheidenden Einfluss auf die Porosität eines Lockergesteins; entscheidend hierfür sind vor allem die Anordnung, Form und Größenverteilung der Körner des Substrats. Charakterisiert wird ein solches Korngemisch durch ausgewählte Punkte der Summenkurve (vgl. Abb. 4.1). Die wichtigsten Kenngrößen werden dabei durch d_{10} , d_{50} und d_{60} beschrieben. Für das erstellte Substrat wurden folgende Kenngrößen ermittelt:

$$d_{10} = 0,14$$

 $d_{50} = 0,75$
 $d_{60} = 1,0$

Mit diesen Kenngrößen lässt sich der **Ungleichförmigkeitsgrad U** des Substrats berechnen, der die Größe der Poren bzw. der Porenkanaldurchschnitte und somit alle hydraulischen Kenngrößen beeinflusst (KLOTZ, D. 1991).

$$U = \frac{d60}{d10} = 7,1 \tag{4.1}$$

Die Porosität des Substrats steigt je mehr U an 1 heranrückt. Dies ist darin begründet, dass bei geringer werdender Ungleichförmigkeit die Wahrscheinlichkeit der Einbettung eines kleinen Bodenteilchens zwischen größere immer geringer wird. Lockersedimente mit U < 5 sind gleichförmig. Solche mit U > 12 sehr ungleichförmig (KUNTZE H., 1988). Die Bestimmung der Durchlässigkeit über die HAZEN-Formel (HÖLTING B., 1996) ist nur für U < 5 erlaubt und besitzt nur bei natürlichen Lagerungsbedingungen des Lockergesteins Gültigkeit. Angaben hierzu sind daher bei einem Ungleichförmigkeitsgrad U = 7,1 nicht sinnvoll.

Der **Durchlässigkeitsbeiwert** $\mathbf{k}_{\mathbf{f}}$ ergibt sich vielmehr nach der Formel von DARCY:

$$k_{f} = \frac{Q}{F \cdot J} \quad [m/s] \tag{4.2}$$

Das hydraulische Gefälle J [m] berechnet sich aus der an der jeweiligen Säule gemessenen Druckdifferenz und der Säulenlänge. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Durchlässigkeiten nach Beendigung der Konditionierungsphase angegeben. Der Durchlässigkeitsbeiwert beschreibt dabei nicht nur die Gesteinseigenschaften, sondern auch die Fluideigenschaften. Dies bedeutet, dass der Durchlässigkeitsbeiwert temperaturabhängig ist und beispielsweise bei 10 °C nur noch den 0,77 fachen Wert von dem bei 20 °C beträgt (RICHTER W. & LILLICH W., 1978).

Säulen Säu Nr.	ulenlänge [m]	Durchfluss [ml/min]	Durchlässigkeit k _f [m/s]
1	0,5	2,2	$1,7 * 10^{-4}$
3	0,5	3,5	$1,8 * 10^{-4}$
4	0,5	3,5	$2,1 * 10^{-4}$
6	0,5	3,5	$1,9 * 10^{-4}$
7	0,5	3,5	$2,0 * 10^{-4}$
8	0,5	3,5	$2,2 * 10^{-4}$
10	0,5	1,4	$1,6 * 10^{-4}$

Tab. 4.3: Messbare Durchlässigkeiten zu Beginn der ersten Versuche

Voraussetzung für die Anwendung des DARCY-Gesetzes in porösen Medien ist, dass die REYNOLD'SCHE Zahl $R_e < 10$ ist. Die REYNOLD'SCHE Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen Trägheitskräften und innerer Reibung. Wird R_e größer als 10 ist das Fließverhalten nicht mehr laminar bzw. zähigkeitsbestimmt, sondern turbulent bzw. trägheitsbestimmt. Für poröse Medien gilt (MATTHESS G. &. UBELL K., 1983):

$$R_e = \frac{1}{0.75 \cdot n_e + 0.23} \cdot \frac{v \cdot d_{10}}{v} \quad [-]$$
(4.3)

Bei einer durchschnittlichen effektiven Porosität von $n_e = 21,5 \%$, einer wirksamen Korngröße von $d_{10} = 0,14$ und der kinematischen Viskosität $v = 0,001025 \text{ cm}^2/\text{s}$ (20 °C) (GERTHSEN C., 1989) lag die REYNOLD'SCHE Zahl immer unter 10. Das DARCY-Gesetz konnte also angewendet werden.

Eine weitere wichtige Kenngröße stellt die **effektive** oder **nutzbare Porosität** dar. Sie beschreibt den Hohlraumanteil der von Wasser durchströmt wird. Im Vergleich zur Gesamtporosität fällt sie immer kleiner aus, da der Haftwasseranteil hierbei herausfällt.

Berechnet wird sie über den Quotienten der Filtergeschwindigkeit (v_f) und der Abstandsgeschwindigkeit (v_a) :

$$n_e = \frac{v_f}{v_a} \ [\%]$$
 (4.4) $mit \ v_f = \frac{Q}{F} \ [m/s]$ (4.5)

Die effektive Porosität wird mit Hilfe der aus den Deuteriumdurchgängen gewonnen Abstandsgeschwindigkeiten berechnet.

Weitere interessante Kennzeichen stellen die Gesamtporosität und die Trockenraumdichte dar. Diese konnten sie im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr ermittelt werden.

4.4.3 Konditionierung der Säulen

Ziel der Konditionierung ist es im Sediment-Wasser-System der Säulen einen natürlichen Grundwasserstrom nachzubilden. Dazu ist es notwendig die Säulen über längere Zeit im Kreislauf zu betreiben. Hierdurch soll sich zwischen Substrat und Wasser ein chemisches Gleichgewicht einstellen. Ansonsten beeinträchtigen chemische Ausgleichsprozesse die Wechselwirkung der Arzneistoffe bzw. der Tracer mit dem Substrat. Des weiteren muss sich das Korngerüst der Säulen so lange stabilisieren, bis die anfangs noch vermehrt stattfindenden Umlagerungs- und Einregelungsprozesse der einzelnen Körner aufhören bzw. sich ein konstantes hydraulisches Gefälle eingestellt hat. Zwei Prozesse sind also für die Herstellung weitgehend natürlicher Fließbedingungen entscheidend:

a) Die physikalisch-chemische Konditionierung

Die physikalisch-chemische Konditionierung erfolgte durch mehrwöchiges Durchströmen der Säulen mit dem Versuchswasser. Zur Beobachtung wurden die Parameter elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur des Wassers in den Vorratsbehältern regelmäßig gemessen. Bei einem Vergleich der in Tab. 4.4 aufgelisteten Analysedaten des Trinkwassers (WWW.BADENOVA.DE) und der mittels eines Ionenchromatographen bestimmten Konzentrationen des Versuchswassers, die einmal vor Beginn und einmal nach Abschluss der Versuche gemessen wurden, ist festzustellen, dass das Versuchswasser nach zwei monatiger Konditionierung leichte Veränderungen gegenüber dem Trinkwasser aufzeigte. Aufgrund der Ähnlichkeit der silikatischen Säulenfüllung mit dem Ebneter Aquifer war daher davon hinsichtlich dass chemischen auszugehen, das Sediment-Wasser-System der Austauschprozesse ausreichend konditioniert war. Dies bestätigte sich, da in der

dreimonatigen Versuchsphase keine gravierenden Konzentrationsänderungen des Versuchwassers mehr stattfanden.

Parameter		Trinkwasser Analyse Badenova April 2002	Probenwasser vor Versuchsbeginn	Probenwasser nach Abschluss der Versuche	
Tomporatur	[°C]	10.3	22.6	25.1	
		10,5	22,0	23,1	
pH -Wert	[-]	-	7,8	7,8	
Leitfähigkeit	[µS/cm]	222	258,6	257,2	
DOC	[mg/l]	0,44	-	-	
Na ⁺	[mg/l]	7,3	9,0	8,8	
\mathbf{K}^{+}	[mg/l]	1,5	5,5	5,4	
Ca ²⁺	[mg/l]	29,0	31,9	31,1	
Mg^{2+}	[mg/l]	3,3	4,2	4,1	
Cl ⁻	[mg/l]	8,7	9,4	9,5	
NO ₃	[mg/l]	13,2	11,5	11,3	
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	10,5	10,4	10,1	
Farbe	qualitativ	farblos	farblos	farblos	
Trübe	qualitativ	klar	klar	klar	
Geruch	qualitativ	neutral	neutral	neutral	

Tab. 4.4: Vergleich der chemischen Parameter des Versuchswassers und des Trinkwassers

ī

ı.

i.

b) Die physikalische Konditionierung

In den ersten Wochen der Konditionierungsphase wurde die Änderung der Durchlässigkeit über die Durchflussmessungen der einzelnen Säulen beobachtet. Hierzu wurden die Durchflüsse mehrmals wöchentlich überprüft. Bei Änderungen wurden die Durchflüsse durch Korrektur der Rotationsgeschwindigkeit der Schlauchpumpe neu angepasst. Aufgrund der maximal messbaren Druckdifferenz von einem Meter konnte die Durchlässigkeit erst zu einem späteren Zeitpunkt über diese Methode bestimmt werden. Von einem stabilen hydraulischen Gleichgewicht konnte erst dann ausgegangen werden, wenn sich die Druckdifferenzen bei konstanter Pumprate nicht mehr änderten.

Die 1,0 und 1,5 m Säulen konnten nicht mit der Druckdifferenzmethode beobachtet werden, da ihre Druckdifferenz gemäß dem DARCY-Gesetz zwei- bzw. dreimal größer sein musste als in den 0,5 m Säulen. Das gleiche galt für die 0,5 m Säule, die mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 5,3 ml/min betrieben wurde. Bei diesen Säulen musste sich die Überprüfung des hydraulischen Gleichgewichts allein auf die Überwachung des Durchflusses beschränken.

Von einem stabilen Korngerüst konnte bei den 0,5 m Säulen frühestens nach 7 Wochen ausgegangen werden. Die Entwicklung der k_f Werte in den Wochen vor Versuchsbeginn wird in Abb. 4.11 aufgezeigt. Auffällig ist dabei das Hinterherlaufen der Säulen 3 und 10. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es bei diesen beiden Säulen während der Konditionierung zu Brüchen der Pumpschläuche gekommen ist. Die sichtbare Schwankung der k_f -Werte während und nach der Stabilisierung kann durch die Temperaturschwankungen im Labor erklärt werden (vgl. Kapitel 4.4.2.4).



Abb. 4.11: Verlauf der physikalischen Konditionierung anhand des Verlaufs der k_f -Werte der 0,5 m Säulen

4.4.4 Versuchsdurchführung

4.4.4.1 Grundlagen

Ziel der Säulenversuche war es, Aussagen über das Sorptionsverhalten der beiden Arzneistoffe Ofloxacin und Benzalkoniumchlorid treffen zu können, sowie die Eignung von Deuterium als künstlichem Tracer für Säulenversuche zu überprüfen. Dies sollte anhand folgender unterschiedlicher Parameter geschehen:

- Fließgeschwindigkeit
- Einspeisemenge
- Säulenlänge

Das Labor war während der der gesamten Versuchsdauer so gut wie möglich verdunkelt. Dies war zum einen aufgrund der Lichtempfindlichkeit der eingesetzten Stoffe nötig, zum anderen sollte dadurch die Temperatur im Labor konstant gehalten werden.

Insgesamt wurden 12 Versuche durchgeführt. In jedem Versuch wurden dabei die beiden Tracer Uranin und Deuterium eingespeist. Das Antibiotikum Ofloxacin wurde in 3 Versuchen jeweils mit anderer Einspeisemenge bei konstanter Säulenlänge von 0,5 m und der konstanten Fließgeschwindigkeit von 3,5 ml/min eingesetzt. Benzalkoniumchlorid wurde nur bei einem Versuch eingesetzt. Hierbei handelte es sich um einen kontinuierlichen Einspeiseversuch der an einer 0,5 m Säule bei einer Fließgeschwindigkeit von ebenfalls 3,5 ml/min durchgeführt wurde. Die Einspeisemenge betrug dabei 10 mg, die in 1,5 l Versuchswasser gelöst war. Dieser Versuch konnte allerdings nicht ausgewertet werden. Daraufhin wurde für diesen Versuch auch auf die Auswertung der Tracer Uranin und Deuterium verzichtet, da die Interpretation eines kontinuierlichen Einspeiseversuchs nicht ohne weiteres nach dem beschriebenen Verfahren auszuwerten ist.

Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Säulenversuche.

Versuchs nummer	Säulen nummer	Eingesetzte Stoffe	Einspeise– menge	Säulen– länge [m]	Durchfluss Q [ml/min]	Abstands– geschw. v _a [m/d]	
V 1	6	Uranin Deuterium Ofloxacin	0,02 mg 0,03mg 1 mg	0,5	3,5	4	
V 2	4	Uranin Deuterium Ofloxacin	0,02 mg 0,03mg 10 mg	0,5	3,5	4	
V 3	14	Uranin Deuterium	0,2 mg 0,03mg	1,0	3,5	4	
V 4	11	Uranin Deuterium	0,02 mg 0,03mg	1,5	3,5	4	
V 5	8	Kontinuierlicher Versuch mit Benzalkoniumchlorid Nicht ausgewertet (siehe vorige Seite)!					
V6	6	Uranin Deuterium	0,02 mg 0,03 mg	0,5	2,2	2,5	
V 7	5	Uranin Deuterium	0,01 mg 0,015 mg	0,5	3,5	4	
V 8	7	Uranin Deuterium	0,04 mg 0,06 mg	0,5	3,5	4	
V 9	10	Uranin Deuterium	0,02 mg 0,03 mg	0,5	1,4	1,5	
V 10	9	Uranin Deuterium	0,02 mg 0,03 mg	0,5	5,3	6	
V 11	3	Uranin Deuterium Ofloxacin	0,02 mg 0,03 mg 20 mg	0,5	3,5	4	
V 12	12	Uranin Deuterium	0,02 mg 0,03 mg	1,0	3,5	4	

Tab. 4.5: Zusammenstellung der während dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuche

4.4.4.2 Bestimmung der Einspeisemengen

Bei der Berechnung der Einspeisemengen für die einzelnen Stoffe spielen, neben der Kostenfrage und der Umweltbelastung, zwei Grundüberlegungen eine entscheidende Rolle. Zum Einen sollte die Einspeisemenge so bemessen sein, dass sich ein Stoffdurchgang ausbildet, der deutlich von der Hintergrundbelastung des Stoffes abweicht und somit einen klaren Stoffdurchgang liefert. Zum Anderen sollten die Einspeisemengen nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten Erstens die Proben erheblich verdünnt werden müssen und Zweitens speziell bei der Arzneistoffanalytik Schäden an der Messapparatur möglich wären.

Berechnet wurden die Einspeisemengen letztlich nach zwei bekannten Methoden. Die erste Methode beruht dabei auf der Basis des Dispersionsmodells. Normiert man dieses, erhält man bei Annahme des Dispersionsparameters P_D sowie der mittleren Verweilzeit t_0 einen theoretischen Tracerdurchgang. Bei Vorgabe der gewünschten maximalen Tracerkonzentration im Peak des Durchgangs lässt sich mit Hilfe dieser Kurve die erforderliche Einspeisemenge feststellen (MALOSZEWSKI P., 1991):

$$EM = \frac{C\max \cdot Q \cdot t_0}{x} \quad [mg] \tag{4.6}$$

Die zweite Methode berechnet die Einspeisemenge indem sie die Durchgangskurve durch ein ungleichschenkliges Dreieck approximiert. Die Einspeisemenge entspricht dabei der Fläche des Dreiecks und berechnet sich nach (LEIBUNDGUT CH. ET AL., 1982):

$$EM = \frac{t \cdot C \max \cdot Q \cdot Adk \cdot Sf}{2 \cdot 10^6} \quad [kg]$$
(4.7)

Da sich die nach diesen Methoden von EMCK (1995) berechneten Einspeisemengen bei Versuchen mit nahezu identischem Substrat bewährt haben, wurden die dort verwendeten Einspeisemengen für Uranin übernommen. Verwendet wurden daher für Uranin Einspeisemengen von 0,01; 0,02 und 0,04 mg.

Die Wahl der **Einspeisemenge** für das Antibiotikum **Ofloxacin** wurde nach den beiden oben genannten Methoden grob abgeschätzt. Allerdings war dies schwierig da bislang keinerlei Erfahrungswerte über das Verhalten dieses Stoffes vorliegen. Die Maximalkonzentration wurde vom Institut für Umweltmedizin der Universität Freiburg i.Br. mit 1000 mg/m³ angegeben. Sie sollte aufgrund der empfindlichen Analytik nicht überschritten werden. Ein weiteres Problem stellten die Kosten für Ofloxacin dar. Im Handel waren nur Mengen von 1 g oder 10 g zu erhalten. Ein Gramm kostete ca. 18 \in . Hinzu kam, dass Ofloxacin schwer wasserlöslich ist und somit aus einem Gramm nur die maximale Konzentration von 2 g/l

hergestellt werden konnte, ohne in Gefahr zu geraten eine Suspension zu erhalten. Da die negative Auswertung der Batchversuche zum Beginn der Säulenversuche noch nicht vorlag, wurde im ersten Säulenversuch eine Einspeisemenge von **1 mg** gewählt. Da in diesem Versuch kein Rückerhalt des Stoffes zu messen war wurden beim zweiten Versuch **10 mg** eingespeist und da abermals kein Rückerhalt festzustellen war in einem dritten Versuch **20 mg.**

Zur Herstellung der Einspeiselösung von **Deuterium** wurden 0,75 ml einer 98,5 prozentigen Deuteriumlösung in 4,75 ml destilliertem Freiburger Trinkwasser verdünnt. Das Freiburger Trinkwasser wies einen δ -Wert von ca. -65 ‰ auf. Dies entspricht ca. 145 ppm. Die in der hergestellten Lösung enthaltene Menge Deuterium wurde nach folgender Formel berechnet (KENDALL C. & MCDONELL J.J., 1998):

$$F_T C_T n_T = F_a C_a n_a + F_b C_b n_b \quad [ppm \cdot mg/ml \cdot ml]$$
(4.8)

Eingespeist wurden letztendlich Deuteriummengen von 0,015 mg, 0,03 mg und 0,06 mg.

4.4.4 Wahl des Säulendurchflusses

Da das Säulensubstrat nach der Korngrößenverteilung des Aquifers bei Ebnet erstellt worden ist, lag es nahe Durchflussgeschwindigkeiten zu wählen, die für diesen Aquifer realistisch erscheinen. In von MEHLHORN (1993) durchgeführten Arbeiten wurden für diesen Aquifer mittlere Abstandsgeschwindigkeiten von bis zu 10 m/d festgestellt. Für die Säulenversuche sind jedoch infolge der Pumpenanordnung hinsichtlich der Durchflussgeschwindigkeit Grenzen gesetzt. Weil mit einer Pumpe mehrere Säulen versorgt wurden, mussten die unterschiedlichen Durchflussmengen mit Hilfe verschiedener Innendurchmesser der Pumpschläuche erzeugt werden. Als realistisch erwiesen sich letztlich Durchflüsse von 1,4 ml/min bis 5,3 ml/min. Mittels des Durchflusses können die Filtergeschwindigkeit v_f und bei Abschätzung der effektiven Porosität die Abstandgeschwindigkeit v_a, berechnet werden. Bei einer geschätzten effektiven Porosität von 20 % erhält man Abstandsgeschwindigkeiten zwischen 1,5 m/d und 6 m/d. Das entspricht einem Faktor von 4 zwischen der kleinsten und größten Geschwindigkeit. In Tabelle 4.6 ist ein Überblick über die eingestellten Säulendurchflüsse und Fließgeschwindigkeiten gegeben.

Durchfluss Mittl. Abstandsgeschw. *		Filtergeschwindigkeit	
Q	Va	$\mathbf{v_f}$	
[ml/min]	[m/d]	[m/d]	
1,4	1,5	0,3	
2,2	2,5	0,5	
3,5	4	0,8	
5,3	6	1,2	

Tab. 4.6: Eingestellte Durchflüsse bzw. Fließgeschwindigkeiten der Säulenversuche

* bei einer geschätzten effektiven Porosität von 20 %

4.4.4 Wahl der Säulenlängen

Die Säulenlängen sind aufgrund der 0,5 m langen Säulenelemente festgelegt. Eingesetzt wurden Säulen mit 0,5 m, 1,0 und 1,5 m Länge, die durch die Kombination der einzelnen Elemente entstanden.

4.4.4.5 Versuchsdauer

Die Versuchsdauer wurde entsprechend der zu erwartenden Stoffdurchgänge festgelegt. Abgebrochen wurden die Versuche erst nachdem kein nennenswerter Konzentrationsabfall mehr zu erwarten war. Für Uranin und Deuterium konnte man die Durchgangsdauer anhand der Versuche von EMCK (1995) und VARNHOLT (1996) relativ eindeutig vorhersagen. Sie bewegte sich je nach Säulenlänge und Fließgeschwindigkeit zwischen 8-20 Stunden.

Da für das Verhalten von Ofloxacin keine Kenntnisse vorlagen wurden für diese Versuche die Durchgangszeiten im Vergleich zu den Tracerdurchgängen verdoppelt. Das bedeutete, dass die Versuchszeit dieser Versuche ca. 24 Stunden betrug.

4.4.4.6 Einspeisetechnik

Bei der Einspeisung der zu untersuchenden Stoffe musste darauf geachtet werden, dass die Bedingungen der sogenannten Momentaninjektion erfüllt wurden. Die eingespeisten Stoffe müssen dabei zur Zeit t=0 am Ort x konzentriert sein; die Konzentration c ist gegeben durch (KLOTZ D., 1991):

$$C(x, t=0) = M \cdot \delta(x) \tag{4.9}$$

Die Stoffe wurden in gesonderten 1 ml (Deuterium, Uranin) und 10 ml (Ofloxacin) Einwegspritzen gleichzeitig in eine Säule eingespeist (siehe Abb. 4.12). Da dieser Vorgang nur wenige Sekunden dauerte und sich der Injektionsport direkt unterhalb des Einlaufverteilers befand, waren bei einer Versuchszeit von 8 – 40 Stunden die Bedingungen des DIRAC'schen Impulses annähernd erfüllt.



Abb.4.12: Einspeisung von Deuterium und Uranin in eine Säule

4.4.4.7 Probenahmetechnik

Die Probenahme erfolgte wie in Kapitel 4.3.2.2 beschrieben mit Hilfe eines Fraktionssammlers. Das Volumen der Reagenzgläser wurde dabei durch programmierbare Zeitintervalle bei jedem Versuch voll ausgeschöpft. Die Probenahmeintervalle betrugen zwischen 5 und 20 Minuten. Jede in den Reagenzgläsern gesammelte Probe wurde umgehend auf Uranin analysiert, um negative Einflüsse wie Photolyse weitgehend auszuschalten. Je nach Versuchslänge wurden zwischen 80 und 200 Proben analysiert.

Zuvor wurde für die Deuteriumanalytik von jeder Probe 1 ml in für die Analytik vorgesehene Vials pipettiert. Welche der Deuteriumproben schließlich analysiert wurde, entschied sich anhand des ausgewerteten Uranindurchgangs. Insgesamt wurden pro Versuch ca. 50 Proben auf Deuterium analysiert.

Auf die gleiche Weise wurde bei den Versuchen mit Ofloxacin jeweils 1 ml Probe in Braunglasvials pipettiert. Aufgrund der beschränkten finanziellen Möglichkeiten wurde zur ersten Abschätzung des Stoffdurchgangs nur jede 3. Probe analysiert.

4.4.4.8 Analyse der Proben

a) Analyse der Uraninproben

Die Analyse der Uraninproben wurde mit einem Perkin Elmer LS 50 Lumineszence Spectrometer durchgeführt. Die Messungen wurden im "Read"-Modus durchgeführt. Mit diesem Gerät kann eine Wellenlängengenauigkeit von \pm 10nm mit einer Reproduzierbarkeit von \pm 0,5 nm eingestellt werden. Die Wellenlängenbandbreite mit der der Tracer im Read-Modus angeregt werden kann, wurde über die Schlitzbreite auf einen Wert von 10 nm eingestellt. Diese Einstellung orientierte sich am Wellenlängenintervall zwischen Excitationsmaximum und Emissionsmaximum, das bei Uranin 22 nm beträgt.

Bei der Probenvorbereitung musste zunächst einmal alle Proben auf einen stabilen pH-Wert eingestellt werden. Die Proben wurden alle auf einen pH-Wert zwischen 10 und 11 gebracht, da ab einem pH-Wert über 9 die Fluoreszenzausbeute am größten ist und pH unabhängig wird. Hierzu wurde allen Proben 0,25 Vol% EDTA (100g auf 100 ml destilliertes Wasser) zugesetzt (KÄSS W., 1992).

Die Reihenfolge der Probemessung wurde derart gestaltet, dass von den niedrigsten zu den höchsten Konzentrationen gemessen wurde. Die zur Umrechnung der Fluoreszenzintensitäten in Konzentrationen benötigt Eichgerade ist in Abb. 4.13 dargestellt.



Abb. 4.13: Eichgerade für die Uranin-Analytik

Zum Teil mussten die Proben verdünnt werden. Maximal waren dies 25 Proben (bei EM 0,04 mg). Die Verdünnung der Proben wurde auf folgende Weise durchgeführt. In ein Messgefäß wurde mit einer Pipette das Verdünnungsmedium eingefüllt und anschließend mit der gleichen Pipetteneinstellung das entsprechende Probevolumen zugeführt. Somit konnte man den Verdünnungsfaktor über das Verhältnis von Gesamtvolumen zu Probevolumen erfassen. Für die dargestellte Uraninanalytik wurde von Emck (1995) ein Messfehler von 5 % ermittelt. Da jede Probe gemessen wurde, erhielt man eine genaue Angabe über den Rückerhalt von Uranin. Dies war möglich, weil kein Versuchswasser während eines Tracerdurchgangs verworfen wurde, sondern alles mit Hilfe des Fraktionssammlers aufgefangen werden konnte.

b) Analyse der Deuteriumproben

Die Deuteriumproben wurden mit einem instituteigenen "Isotope Ratio Mass Spectrometer" (IRMS) vom Typ Delta S der Firma Finnigan/MAT im dualen Einlassverfahren gemessen. Bei diesem Verfahren werden mehrmals abwechselnd Proben- und Referenzgas unter gleichen Bedingungen in die Messröhre eingeleitet. Im Vergleich zum kontinuierlichen Einlassverfahren besteht der Vorteil dieser Methode in der höheren Messgenauigkeit bei allerdings geringerem Probendurchsatz. Da die eigentliche Messung nur an Gasen durchgeführt werden kann, müssen die Deuteriumproben zuerst in Messgase überführt werden. Dies geschieht mit einem H/Device mit Chrom Reduktionsmethode. Hierbei wird aus den 1 ml Probegefäßen 1 µl Probevolumen automatisch in den Reduktionsofen, der mit Chrompulver gefüllt und auf 900°C aufgeheizt ist, eingespritzt. Durch die Oxidation des Sauerstoffs an Chrom wird das Wassermolekül quantitativ zu Wasserstoff reduziert.

Eine Messserie beinhaltet 30 Proben. Neben den Proben aus den Säulenversuchen enthielt eine Serie immer 4 Laborstandards. Die Messung einer Serie dauerte ca. 8 Stunden.

Nach dieser Methode wird allerdings nicht der Deuteriumgehalt, sondern vielmehr das relative Isotopenverhältnis der Probe im Vergleich zu einem Standart entsprechend folgender Gleichung gemessen:

$$\delta^2 H = \left[\binom{2H}{H} \right]_{Probe} / \binom{2H}{H} S_{tandard} - 1 \right] \cdot 1000 \ [\%]$$
(4.10)

Die mit gemessenen Laborstandards dienen dazu die Messwerte, die zunächst nur auf das Referenzgas bezogen sind, mit anderen Labors vergleichbar zu machen. Außerdem helfen sie etwaige Fehler der Analytik frühzeitig zu erkennen. Der Isotopengehalt dieser Laborstandards muss gegenüber internationalen Standards eingemessen sein. Deuterium wird dabei auf den internationalen Standart "Vienna Standart Mean Ocean Water" (V-SMOW) bezogen. Mit Hilfe der Standards "Greenland Ice Sheet Precipitation" (GISP) und "Standart Light Antarctic Precipitation" (SLAP) kann bei der Einmessung der Laborstandards eine Normalisierung der Isotopenmessungen vorgenommen werden (nach NELSON zitiert in KÖNIGER P., 2002).

Bei der Deuteriumanalytik sind zum einen der gerätespezifische Messfehler und zum andere Messfehler infolge der Probevorbereitung zu unterscheiden. Die Messgenauigkeit des Massenspektrometers ist vom Hersteller mit ca. 0,02 ‰ angegeben (nach BRAND zitiert in KÖNIGER P., 2002). Der Fehler bei der Probevorbereitung liegt mit 0,09 ‰ etwas höher (KÖNIGER P., 2002).

Da für die Modellierung jedoch absolute Werte zur Verfügung stehen mussten, wurden die δ^2 H -Werte (Angabe in Promille Abweichung zu VSMOW: 155,76 ± 0,05 ppm) mit der anschließenden Formel (REICHERT B., 1991) in ppm umgerechnet:

$$({}^{2}H/{}^{l}H)_{VSMOW} = 0,15576 \cdot \delta^{2}H + 155,76 \ [ppm]$$
(4.11)

c) Analyse der Arzneistoffe

Beide Arzneistoffe sollten mittels HPLC vom Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Universität Freiburg i.Br. gemessen werden. Die Problematiken dabei wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Ein Versuch mit einer Einspeisemenge von 20 mg Ofloxacin wurde am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe analysiert.

5. Ergebnisse der Säulen- und Batchversuche

5.1 Ergebnisse der Batchversuche

Tabelle 5.1 stellt exemplarisch anhand der größten Ausgangskonzentration von Ofloxacin die Ergebnisse dar, die mittels der Batchversuche für diesen Arzneistoff erzielt wurden. Angesichts dieser Ergebnisse wurde überprüft, ob Uranin, das sich in derselben Probelösung befand evt. störenden Einfluss auf die Analytik von Ofloxacin besitzt. Dies wurde jedoch nicht bestätigt. Daher muss angenommen werden, dass Ofloxacin bei allen eingesetzten Ausgangskonzentrationen zu 100 % sorbiert wurde.

Tab. 5.1: Ergebnis des Batchversuchs mit einer Ausgangskonzentration von 0,6 mg/l Ofloxacin

Probe	Konzentration	
	[mg/l]	
Wasser	-0,20	
Wasser+Substrat	-0,20	
O. ohne Substrat	0,64	
O. ohne Substrat	0,77	
O. mit Substrat	-0,19	
O. mit Substrat	-0,19	

Weitere Batchversuche mit höheren Ofloxacinkonzentrationen konnten nicht durchgeführt werden, da Erstens die zur Probenvorbereitung nötigen Stoffe am Institut für Umweltmedizin nahezu aufgebraucht waren und Zweitens die Anlage für die Benzalkoniumchlorid-Analytik umgebaut werden musste.

Die mit Benzalkoniumchlorid durchgeführten Versuche konnten aufgrund von technischen Problemen bei der Analytik nicht ausgewertet werden (Kap. 3.2.2).

Uranin zeigt den Erwartungen entsprechend nur eine minimale Sorptionsneigung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tracer	Konz. der	Konz. der	K _d	q
	Ausgangslsg. C ₀	Gleichgewichtslsg. C		
	[mg/m³]	[mg/m³]	[cm ³ /g]	10 ⁻⁹ [g/g]
	1,0	0,98	0,04	0,04
Uranin	10,0	9,92	0,02	0,21
	50,0	49,31	0,04	1,97
	100,0	97,40	0,07	6,82

Tab. 5.2: Ergebnisse der Batchversuche mit Uranin

Die Problematik der Verwendung der linearen Henry-Isotherme zur Ermittlung der K_d -Werte wird nochmals deutlich, wenn man sich die ermittelte Sorptionsisotherme von Uranin betrachtet. Diese ist in Abb. 5.1 dargestellt.



Abb. 5.1: Ermittelte Sorptionsisotherme von Uranin

Es wird deutlich, dass die Sorptionsisotherme wahrscheinlich keinen linearen Verlauf annimmt. Gesichert ist diese Aussage jedoch nicht, da hierzu die Genauigkeit der Messergebnisse zu gering ist.

5.1.1 Fazit

Die Ergebnisse liefern einen ersten Hinweis auf die große Sorptionskapazität von Ofloxacin. Leider konnten diese Versuche erst zusammen mit den ersten Säulenversuchen analysiert werden. Wären die Ergebnisse bereits bekannt gewesen hätten die Einspeisemengen von Ofloxacin gleich zu Beginn der Säulenversuche erhöht werden können.

Die Auswertung von Uranin bestätigte die bereits bekannte minimale Sorptionsneigung dieses Stoffes. Die K_d -Werte liegen im Bereich um 0,01 bis 0,1 cm³/g und sind mit den Ergebnissen früherer Arbeiten (EMCK, KÖNIGER, VARNHOLT) vergleichbar.

5.2 Ergebnisse der Säulenversuche

Bei den mit Einspeisemengen von 1 mg und 10 mg Ofloxacin durchgeführten Versuchen (Tab. 4.5) wurde kein Rückerhalt festgestellt. Es ist daher anzunehmen, dass die gesamte Einspeisemenge in den Säulen adsorbiert wurde. Die Analytik-Ergebnisse des Versuchs mit einer Einspeisemenge von 20 mg Ofloxacin liegt zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit noch nicht vor. Der mit Benzalkoniumchlorid durchgeführte kontinuierliche Säulenversuch konnte aufgrund analytischer Probleme nicht ausgewertet werden. Aus diesem Grund beschränkt sich das Ergebniskapitel auf die mit Uranin und Deuterium durchgeführten Tracerversuche.

5.2.1 Qualitative Auswertung der gemessenen Durchgangskurven

Eine erste Beurteilung der gemessenen Durchgangskurven erfolgt über die rein visuelle Betrachtung der einzelnen Stoffdurchgänge. Dies ist möglich, da die Probenahmeintervalle eine hohe zeitliche Auflösung der Stoffdurchgänge ermöglichen. Im Folgenden werden anhand der gemessenen Durchgangskurven (Abb. 5.2 und 5.3) die Besonderheiten der Tracerdurchgänge aufgezeigt und die ersichtlichen Unterschiede der beiden Tracer Uranin und Deuterium erläutert.

Der Großteil der gemessenen Durchgangskurven weist einen steilen, kontinuierlichen Konzentrationsanstieg bis zum Konzentrationsmaximum und einen etwas flacheren, kontinuierlich abfallenden Ast auf. Es treten jedoch auch Durchgangskurven auf, die im abfallenden Ast eine Tendenz zur Schulterbildung aufzeigen (Versuch 7, 8 und 11). Dieses Phänomen wird von beiden Tracern angezeigt. In den Versuchen 6 und 9 zeigt sich hingegen ein anderes Bild. Der ansteigende Ast ist bei diesen beiden Versuchen flacher als der abfallende Ast. Dieses Phänomen wird ebenfalls von beiden Tracern einheitlich aufgezeichnet. Es ist daher davon auszugehen, dass hydraulische Parameter bzw. äußere Rahmenbedingungen für die beiden beschriebenen Phänomene verantwortlich sind. Mögliche Ursachen hierfür werden im Kapitel 6 erläutert.


Abb. 5.2: Gemessene Uranin- und Deuteriumdurchgangskurven der Versuche 1-4 sowie 6 und 7



Abb. 5.3: Gemessene Uranin- und Deuteriumdurchgangskurven der Versuche 8-12

Der Vergleich von Uranin und Deuterium führt zu folgenden Ergebnissen:

Uranin

Im stetigen Verlauf aller Uranin-Durchgangskurven zeigt sich die präzise Analytik der Fluoreszenzspektrometrie. Es ist zu erkennen (Abb. 5.2 und 5.3), dass die Uranin-Durchgangskurven im Vergleich zu den Deuterium-Durchgangskurven breiter ausfallen. Diese Tatsache lässt auf größere Sorptionseigenschaften von Uranin im Vergleich zu Deuterium schließen. Zudem zeigt sich, dass die Uranin-Durchgangskurven früher ansteigen, jedoch im weiteren Kurvenverlauf etwas hinter Deuterium zurückbleiben. Der frühere Anstieg lässt sich durch den niedrigeren Diffusionskoeffizienten von Uranin im Vergleich zu Deuterium und durch die Eigenschaft von Uranin, bei den eingesetzten Verdünnungen und neutralem pH-Wert als Anion vorzuliegen, erklären. Dadurch fließt der Großteil der Uranin Moleküle in Makrofließwegen und somit im Bereich der größten Fließgeschwindigkeiten. Im weiteren Kurvenverlauf bleibt Uranin jedoch hinter Deuterium zurück. Dies ist am größeren Tailing von Uranin deutlich zu erkennen. Der Grund hierfür kann nur in der schon erwähnten größeren Sorptionsneigung von Uranin gegenüber Deuterium liegen.

Deuterium

Auch Deuterium weist keine exakt symmetrischen Durchgangskurven auf, sondern zeigt einen asymmetrischen Kurvenverlauf. Wenn man davon ausgeht, dass Deuterium keine sorptiven Eigenschaften besitzt, könnte dies mit den hohen Diffusionseigenschaften von Deuterium zusammenhängen (Kapitel 3.3.2), die allerdings bei den vorhandenen Fließgeschwindigkeiten nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften (Kapitel 3.1.1.2). Daher ist davon auszugehen, dass hydraulische Parameter bzw. die Rahmenbedingungen während der einzelnen Versuche für die Asymmetrie verantwortlich sind (vgl. Kapitel 6).

Eine Hauptproblematik bei der Anwendung von Deuterium als künstlicher Tracer liegt in der sehr empfindlichen Analytik. Aus Abb. 5.2 und 5.3 wird deutlich wie verschieden die Güte der Messergebnisse ausfallen kann. Während z.B. in Versuch 1 eine stetige Durchgangskurve gemessen wurde weist z.B. Versuch 7 eine wesentlich unstetigere Durchgangskurve auf. Begründet werden kann dieser Unterschied damit, dass zwischen den beiden dargestellten Versuchen eine Vakuumpumpe erneuert werden musste. Die neu installierte Pumpe arbeitete jedoch nicht sauber genug um ein konstant gutes Vakuum herzustellen. Auf diese Problematik wird in Kapitel 5.2.4.2 näher eingegangen. Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den gezeigten Messwerten bereits um bereinigte Werte handelt, d.h. die Messwerte wurden über die mit gemessenen Laborstandards korrigiert (Kap. 5.2.4.2). Die ursprünglichen Messwerte zeigen die Unstetigkeit noch wesentlich deutlicher.

5.2.2 Modellanpassung der Durchgangskurve

5.2.2.1 Modellanpassung mit dem Computerprogramm FIELD

Zur quantitativen Auswertung der Tracerdurchgangskurven wird das Computer-Programm FIELD von MALOSZEWSKI verwendet. Das Programm basiert auf der in Kapitel 3.1.1.4 beschriebenen eindimensionalen Transportgleichung. Bei Verwendung des in Kapitel 3.1.2.5 vorgestellten Sorptionsansatzes, der auf der Annahme einer linearen Sorptionsisotherme beruht, kann FIELD aber auch auf die Beschreibung des Stofftransportes sorptiver Stoffe übertragen werden.

Das Programm berechnet die Anpassungsparameter PD und to bzw. die stoffspezifische mittlere Verweilzeit t_T und den stoffspezifischen Dispersionsparameter P_D^* nach verschiedenen Methoden. Dem angewendeten Versuchsablauf wird jedoch nur die "Methode der "Kleinsten Quadrate" bzw. "Best-Fit" gerecht. Diese Methode minimiert beim Anpassen der theoretischen Kurve an die gemessene Outputkonzentration iterativ die Summe der quadrierten Fehler. Zusätzlich zu den oben erwähnten Anpassungsparametern wird außerdem die mittlere Abstandsgeschwindigkeit Va bzw. die stoffspezifische mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a* berechnet. Im Anschluss an die Berechnung kann optisch überprüft werden, ob die berechneten Durchgangskurven mit den gemessenen übereinstimmen. Ist das Ergebnis unbefriedigend können die Anpassungsparameter manuell korrigiert werden und die Berechnung erneut durchgeführt werden.

Die Resultate der Best-Fit Anpassung lieferten auf Anhieb gute Ergebnisse. Dies zeigt sich an der erzielten Modell-Effiziens, die bei allen Versuchen zwischen 97 und 99 % liegt (vgl. Abb. 5.4 und 5.5). Auf eine manuelle Korrektur konnte verzichtet werden, da diese keine weitere Verbesserung brachte. Die in Abb. 5.4 und 5.5 aufgeführten Beispiele zeigen typische Anpassungskurven. Während bei Uranin beinahe bei allen Werten eine Deckung der gemessenen mit den modellierten Werten auftritt, kann dies bei Deuterium nicht erreicht werden. Dies liegt vor allem am unstetigen Verlauf der gemessenen Deuteriumwerte. Da die modellierten Durchgangswerte diese Unstetigkeit gut ausgleichen, werden die modellierten Werte für die folgenden Ergebnisinterpretationen als Referenzwerte herangezogen. Bei den Versuchen die einen Ansatz zur Schulterbildung aufzeigen (Versuch 7,8 und 11) wurde sowohl für Uranin als auch für Deuterium versucht diese Durchgänge mittels zweier modellierter Kurven anzupassen. Dieser Versuch liefert jedoch keine besseren Ergebnisse als die ursprüngliche Anpassung. Daher werden die ursprünglichen Ergebnisse, auch wenn die Deckung zwischen gemessenen und modellierten Werten nicht über den ganzen Kurvenverlauf kongruent ist, beibehalten.



Abb. 5.4: Vergleich gemessene und modellierte Durchgangskurven Uranin



Abb. 5.5: Vergleich gemessene und modellierte Durchgangskurven Deuterium

5.2.2.2 Ergebnisse der Modellanpassung

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die in den einzelnen Versuchen berechneten Migrationsparameter, sowie den ermittelten effektiven Porositäten. Die Versuche wurden dabei so zusammengefasst, dass diese Parameter immer in Abhängigkeit eines Untersuchungsparameters betrachtet werden können.

v = 4 m/d, EM = 0,02 mg Uranin bzw. EM = 0,03 mg Deuterium				
x [m]		0,5	1	1,5
t _r [min]	Uranin	210,4	344,6	506,4
ti finni	Deuterium	210,0	336,3	497,2
	Uranin	2,38	2,90	2,96
v _T * 10 ⁻³ [m/min]				
	Deuterium	2,38	2,97	3,02
	Uranin	23,16	19,00	18,60
n _e * [%]				
	Deuterium	23,11	18,52	18,22
	Uranin	0,024	0,028	0,029
P _D * [-]				
	Deuterium	0,023	0,020	0,026
	Uranin	0,99	0,99	0,99
r² [-]				
	Deuterium	0,99	0,97	0,99

 Tab. 5.3: Migrationsparameter von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der Säulenlänge

Tab. 5.4: Migrationsparameter vor	Uranin und Deuterium ir	Abhängigkeit de	r Fließgeschwindigkeit

x = 0,5m, EM = 0,02 mg Uranin bzw. EM = 0,03 mg Deuterium					
v [m/d]		1,5	1,5 2,5 4		
t _T [min]	Uranin	510,6	323,6	210,4	126,6
	Deuterium	507,1	321,9	210,0	126,2
v _T * 10 ⁻³ [m/min]	Uranin	0,98	1,55	2,38	3,95
	Deuterium	0,98	1,55	2,38	3,96
n _e * [%]	Uranin	22,80	22,14	23,16	21,34
	Deuterium	22,46	22,01	23,11	21,10
P _D * [-]	Uranin	0,028	0,022	0,024	0,096
	Deuterium	0,023	0,021	0,023	0,084
r ² [-]	Uranin	0,99	0,97	0,99	0,99
	Deuterium	0,97	0,97	0,99	0,98

x = 0.5 m; v = 4 m/d					
EM [mg]		0,01 mg Uranin 0,02 mg Uranin		0,04 mg Uranin	
		0,015 mg Deuterium	0,03 mg Deuterium	0,06 mg Deuterium	
	Uranin	216,5	197,0	193,5	
t _T [min]					
	Deuterium	212,5	195,1	195,1	
	Uranin	2,31	2,54	2,58	
v _T * 10 ⁻³ [m/min]					
	Deuterium	2,35	2,56	2,56	
	Uranin	23,83	23,56	21,30	
n _e * [%]					
	Deuterium	23,41	21,49	21,49	
	Uranin	0,090	0,044	0,071	
P _D * [-]					
	Deuterium	0,082	0,042	0,065	
	Uranin	0,99	0,99	0,99	
r ² [-]					
	Deuterium	0,98	0,97	0,98	

Tab. 5.5: Migrationsparameter von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der Einspeisemenge

Aus den ermittelten stoffspezifischen effektiven Porositäten kann man erkennen, dass es trotz der Bemühungen nicht gelungen ist identische Säulenfüllungen zu produzieren. Die ermittelten effektiven Porositäten betragen bei den kurzen Säulen (0,5 m) immer zwischen 21 und 23 %. Die langen Säulen (1,0 und 1,5 m) weisen dagegen geringere effektive Porositäten von 18 bis 19 % auf. Hierbei ist auffällig, dass die längsten Säulen die geringsten effektiven Porositäten zu verzeichnen haben. Bei einem Vergleich der ermittelten effektiven Porositäten von Uranin und Deuterium ist festzustellen, dass mit Uranin höhere effektive Porositäten berechnet werden als mit Deuterium.

Die gewonnenen Migrationsparameter zeigen, dass Uranin im Vergleich zu Deuterium nur geringfügig größere mittlere Verweilzeiten (t_T) bzw. kleinere Fließgeschwindigkeiten (v_T) aufweist. Dies bestätigt die durch die rein visuelle Betrachtung gewonnene Vermutung, dass Uranin hinter der Durchgangskurve von Deuterium zurückbleibt. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die zeitliche Differenz der mittleren Fließgeschwindigkeiten von Uranin und Deuterium mit zunehmender Säulenlänge vergrößert. Dies würde darauf hindeuten, dass sich dieser Effekt mit zunehmender Fließstrecke weiter vergrößert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die effektiven Porositäten der längeren Säulen (1,0 und 1,5 m) geringer ausfallen als die der kurzen Säulen (0,5 m). Daher könnte die beobachtete größere Sorptionsanfälligkeit von Uranin gegenüber Deuterium mit der kleiner werdenden effektiven Porosität zusammenhängen. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass sich die Differenz der Migrationsparameter bei den langen Säulen nur noch unwesentlich ändert. Bei den übrigen

Versuchen konnte jedoch keine Tendenz zu einer höheren Sorption von Uranin gegenüber Deuterium bei niedrigeren Porositäten festgestellt werden.

Eine Ausnahme bildet der Versuch mit der jeweils höchsten Einspeisemenge. In diesem Versuch zeigt Uranin sowohl eine schnellere mittlere Fließgeschwindigkeit als auch eine geringere mittlere Verweildauer gegenüber Deuterium. Um abzuklären, ob dies allgemein bei ansteigenden Einspeisemengen der Fall ist, müssten weitere Versuche durchgeführt werden.

Betrachtet man die stoffspezifischen Dispersionsparameter beider Tracer erkennt man die größeren P_D *-Werte von Uranin gegenüber Deuterium. Dies spricht für die Vermutung, dass Uranin stärkeren Wechselwirkungen mit der Matrix ausgesetzt ist als Deuterium. Für Deuterium lässt sich, wie bereits bei der rein visuellen Betrachtung der gemessenen Werte, feststellen, dass die ermittelten Dispersionsparameter auf einen nicht exakt symmetrischen Verlauf der Durchgangskurve hinweisen. Dies würde man jedoch von einem Wasserbestandteil erwarten, da es nur den Gesetzen der hydrodynamischen Dispersion unterworfen sein dürfte. Mögliche Ursachen sind in Kapitel 6 beschrieben.

5.2.3 Vergleich der normierten Durchgangskurven von Uranin und Deuterium

Um die Kurvenform der einzelnen Tracerdurchgänge in Abhängigkeit variabler Parameter wie Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge direkt miteinander vergleichen zu können, sind die einzelnen Kurven über die Einspeisemenge und die mittlere Fließzeit zu normieren. Eine Zuordnung der einzelnen Kurvenform hinsichtlich des Dispersionsparameters kann mit Abb. 3.7 getroffen werden. Die quantitative Auswertung der Dispersionsparameter sowie der Retardationsfaktoren folgt in Kapitel 5.2.5.

Die Darstellung der normierten Durchgangskurven von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit von der **Säulenlänge** findet sich in den Abbildungen 5.6 und 5.7. Es wird deutlich, dass Deuterium schlankere Durchgangskurven aufweist als Uranin. Das Durchgangsmaximum ist bei Deuterium ebenfalls geringfügig höher als bei Uranin. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass Uranin größere Sorptionseigenschaften aufweist als Deuterium. Die größten Dispersionseffekte zeigen beide Tracer in der längsten Säule. Dies ist schlüssig, da die Tracer bei diesen Versuchen am längsten mit der Matrix in Kontakt stehen und somit mehr Zeit haben um Wechselwirkungen mit der Matrix einzugehen. Ein weiterer Grund für dieses Verhalten könnte die bereits in Kapitel 5.2.2 angesprochene geringere Porosität der längeren Säulen sein.



Abb. 5.6: Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von der Säulenlänge



Abb. 5.7: Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Säulenlänge



Abb. 5.8: Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit



Abb. 5.9: Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit



Abb. 5.10: Normierte Durchgangskurve von Uranin in Abhängigkeit von der Einspeisemenge



Abb. 5.11: Normierte Durchgangskurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Einspeisemenge

Beim Vergleich der normierten Tracerdurchgänge bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten (Abb. 5.8 und 5.9) fällt die große Abweichung des Versuchs mit dem Durchfluss von 5,3 ml/min auf. Vergleicht man diesen Versuch jedoch mit den Versuchen unterschiedlicher **Einspeisemengen** (Abb. 5.10 und 5.11) so erkennt man, dass diese Versuche eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen und sich deutlich von allen anderen Durchgängen unterscheiden. Die Begründung hierfür kann nur in unterschiedlichen hydraulischen Parametern der Säulen bzw. unterschiedlichen Rahmenbedingungen während der Versuche liegen, da beide Tracer dasselbe Phänomen anzeigen. Dies wird deutlich wenn man sich die gemessenen Durchgangskurven dieser Versuche betrachtet (Abb. 5.2 und 5.3). Die betreffenden Versuche (1,7,8 und 10) weisen alle mit Ausnahme des Versuchs 1 (EM = 0,03 mg Uranin) eine Tendenz zur Schulterbildung auf und unterschieden sich damit von den anderen Versuchen grundlegend.

Sowohl bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten als auch bei unterschiedlichen Einspeisemengen ist wiederum ein minimal stärkeres Sorptionsverhalten von Uranin im Vergleich zu Deuterium festzustellen. Dies macht sich in den schlankeren Kurven und den höheren Peaks bemerkbar. Auffallend ist, klammert man den Versuch mit der höchsten angelegten Geschwindigkeit als Ausreißer aus, dass bei der niedrigsten Fließgeschwindigkeit die Differenz des Dispersionsparameters von Uranin und Deuterium am größten ist. Die Begründung hierfür könnte in der längeren Kontaktzeit von Tracer und Matrix bei kleineren Geschwindigkeit nieden. Eine statistisch gesicherte Abhängigkeit von Einspeisemenge und Fließgeschwindigkeit konnte jedoch sowohl für die jeweiligen Dispersionsparameter als auch für den Unterschied der Dispersionsparameter beider Tracer zu einander nicht festgestellt werden.

5.2.4 Vergleich der normierten Summenkurven von Uranin und Deuterium sowie Bewertung des Rückerhalts

5.2.4.1 Vergleich der normierten Summenkurven

Ein weiteres Hilfsmittel, das zur Einordnung der Sorptionsneigung von Tracern herangezogen wird, stellen die normierten Summenkurven dar. Hier können ebenfalls über die Kurvenform Aussagen zum Verhalten ausgewählter Stoffe hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens getroffen werden. Eine Tendenz zu Desorptionsvorgängen würde sich beispielsweise in einer stark verminderten Ausbringrate nach der Passage des Konzentrationsmaximums äußern. Der letzte Teil des Kurvenabschnittes weist in solchen Fällen eine flachere und kontinuierlichere Steigung gegenüber dem vorangegangenen Kurvenabschnitt auf. Im Gegensatz zu idealen Tracern weisen solche Durchgänge am Kurvenende kein Plateau auf. Irreversible Tracer weisen dagegen ein Plateau auf. Es bildet sich hier jedoch in einer Region weit unter dem hundertprozentigen Rückerhalt aus. In den Abbildungen 5.12 - 5.17 sind die normierten Summenkurven von Uranin und Deuterium in Abhängigkeit der Parameter Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge dargestellt.



Abb. 5.12: Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Säulenlänge



Abb. 5.13: Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Säulenlänge



Abb. 5.14: Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit



Abb. 5.15: Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit



Abb. 5.16: Normierte Summenkurve von Uranin in Abhängigkeit von der Einspeisemenge



Abb. 5.17: Normierte Summenkurve von Deuterium in Abhängigkeit von der Einspeisemenge

Bei der Betrachtung der Summenkurven von Uranin fällt auf, dass wie bei den normierten Durchgangskurven weder eine Abhängigkeit von Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit oder Einspeisemenge zu verzeichnen ist. Alle Kurven entsprechen ihrer Form nach idealen Tracerdurchgängen.

Die Summenkurven von Deuterium verweisen ihrer Form nach ebenfalls auf ideale Tracerdurchgänge. Es fällt jedoch auf, dass die Kurvenscharen wesentlich mehr streuen als dies bei den Uranin-Summenkurven ersichtlich ist. Dies hat wohl weniger mit einer Abhängigkeit von den verschiedenen Parameterausprägungen zu tun als vielmehr mit der Güte der Deuteriumanalytik des jeweiligen Versuchs. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rückerhaltswerte eine starke Variabilität aufweisen und zum Teil erheblich über und unter 100 % liegen. Hierauf soll im Kapitel 5.2.4.2 näher eingegangen werden.

Aufgrund dieser Problematik ist es schwierig die Rückerhalts-Summenkurven von Uranin mit denen von Deuterium zu vergleichen. Am ehesten ist dies noch für die Versuche mit unterschiedlichen Säulenlängen möglich. Hier bestätigt sich das aus der visuellen Betrachtung der gemessenen Kurven gewonnene Bild, dass Uranin zu Beginn des Kurvendurchgangs schnellere Transporteigenschaften aufweist, im weiteren Verlauf jedoch, aufgrund seiner stärkeren Wechselwirkungen mit der Matrix, hinter Deuterium zurückbleibt.

5.2.4.2 Ergebnisse des Rückerhalts

Alle Versuche wurden so lange durchgeführt bis die Konzentration auf den Hintergrund zurückgegangen war. Dies war bei beiden Tracern spätestens nach der doppelten stoffspezifischen mittleren Verweilzeit ($t/t_T = 2$) der Fall. Aus diesem Grund werden die Rückerhaltsraten dieses Zeitpunkts als Referenzwerte für den Vergleich beider Tracer bzw. ihre Abhängigkeit von den eingestellten Parametern benutzt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.6 – 5.8 dargestellt.

Säulen- länge	relativer Rückerhalt [%]		
[m]	Uranin	Deuterium	
0,5	99,8	101,9	
1	99,9	99,9	
1,5	98,1	101,0	

Tab. 5.6: Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Säulenlänge

Einspeisemenge [mg]			relativer Rückerhalt [%]		
	Uranin	Deuterium	Uranin	Deuterium	
	0,01	0,015	100,5	98,2	
	0,02	0,03	99,7	90,4	
	0,04	0,06	102,2	97,9	

 Tab. 5.7: Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Einspeisemenge

Tab. 5.8: Abhängigkeit des relativen Rückerhalts von der Fließgeschwindigkeit

Fließge- schwindigkeit	relativer Rückerhalt [%]	
[m/d]	Uranin	Deuterium
1,5	103,2	114,2
2,5	96,5	96,6
4	99,8	101,9
6	93,8	81,9

Der relative Rückerhalt von Uranin ist insgesamt sehr hoch. Da die berechneten Werte nur als Näherung betrachtet werden dürfen, kann bei einem durchschnittlichen Fehler von 5 % (EMCK P., 1995) von vollständigem Rückerhalt ausgegangen werden. Lediglich ein Versuch weist mit 93,8 % einen Rückerhalt auf, der nicht mehr durch den 5 % Fehlerbereich abgedeckt ist. Dieser Versuch muss jedoch ohnehin als Ausreißer gewertet werden, da der relative Rückerhalt von Deuterium mit 81,9 % ebenfalls nicht erklärbar gering ausfällt. Die Rückerhaltswerte von Deuterium weisen insgesamt sehr große Schwankungen auf. Verantwortlich hierfür ist wohl weniger das Verhalten von Deuterium selbst, als vielmehr die großen Unsicherheiten bei der Analytik. Dies wird plausibel, wenn man die Versuche unterschiedlicher Säulenlänge mit den Versuchen unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten und Einspeisemengen vergleicht. Die Versuche mit unterschiedlicher Säulenlänge wurden alle vor dem Defekt einer Vakuumpumpe am Massenspektrometer durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse liegen hierbei innerhalb des Fehlerbereiches der Isotopenanalytik und zeigen einen vollständigen Rückerhalt von Deuterium. Ob der Rückerhalt hierbei größer ist als der von Uranin ist aufgrund der Messgenauigkeit nicht zu bewerten. Die Versuche mit unterschiedlichen Einspeisemengen und Fließgeschwindigkeiten wurden alle mit einer neu installierten Vakuumpumpe durchgeführt. Es zeigte sich an den mit gemessenen Laborstandards, dass deren δ -Werte innerhalb einer Messserie stark schwankten (mehrere Promille) und nicht wie üblicherweise in einem Fehlerbereich von ca. 0,1 ‰ lagen (KÖNIGER P., 2002). Die Vermutung liegt daher nahe, dass die installierte Pumpe kein einheitliches Vakuum herstellen konnte. Die Behebung dieses Fehlers gelang jedoch während der Durchführung dieser Arbeit nicht mehr. Zur Berechnung der δ -Werte der Proben mussten daher aus den Laborstandards Mittelwerte gebildet werden. Eine weitere Fehlerquelle ist in der Verwendung der modellierten Werte zur Rückerhaltsberechnung zu sehen. Da diese jedoch die Unstetigkeit der gewonnenen Messwerte beseitigt, wird dies in Kauf genommen. Eine Fehlerrechnung hätte für jeden einzelnen Versuch durchgeführt werden müssen. Dies ist aufgrund des hohen Aufwandes nicht zu rechtfertigen, da mit den Versuchen, die vor dem Defekt auftraten, bereits gezeigt wurde, dass Deuterium ebenfalls einen vollständigen Rückerhalt aufweist.

5.2.5 Quantifizierung des Transportverhaltens mit Sorptionskenngrößen

Die Quantifizierung der Sorptionsneigung eines Stoffes kann zum einen mit Hilfe des Retardationsfaktors R_D vorgenommen werden, zum anderen kann das Verhältnis der stoffspezifischen Dispersionsparameter herangezogen werden.

Der Retardationsfaktor wird nach Gleichung 3.20 berechnet. Da weder die wahre effektive Porosität noch die Gesamtporosität der Säulen bekannt ist, wurde die Abstandsgeschwindigkeit des Wassers mit effektiven Porositäten berechnet, die aus der Modellierung der Deuteriumdurchgänge gewonnen wurden. Dies geschieht unter der Annahme, dass bei den Deuteriumdurchgängen nur eine geringe Retardation stattgefunden hat (vgl. Kap. 3.1.2.5).

Zur Bewertung der stoffspezifischen Dispersionsparameter ist es nötig, diese um die jeweiligen Ausprägungen des hydraulischen Verhaltens der einzelnen Säulen zu bereinigen. Hierzu bot es sich an die modellierten Deuteriumdurchgänge als relative Referenzpunkte festzusetzen. Da Deuterium und Uranin stets gleichzeitig eingespeist wurden und somit den gleichen hydraulischen Bedingungen unterworfen waren ist dieser Vergleich gerechtfertigt. Der Vergleich wird mit dem hier eingeführten **Dispersionsfaktor P** durchgeführt. Dieser Faktor beschreibt das Verhältnis der stoffspezifischen Dispersionsparameter des jeweiligen Versuches zu:

$$P = \frac{P_D^* UR}{P_D^* D} [-]$$
(5.1)

Die Tabellen 5.9, 5.10 und 5.11 zeigen, dass Uranin in seinem Transportverhalten Deuterium Dies nicht oder allenfalls minimal nachsteht. lässt sich an den ermittelten Retardationsfaktoren festmachen, die zumeist vollkommen gleich sind und in einem Fall für Uranin sogar eine geringfügig kleinere Retardation gegenüber Deuterium aufweist. Die Retardationsfaktoren kleiner 1,00 erklären sich durch die in Kapitel 3.1.2.5 beschriebene Annäherung von va zur Berechnung der Retardationsfaktoren. Daher lässt sich auch über den wahren Retardationsfaktor von Deuterium nur wenig aussagen. Bei Betrachtung des Dispersionsfaktors zeigt sich die größere Sorptionsneigung von Uranin gegenüber Deuterium. Die Sorptionsneigung ist für Uranin zwischen 4 und 40 % höher als für Deuterium. Diese große Spanne ist bei einem Vergleich mit den dazugehörigen Retardationsfaktoren nicht plausibel. Dies macht ein Vergleich beider Kennwerte bei dem Versuch mit der kleinsten Fließgeschwindigkeit besonders deutlich. Trotz des gleichen Retardationsfaktors weist Uranin eine um 22 % erhöhte Sorptionsneigung gegenüber Deuterium auf. Der Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Effiziens der Modellanpassung für Uranin und Deuterium liegen. Bei Versuchen, die für Deuterium eine um 2 % schlechtere Modellanpassung als für Uranin aufweisen, ist die Sorptionsneigung deutlich gegenüber den Versuchen mit gleicher Modell-Effiziens erhöht. Bei den Versuchen mit gleicher Modell-Effiziens liegt eine um 4 -12 % erhöhte Sorptionsneigung von Uranin gegenüber Deuterium vor. Auffällig ist dabei, dass die erhöhte Sorptionsneigung von 12 % bei der längsten Säule (1,5 m) gemessen wurde.

Insgesamt reicht die Versuchsanzahl nicht aus, um Abhängigkeiten der Sorptionsneigung der beiden Tracer von den Parametern Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge zu überprüfen und statistisch zu hinterlegen.

Säulenlänge [m]	R _D [-] Uranin Deuterium		P [-]
0,5	1,04	1,04	1,04
1	0,85	0,83	1,40
1,5	0,83	0,82	1,12

Tab. 5.9: Sorptionskenngrößen von Uranin und Deuterium bei unterschiedlichen Säulenlängen

Fließ-	R	R _D [-]	
[m/d]	Uranin	Deuterium	
1,5	2,52	2,52	1,22
2,5	1,59	1,59	1,05
4	1,04	1,04	1,04
6	0,63	0,62	1,14

Tab. 5.10: Sorptionkenngrößen von Uranin und Deuterium bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten

Tab. 5.11: Sorptionskenngrößen von Uranin und Deuterium bei unterschiedlichen Einspeisemengen

Einspeisemenge [mg]		R _D [-]		P [-]
Uranin	Deuterium	Uranin	Deuterium	
0,01	0,015	1,07	1,05	1,10
0,02	0,03	0,97	0,97	1,05
0,04	0,06	0,96	0,97	1,09

5.2.6 Fazit

Zur Einschätzung des Transportverhaltens wurden die Arzneistoffe Ofloxacin und Benzalkoniumchlorid zusammen mit den beiden Referenztracern Uranin und Deuterium in Säulenversuchen untersucht. Außerdem wurde das Fließverhalten von Uranin und Deuterium verglichen. In den Versuchen wurden die Parameter Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge variiert. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

 Ofloxacin konnte bei mit Einspeisemengen von 1 mg und 10 mg im Output der Säulen nicht wieder gefunden werden, daher ist anzunehmen, dass Ofloxacin zu 100 % in den Säulen adsorbiert bzw. abgebaut wurde. Die Resultate für die Einspeisemenge von 20 mg stehen zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch aus, so dass hierzu keine Angaben gemacht werden können.

- Der kontinuierliche Säulenversuch wurde mit einer Einspeisemenge von 10 mg Benzalkoniumchlorid, das in 1,5 l Wasser gelöst war, durchgeführt. Aufgrund von technischen Problemen bei der Analytik konnte dieser Versuch nicht ausgewertet werden.
- Uranin erweist sich als konservativer Tracer, der allerdings hinter dem konservativen Verhalten von Deuterium zurücksteht. Dies äußert sich vor allem im Vergleich der Dispersionsparameter. Für Uranin wurde im Vergleich zu Deuterium eine um 4 – 40 % höhere Sorptionsanfälligkeit festgestellt. Hierbei ist jedoch anzunehmen, dass sich diese große Spanne infolge der unterschiedlichen Güte der Modellanpassung ergibt. Betrachtet man nur Versuche welche gleiche Modell-Effiziensen aufweisen, gelangt man zu einer höheren Sorptionsanfälligkeit von 4-12 %. Diese Werte sind plausibel, da der Retardationsfaktor von Uranin in Vergleich zu Deuterium ebenfalls maximal 2 % höher ist. Die Rückerhaltswerte von 100 % bestätigen das ideale Verhalten von Uranin ebenfalls.
- Deuterium, das hier als künstlicher Tracer eingesetzt wurde, erweist sich im Vergleich zu Uranin als der konservativere Tracer. Dies zeigt das im oberen Punkt bereits erwähnte geringere Sorptionsverhalten gegenüber Uranin. Zum Retardationsfaktor von Deuterium kann keine exakte Angabe gemacht werden, da die wahren effektiven Porositäten der Säulen nicht bekannt sind und somit Deuterium selbst als Referenzwert hinsichtlich des Verhaltens von Uranin herangezogen werden muss. Als Hauptproblematik erwies sich die Deuteriumanalytik. Durch einen Defekt am Massenspektrometer konnten zum Teil nur Durchgangskurven ermittelt werden, die große Unstetigkeiten aufwiesen. Dies macht sich vor allem bei der Betrachtung des Rückerhalts bemerkbar, der zwischen 82 und 114 % schwankt. Aufgrund von Messungen, die vor dem Defekt durchgeführt wurden, ist jedoch auch bei Deuterium von einem 100 prozentigen Rückerhalt auszugehen.
- Eine statistisch gesicherte Abhängigkeit von einem der Parameter Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge konnte bei keinem der beiden Tracer festgestellt werden. Ebenso wenig eine Abhängigkeit des Verhaltens der beiden Tracer zu einander. Es kann allenfalls vermutet werden, dass wenn man einige Versuche als Ausreißer betrachtet, die Sorptionsneigung von Uranin gegenüber Deuterium bei längeren Fließwegen zunimmt. Ob dies jedoch von der Fließlänge oder vielmehr von der um 4-5 % geringeren Porosität gegenüber den 0,5 m Säulen abhängig ist kann mit den durchgeführten Versuchen nicht schlüssig beantwortet werden.
- Die Bewertung der Ergebnisse wird vor allem durch die ungleichen Rahmenbedingungen, die während der einzelnen Versuche vorlagen, sowie Inhomogenitäten der einzelnen Säulenfüllungen erschwert. Die Gründe hierfür werden im anschließenden Kapitel erläutert.

6. Bewertung und Interpretation

Hinsichtlich des Versuchaufbaus sowie der Versuchsdurchführung soll hier zuerst auf zwei Punkte aufmerksam gemacht werden, die bei der Ergebnisauswertung der Säulenversuche Probleme bereitet haben.

- Die Erstellung homogener Säulenfüllungen ist nicht exakt gelungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine wirklich homogene Säulenfüllung letztlich nicht hergestellt werden kann. Dazu wäre ein Lockergestein mit einem Ungleichförmigkeitsgrad von 1 nötig. Selbst dann könnte eine exakt homogene Säulenfüllung nur erreicht werden, wenn immer gleich verdichtet wird. Bei breiterem Korngrößenspektrum führt dagegen jede Bewegung des Substrats zu einer Fraktionierung des Materials. Ein weiterer Grund, der zur Inhomogenität der einzelnen Säulen führt, ist durch die Herstellung des Substrats begründet. Da das Substrat manuell hergestellt wurde, musste die gesamte Substratmenge von ca. 160 kg in zwei Mischvorgängen hergestellt werden. Infolge der Inhomogenitäten der einzelnen Säulen kann es eventuell zur Bildung mehrerer Fließwege in den Säulen gekommen sein. Dies könnte für die in den Versuchen 7,8,10 und 11 zu beobachtende Schulterbildung verantwortlich sein.
- Bei manchen Versuchen wurde instationärer Durchfluss beobachtet. Infolge der Hitzewelle die teilweise während der Versuchszeit herrschte, kam es zu starken Temperaturgegensätzen im Tagesverlauf. Dies machte sich in Temperaturdifferenzen des Versuchswassers von 4-5 °C bemerkbar. Da die Abhängigkeit der Durchlässigkeit stark von der Temperatur des Wassers abhängig ist (vgl. Kap. 4.4.2.4), konnte unter diesen Versuchsbedingungen kein stationärer Durchfluss erzeugt werden. Die Durchgangskurven der Versuche 6 und 9 in denen der abfallende Ast steiler als der ansteigende Ast ist, kann nur über diesen instationären Durchfluss erklärt werden.

Welches der beiden Phänomene größeren Einfluss auf die Schulterbildung der im ersten Punkt genannten Versuche besitzt, müsste durch weitere Versuche an den entsprechenden Säulen untersucht werden.

Mit den durchgeführten Versuchen konnte das Ziel dieser Arbeit nur teilweise erreicht werden. Hierfür gab es neben den oben beschriebenen Gründen weitere Ursachen. Zum einen konnte aufgrund technischer Probleme bei der Analytik von Benzalkoniumchlorid, dieser Arzneistoff nicht analysiert werden. Diese Tatsache wurde jedoch erst bekannt, nachdem bereits Batchversuche sowie ein kontinuierlicher Einspeiseversuch mit diesem Stoff durchgeführt wurden. Zweitens konnten für Ofloxacin keine weiteren Batchversuche mit

höheren Konzentrationen durchgeführt werden, da die HPLC-Anlage für die Benzalkoniumchlorid Analytik umgebaut werden musste und die zur Probenaufbereitung nötigen Stoffe nicht mehr in ausreichendem Maße vorhanden waren. Durch die Unterstützung des Engler-Bunte Instituts in Karlsruhe konnte mit Ofloxacin noch ein weiterer Säulenversuch mit einer höheren Einspeisemenge durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieses Versuchs lagen beim Verfassen dieser Arbeit noch nicht vor.

Mit den durchgeführten Versuchen war es daher nicht möglich differenzierte Aussagen hinsichtlich des Fließverhaltens der beiden beprobten Arzneistoffe im Grundwasser zu treffen. Bei dem Antibiotikum Ofloxacin muss es sich um einen sehr sorptiven Stoff handeln, da in keinem der Versuche ein Rückerhalt feststellbar war. Aufgrund der schlechten biotischen und abiotischen Abbaubarkeit von Ofloxacin führt dies zu der Annahme, dass dieses Antibiotikum eine hohe Persistenz sowohl in Böden als auch in der Aquifermatrix aufweist. Infolge dessen müssten lange Kontaktzeiten mit dem Edaphon und Grundwasserlebewesen bestehen, die bei diesen Organismen zu einer Resistenzbildung gegenüber diesem Arzneistoff führen könnte. Hierbei handelt es sich jedoch nur um eine erste, nicht gesicherte Vermutung.

Die Untersuchung von Deuterium als künstlichem Tracer lieferte hingegen gute Ergebnisse, obwohl auch hier Probleme auftraten. Einerseits waren dies die zu Beginn beschriebenen Probleme, die direkt mit dem Versuchsaufbau bzw. der Versuchsdurchführung zu tun hatten. Andererseits traten aufgrund eines technischen Defekts am Massenspektrometer Unsicherheiten bei der Deuteriumanalytik auf. Trotz dieser Probleme konnte festgestellt werden, dass sich auch Deuterium konservativ verhält. Das bereits bekannte konservative Verhalten von Uranin wurde durch die im Durchschnitt nur geringfügig höhere Sorptionsneigung gegenüber Deuterium bestätigt. Aufgrund der geringen Versuchsanzahl sowie der aufgetretenen Probleme erwies sich eine Interpretation zur Abhängigkeit des Fließverhaltens von einem der Parameter Säulenlänge, Fließgeschwindigkeit und Einspeisemenge als schwierig durchführbar.

7. Ausblick

Aus den durchgeführten Untersuchungen können nur wenig Aussagen zum Verhalten von Arzneistoffen im Grundwasser gemacht werden. Daher ist es notwendig weitere Versuche durchzuführen, um das Migrationsverhalten dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen besser kennen zu lernen. Hierbei sollten die folgenden Punkte beachtet werden:

- Einsatz von Arzneistoffen, deren Analytik gesichert ist
- Säulenversuche erst dann durchführen, wenn erste Ergebnisse aus Batchversuchen vorliegen
- Neben Säulenversuchen mit momentaner Injektion auch Versuche mit kontinuierlicher Einspeisung durchführen
- Versuche wenn möglich in Monaten mit geringen Schwankungen der Aussentemperatur durchführen oder temperierte Kellerräume zur Durchführung der Versuche benutzen.

Laborexperimente liefern erste Erkenntnisse über das Verhalten der Stoffe, können jedoch nicht die komplexen Verhältnisse in der Natur beschreiben. Daher sollten, nachdem weitere Säulen- und Batchversuche durchgeführt wurden, Feldversuche angestrebt werden.

Hinsichtlich des Einsatzes von Deuterium als künstlichem Tracer sollten ebenfalls weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Der Einsatz von Deuterium wäre vor allem bei Untersuchungen des Wasser- bzw. Nährstofftransportes von Pflanzen interessant. Mit der Hilfe von Deuterium könnte man hier zu neuen Ergebnissen hinsichtlich des Transpirationsprozesses verschiedener Pflanzengattungen gelangen und damit dem Kenntnisstand des Wasserkreislaufs einen wichtigen Mosaikstein hinzufügen. Für solche Untersuchungen stellt Deuterium eine der besten Markierungsmöglichkeiten dar, wohingegen das Uraninmolekül für die engen Kapillargefäße zu groß wäre und somit nicht den Wassertransport in den Pflanzen abbilden könnte.

Ehrenwörtliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Ort, Datum

Unterschrift

Literaturverzeichnis

- AL-AHMAD A., HENNINGER A., KÜMMERER K. (1999): Antibiotikaresistenz Vorkommen und Übertragung in Abwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser. Teil 2: Resistenzausbildung und Verbreitung durch Antibiotikaeintrag in Abwasser und Kläranlagen: Untersuchung mittels Chemotaxonomie und Kläranlagensimulation (Förderkennzeichen 02WU9871/2).
- ALEXY R., KÜMPEL T., KÜMMERER K. (2000): Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt Identifizierung von Risikofeldern. 1. Zwischenbericht. F&E Vorhaben 298 63 722. Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene des Universitätsklinikums Freiburg i.Br.
- ARZNEIMITTELGESETZ (AMG) (1998): Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln. 2.Auflage Köln: Bundesanzeiger, 1998.
- BAROVIC G. (1979): Einfluss des nicht abflusswirksamen Porenraumes auf die Ausbreitung von Inhaltsstoffen im Grundwasser. DGM, 23; 1979, H.6, S. 153-156.
- BEHRENS H., SEILER K.-P. (1980): Hydrogeologische Erfahrungen bei Grundwasseruntersuchungen mit Tracern in quartären Kiesen Oberbayerns. GSF-Bericht R 250, S. 51-73, München.
- BERTSCH W. (1978): Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion – Ein Literaturüberblick. DGM 22.1978 H.2: S.37-46.
- DERVEY A. (1985): Beitrag zum Sorptionsverhalten von Fluoreszenztracern. Publikation Gewässerkunde Nr.63 des Geographischen Institutes der Universität Bern, 80 S.
- EMCK P. (1995): Die sorptiven Eigenschaften von Tracer A im Vergleich zu Uranin und Bromid. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br. 93 S.
- FASANI E., PROFUMO A., ALBINI A. (1998): Structure and Medium-Dependent Photodecomposition of Fluoroquinolone Antibiotics. Photochemistry and Photobiologie 68 (5), S. 666-674.
- GARNIER J., CRAMPON N., PREAUX C., POREL G., VREULX M. (1985): Tracage par ¹³C, ²H, I et uranine dans la nappe de la craie senonienne ecoulement radial convergent (Bethune, France). Journal of Hydrology 78, S.379-392

GERTHSEN C., KNESER H.-O., VOGEL, H. (1989): Physik. Springer-Verlag. 920 S.

- GOLET E.M., ALDER A.C., HARTMANN A., TERNES T.A., GIGER W. (2001): Trace Determination of Fluorquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. Analytical Chemistry, 4/2001.
- HALLING-SÖRENSEN B., NIELSEN N.J., LANZKY P.F., INGERSLEV F., HOLTEN-LÜTZHOFT H.C., JÖRGENSEN S.E. (1998): Occurence, Fate and Effects of Pharmaceuticals in the Environment – A Review. Chemosphere 36 (2), S.357-393.
- HEBERER T., STAN H.-J. (1998): "Arzneimittelrückstände im aquatischen System." Wasser & Boden, Jg.50, 4/98, S.20-25.
- HÖLTING B. (1996): Hydrogeologie. Enke-Verlag, Stuttgart. 415 S.
- HÖTZL H. (1992): Stoffausbreitung Böckinger Wiesen, Heilbronn / Südwestdeutschland. In: Käss, W. Geohydrologische Markeirungstechnik 1992. S. 434-443.
- HOUBEN K. (2001): Das Abbauverhalten ausgewählter Antibiotika in der Aquatischen Umwelt und ihr Einfluss auf Abwasserbakterien – Untersuchung an Modellsystemen. Diplomarbeit an der Fakultät für Biologie der Universität Freiburg i.Br., durchgeführt am Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene des Universitätsklinikums Freiburg i.Br. 73 S.
- JORDAN H., WEDER H.-J. (1995): Hydrogeologie Grundlagen und Methoden, Regionale Hydrogeologie. Enke-Verlag, Stuttgart. 415 S.
- KÄSS W. (1992): Geohydrologische Markierungstechnik. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9. Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart. 519 S.
- KÄSS W. (1976): 100 Jahre Uranin. In: Papers 3rd International Symposium of Underground Water Tracing (3.SUWT), Lubljana. S.113-122.
- KENDALL C., MCDONELL J.J. (1998): Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 S.
- KINZELBACH W., RAUSCH R. (1995): Grundwassermodellierung: eine Einführung mit Übungen. Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart. 283 S.

- KLOTZ D. & RAUERT W. (1982): Erfahrungen mit tritiumhaltigem Wasser als Tracer bei Laborversuchen an fluvioglazialen Kiesen. Beiträge über hydrologische Tracermethoden und ihre Anwendungen. Institut für Radiohydrometrie. GSF-Bericht R 290. S. 30-36.
- KLOTZ D. (1982 B): Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvioglazialen Kiesen, Hangschutt-Kiesen und tertiären Kies-Sanden aus Bayern. Beiträge zur Geologie der Schweiz – Hydrologie. Nr. 28/II, Bern. S.245-256.
- KLOTZ D. (1991): Erfahrung mit S\u00e4ulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. GSF-Bericht 7/91. GSF-Forschungszentrum f\u00fcr Umwelt und Gesundheit, GmbH, Neuherberg. 118 S.
- KREFT A., ZUBER A., (1978): On the physikal meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. Chemical Engineering Science 33. S. 1471-1480.
- KÖNIGER P. (1996): Sorptionseigenschaften neuer Fluoreszenztracer im Labor- und Feldversuch. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br. 79 S.
- KÖNIGER P. (2002): Tracerhydrologische Ansätze zur Bestimmung der Grundwasserneubildung an einem Trockenstandort. Freiburger Schriften zur Hydrologie, Bd. 18; Freiburg i.Br., 87 S.. Erscheint wahrscheinlich im Herbst 2002
- KOPPE C. (1999): Arzneisubstanzen in Gewässern Hauptseminar am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i.Br.- unveröffentlicht. 28 S.
- KÜMMERER K., EITEL A., BRAUN U., HUBNER P., DASCHNER F., MASCART G., MILANDRI M., REINTHALER F., VERHUEF J. (1997): Analysis of Benzalkoniumchlorid in the effluent from European hospitals by solid-phase extraction and HPLC with post column ionpairing for fluorescence detection. Journal of Chromatography A.774, 281-286.
- KÜMMERER K. (1998): Eintrag von Pharmaka, Diagnostika und Desinfektionsmitteln aus Krankenhäusern in Abwasser und Gewässer. Habilitationsschrift am Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene des Universitätsklinikums Freiburg. 142 S.
- KÜMMERER K. (1998B): Vorkommen von Arzneimitteln in der Umwelt was ist zu tun? In: Arzneimittel in Gewässern (Risiko für Mensch, Tier und Umwelt ?). Fachtagung 04.06.1998 in Wiesbaden. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz. Heft: 254/98, S.97-103.

- KÜMMERER K., AL-AHMAD A., MERSCH-SUNDERMANN V. (2000): Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. Chemosphere 40, 701-710.
- KÜMMERER K. (2001): "Emission and Biodegradability of Pharmaceuticals, Contrast Media, Desinfectants and AOX from Hospitals." In: Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, effects and risks. Editor: K. Kümmerer. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 265 S.
- KUNTZE H., ROESCHMANN G., SCHWERDTFEGER G. (1988): Bodenkunde. Ulmerverlag, Stuttgart, 568 S.
- LEGE TH., KOLDITZ O., ZIELKE W. (1996): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. Band 2: Strömungs- und Transportmodellierung. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 418 S.
- LANG H. (1982): Zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten zwischen Lockergesteinen und wässrigen Radionuklid-Lösungen mittels verschiedener Batchverfahren. DGM, 26 H.3. S.69-73.
- LEIBUNDGUT CH. (1981): Zum Adsorptionsverhalten von Fluoreszenztracern. Sonderdruck aus Festschrift J.Zötl, Graz. S. 111-129.
- LEIBUNDGUT CH. & WERNLI H.-R. (1982): Zur Frage der Einspeisemengenberechnung für Fluoreszenztracer. Tracermethoden in der Hydrologie. Beiträge zur Geologie der Schweiz-Hydrologie. Nr.28, Bern. S.119-130.
- MÄGDEFESSEL J. (1990): Zum Fließverhalten von Tracern und Schadstoffen im Porengrundwasser. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br. 109 S.
- MALOSZEWSKI P. (1987): Mathematische Modelle für lineare Sorptions- und Desorptionsvorgänge. GSF-Jahresbericht 1987. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München. S. 102-114.
- MALOSZEWSKI P. & ZUBER A. (1990): On the parameter estimation from artificial tracer experiments. Model CARE: Calibration and Reliability in Groundwater Modelling. IAHS Publ., 195: S.53-62
- MALOSZEWSKI, P. (1991): Jahresbericht 1991 des Institutes für Hydrologie. GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, München-Neuherberg. S.1-18

- MATTHESS G. &. UBELL K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie. Grundwasserhaushalt. Borntraeger-Verlag, Stuttgart. 438 S.
- MATTHIJS E., DE HENAU H. (1987): Analysis of monoalkylquaternaries and assessment of their fate in domestic waste water, river waters and sludges. Vom Wasser 69, 73-83.
- MCAVOY D., WHITE C., MOORE B., RAPAPORT R. (1994): Chemical fate and transport in a domestic septic system: sorption and Transport of anionic and cationic surfactants. Env. Toxicol. Chem. 13, 213-221.
- MEHLHORN J. (1993): Markierversuch im Dreisamtal. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br. 95 S.
- MOSER H., RAUERT W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart. 400S.
- REICHERT B. (1991): Anwendung natürlicher und künstlicher Tracer zur Abschätzung des Gefährdenpotentials bei der Wassergewinnung durch Uferfiltration. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe. 226 S.
- RICHTER W. & LILLICH W. (1978): Abriß der Hydrogeologie. Schweizbart´sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. 281 S.
- ROMBKE J., KNACKER T., STAHLSCHMIDT-ALLNER P. (1996): Umweltprobleme durch Arzneimittel – Literaturstudie. Hrsg. Umweltbundesamt, Texte 60/69.
- SCHACHTSCHABEL P., SCHEFFER F., BLUME H.-P. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum-Akademischer VerlagVerlag Berlin, Heidelberg, 593 S.
- SCHULZ H.-D. (1992): Auswertung von Markierversuchen. In: Käss W. (1992) Geohydrologische Markierungstechnik. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9. Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart. S.324-356.
- SEEL P. (1998): Arzneimittel in Gewässern neue Umweltchemikalien. In: Arzneimittel in Gewässern (Risiko für Mensch, Tier und Umwelt ?). Fachtagung 04.06.1998 in Wiesbaden. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz. Heft: 254/98, S.1-10.
- SIMON C. UND STILLE W. (2000): Antibiotikatherapie in Klinik und Praxis. 10. Auflage. Schlattauer, Stuttgart New York.

- SONTHEIMER H. & CORNEL Y. (1981): Physikalisch-chemische Vorgänge beim Transport von Halogenkohlenwasserstoffen im Grundwasser. DVWG-Schriftenreihe Nr.29, S.105-114 Eschborn.
- VARNHOLT J. (1996): Die Sorptionseigenschaften von Tracer B im Vergleich zu Naphtionat und Bromid. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br. 107 S.

Daten aus dem Internet:

WWW.BADENOVA.DE - Bezug der Wasseranalysen des Trinkwassers vom April 2002