

Masterarbeit

Behandlungsverfahren zum elektrochemischen Abbau von Herbizidkontaminationen in Quell- und Brunnenwasser

erstellt für / am

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik**

Vorgelegt von:

Roman Frate
0035013

Betreuer :

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber
Dipl.-Ing. (FH) Josef Adam
Dipl.-Ing. Alexia Aldrian

Leoben, 06.06.2011

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Erstellung der Diplomarbeit geholfen haben.

In diesem Zuge bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik für die hervorragende Betreuung. Im speziellen danke ich hier meinen Betreuern O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber, Dipl.-Ing. Alexia Aldrian und Dipl.-Ing. (FH) Josef Adam, die mir jederzeit bei meinen Anliegen weitergeholfen haben. Vielen Dank.

Bedanken möchte ich mich noch bei den Mitarbeitern der betroffenen Gemeinde, im speziellen beim Wassermeister, der im Rahmen der Versuchsreihen die Quellstube im Quellhaus ständig neu befüllte. Weiter bedanken möchte ich mich beim Umweltbundesamt, beim Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft sowie bei der Fachabteilung 17C-Technische Umweltkontrolle in Graz für die Bereitstellung von Daten. Danke.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die immer hinter mir stehen und mir mein Studium erst ermöglicht haben. Vielen Dank für eure großartige Unterstützung und euer Verständnis, das ihr mir immer wieder entgegenbringt.

Kurzfassung

Behandlungsverfahren zum elektrochemischen Abbau von Herbizidkontaminationen in Quell- und Brunnenwasser

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Problematik von eingesetzten Pestiziden und deren Wirkstoffen. Pestizide werden als Schädlingsbekämpfungs- bzw. Pflanzenschutzmittel eingesetzt, wobei sich das Einsatzgebiet vom Gartenbau im Glashaus bis hin zum Feldanbau in der Landwirtschaft erstreckt. In Österreich wurden 2009 ca. 220 chemische Wirkstoffe und 33 Organismen und deren Wirkstoffe als Pflanzenschutzmittel in Verkehr gebracht. Diese Wirkstoffe und Organismen sind in insgesamt 588 zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (Rezepturen) in Österreich enthalten und wurden 2009 in einer Menge von 3532 t vertrieben. Die Ausbringung von Pestiziden in konzentrierter Form aufs Feld soll einen hohen Ernteertrag sichern, führt aber dazu, dass diese in verschiedenste ökologische Stoffkreisläufe eingebracht werden. Pestizide sind somit in den Kompartimenten Atmosphäre, Boden, Grundwasser und Biosphäre anzutreffen und besitzen unterschiedliche Verweilzeiten.

In Österreich gilt laut Trinkwasserverordnung (BGBl. II Nr. 304/2001) für sämtliche Pestizide und ihre jeweiligen Metaboliten, sowie Abbau- und Reaktionsprodukte ein Grenzwert von 0,1 µg/l. In einer Gemeinde im Süden der Steiermark treten durch Pestizideinsatz in der Landwirtschaft erhöhte Werte für die Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid in einer Quelle auf, die zur Trinkwasserversorgung genutzt wird. Bei beiden Stoffen handelt es sich um Derivate von eingesetzten Herbiziden.

Im Rahmen der Diplomarbeit werden mögliche Behandlungsverfahren wie die UV-Desinfektion, Aktivkohlefilter, Membranverfahren, Ozonverfahren und die Anodische Oxidation beschrieben. An der Quelle der betroffenen Gemeinde kam als mögliches Verfahren zum Abbau von Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid die Anodische Oxidation mittels Diamantelektroden zum Einsatz. Im Zeitraum von Juli 2010 bis Februar 2011 fanden mehrere Versuchsreihen statt, mit dem Ziel, die o.a. Verunreinigungen abzubauen, um den geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l zu erreichen. Sämtliche Einstellungen der Versuchsparameter, sowie eine detaillierte tabellarische und graphische Auswertung der Ergebnisse werden dabei angeführt und erläutert.

Da bei den Versuchsreihen verschiedene Labors die Analytik der Proben durchführten, wurden deren Ergebnisse gegenübergestellt und miteinander verglichen. Dabei zeigt sich, dass das Verfahren der Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie in der Pestizidanalytik das gebräuchlichste Verfahren darstellt.

Abstract

Treatment processes for electrochemical degradation of herbicide contaminations in spring and well water

This Diploma Thesis deals with the problems of applied pesticides and their active components. Pesticides are used as an agent for pest control or as a plant protectant in application areas ranging from horticulture in glass houses to the cultivation of fields in agriculture. In the year 2009, approximately 220 chemically active components as well as 33 organisms and their active components were in circulation as plant protectant in Austria. These active components and organisms are contained in 588 authorized plant protectants in Austria of which 3532 tonnes were sold in 2009. The concentrated input of pesticides on fields should assure a high crop harvest, but leads to them being introduced into various ecological material cycles. Pesticides can be found in the atmosphere, soil, groundwater as well as biosphere and exhibiting different retention times.

Austria has a regulation for drinking water (BGBl. II Nr. 304/2001) with a limit value from 0,1 µg/l for every pesticide used and the corresponding metabolites formed, as well as for degradation and reaction products. The introduction of pesticides within agriculture in a community in the south of Styria has led to increased levels for the parameters Desethylatrazine and 2,6-Dichlorbenzamid in a well which is used for drinking water. These two parameters are derivatives of herbicides that were used for plant protection.

In this Diploma Thesis, possible treatment processes for drinking water are described, such as UV-disinfection, activated carbon filter, processes with membranes, processes which use ozone and finally anodic oxidation. At the spring in the concerned community, the process of anodic oxidation with diamond electrodes was used for the degradation of Desethylatrazine and 2,6-Dichlorbenzamid. Different experimental series were performed in the period July 2010 to February 2011 to reduce the parameters Desethylatrazine and 2,6-Dichlorbenzamid to below the required limit value of 0,1 µg/l. All adjustments of the experimental setups are explained and a detailed evaluation of the results is given in table and graphic form.

Different laboratories analyzed the samples of the experimental series and the results were compared. This comparison includes the conventional use of gas chromatography with coupled mass spectrometry (GC-MS).

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	4
1.2 Zielsetzung	4
2 DER EINSATZ VON PESTIZIDEN IN DER LANDWIRTSCHAFT	5
2.1 Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin	12
2.2 Dichlobenil und sein Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid.....	17
3 AUSWERTUNG VON GRUNDWASSERUNTERSUCHUNGEN IN DER STEIERMARK UND ÖSTERREICH	19
4 BEHANDLUNG VON HERBIZIDEN	25
4.1 UV-Desinfektion.....	25
4.2 Aktivkohlefilter.....	27
4.3 Membranverfahren.....	30
4.4 Ozonverfahren	33
4.5 Anodische Oxidation	36
4.6 Zusammenfassung und Auswahl des Verfahrens.....	37
5 VERFAHREN DER ANODISCHEN OXIDATION	39
6 FALLBEISPIEL DER BETROFFENEN GEMEINDE	44
6.1 Ausgangslage	45
6.2 Technische Daten und Versuchsaufbau	46
6.3 Probenahme	49
6.3.1 Probenahme aus dem Schlauch	49
6.3.2 Probenahme aus einer Regentonne	50
6.3.3 Probentransport und Aufbewahrung	50
6.4 Versuchsprogramm und Auswertung.....	51
6.4.1 Versuchsprogramm vom 13.07.2010	51
6.4.2 Versuchsprogramm vom 04.08.2010	52
6.4.3 Versuchsprogramm vom 26.08.2010	53
6.4.4 Versuchsprogramm vom 08.09.2010	54
6.4.5 Versuchsprogramm vom 23.09.2010	58
6.4.6 Versuchsprogramm vom 28.10.2010	61

6.4.7	Versuchsprogramm vom 11.11.2010	63
6.4.8	Versuchsprogramm vom 02.12.2010	65
6.4.9	Versuchsprogramm vom 16.12.2010	67
6.4.10	Versuchsprogramm vom 28.01.2011	68
6.5	Analytik der mit Pestiziden verunreinigten Proben.....	70
7	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION	75
8	VERZEICHNISSE	77
8.1	Literaturverzeichnis.....	77
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	79
8.3	Tabellen.....	81
8.4	Abbildungen.....	82

1 Einleitung

Die Wasserrahmenrichtlinie setzt alle Umweltziele der europäischen Länder für Oberflächengewässer und das Grundwasser fest, wobei der Schutz sämtlicher Gewässer im Vordergrund steht.

Der Auszug aus [1]: „Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ sowie die ständig steigende Nachfrage nach sauberem Trinkwasser, zeigt die Notwendigkeit einer gesetzlichen Regelung. Im Jahr 2000 wurde die aktuelle Wasserrahmenrichtlinie vom europäischen Parlament und Rat beschlossen und beinhaltet folgende Ziele:

- „Vermeidung einer weiteren Verschlechterung sowie Schutz und Verbesserung des Zustands der aquatischen Ökosysteme und der direkt von ihnen abhängenden Landökosysteme und Feuchtgebiete im Hinblick auf deren Wasserhaushalt,
- Förderung einer nachhaltigen Wassernutzung auf der Grundlage eines langfristigen Schutzes der vorhandenen Ressourcen,
- Anstrebens eines stärkeren Schutzes und einer Verbesserung der aquatischen Umwelt, unter anderem durch spezifische Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären Stoffen und durch die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären gefährlichen Stoffen;
- Sicherstellung einer schrittweisen Reduzierung der Verschmutzung des Grundwassers und Verhinderung seiner weiteren Verschmutzung; und
- Beitrag zur Minderung der Auswirkungen von Überschwemmungen und Dürren.“ [1]

Hiermit ist ersichtlich, dass die Qualität des Wassers eine wichtige Rolle in der Gesetzgebung spielt. In Österreich wurde die Wasserrahmenrichtlinie im Jahr 2003 durch die Wasserrechtsgesetznovelle in nationales Recht umgesetzt. Der Eintrag von Schadstoffen in Gewässer ist somit zu vermeiden um die Qualität und den ökologischen Zustand zu erhalten.

Die Steiermark besitzt eine Grundfläche von 16.401 km² wobei ein Drittel dieser Fläche landwirtschaftlich genutzt wird. Um die Ernteerträge auf den Feldern zu sichern werden Pestizide eingesetzt, die nach dem Auftragen in verschiedenste ökologische Stoffkreisläufe gelangen können. Durch Niederschläge lösen sich diese Pestizide und ihre Abbauprodukte aus dem Boden und gelangen durch Auswaschung bis ins Grundwasser. In Österreich gilt die Trinkwasserverordnung (BGBl. II Nr. 304/2001) für sämtliche Pestizide und die entsprechenden Metaboliten, sowie Abbau- und Reaktionsprodukte wobei ein Grenzwert von 0,1 µg/l einzuhalten ist, um gesundheitliche Risiken vorzubeugen.

1.1 Problemstellung

Eine Gemeinde im Süden der Steiermark kaufte im Jahr 2002 eine Quelle, um eine Trinkwasserversorgungsanlage zu errichten. Die Schüttung der Quelle, die als konstant angesehen werden kann, wurde täglich gemessen und aufgezeichnet. Das Hygieneinstitut Graz führte Trinkwasser-Volluntersuchungen an der Quelle durch und stufte das Wasser als einwandfreies Trinkwasser ein. Im Rahmen der Errichtungsarbeiten für die Quelfassung und den notwendigen Tiefbehälter konnte festgestellt werden, dass die Quelle zwei voneinander unabhängige Quellzuläufe mit unterschiedlichen Schüttungen besitzt.

Bei einer weiteren Trinkwasser-Volluntersuchung im Jahr 2007 konnten erhöhte Werte für die Parameter Desethylatrazin sowie 2,6-Dichlorbenzamid festgestellt werden. Aus diesem Grund trennte man die Quelle als Trinkwasserversorgungsquelle von der Wasserversorgung ab. Die Quelleinleitung in den Tiefenbehälter wurde verschlossen um einen Wassereintrag in das Versorgungsnetz zu verhindern.

1.2 Zielsetzung

Die Montanuniversität Leoben erhielt 2009 eine Anfrage der betroffenen Gemeinde ob ein Abbau der Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid möglich wäre. Mit dem Verfahren der Anodischen Oxidation durch Diamantelektroden wurde ein Vorprojekt gestartet, in dem erste Abbauerfolge erzielt werden konnten.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist, ein kostengünstiges Verfahren zur in-situ Behandlung kontaminierter Quellen und Brunnen zu entwickeln. Dabei soll ein möglichst kompakter Reaktor die vorhandenen Schadstoffe mittels Anodischer Oxidation durch Diamantelektroden abbauen. Die Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid sollen unter einen laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l abgebaut werden.

Weiters soll die Problematik des Pestizideinsatzes in Österreich aufgezeigt und mengenmäßig dargestellt werden. Außerdem wird die Herkunft der vorliegenden Wirkstoffe Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid erläutert und beschrieben.

2 Der Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft

Der Begriff Pestizid (Biozid) ist eine Sammelbezeichnung für alle Schädlingsbekämpfungsbzw. Pflanzenschutzmittel. Darunter versteht man im Wesentlichen chemische Stoffe, die Organismen (Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen, Viren) abtöten oder von ihrer schädigenden Wirkung abhalten sollen. Mit dem Begriff Pestizid wird allgemein eine chemische Verbindung gemeint, während sich Pflanzenschutzmittel auf bestimmte Produkte beziehen, die im Handel erhältlich sind. [2]

Bei der Wirkungsweise des Pestizids unterscheidet man zwischen einer lokalen und einer systematischen Wirkung. Die lokale Wirkung tritt direkt am Ort der Anwendung auf. Wird das Pestizid durch Wurzeln oder Blätter aufgenommen, und durch die Wasser- oder Nährsalzleitungen der Pflanze transportiert um im Inneren der Pflanze zu reagieren, tritt die systematische Wirkung ein. Bei näherer Betrachtung der Pestizide, stellt man eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung fest. Fast immer sind in der organischen Struktur Heteroatome wie Chlor oder Phosphor enthalten. [2]

Die Pestizide können nach ihrer spezifischen Wirkung auf die Zielorganismen, welche in Tabelle 1 angeführt sind, unterschieden werden. Dabei ist die Wirkungsweise der Pestizide nicht gerade als selektiv auf die zu bekämpfenden Organismen einzustufen. So können andere Organismen, die mit dem Pestizid in Kontakt treten ebenso geschädigt werden. Als Beispiel kann hier der Einsatz von Insektiziden, der schädlich auf Warmblüter wirkt, genannt werden. [2]

Tabelle 1: Pestizide nach der Unterteilung auf Zielorganismen [2]

Pestizid	zu bekämpfende Organismen
Herbizide	unerwünschte Pflanzen
Graminizide	unerwünschte Gräser
Bakterizide	Bakterien
Virizide	Viren
Fungizide	Pilze
Algizide	Algen
Nematizide	Nematoden
Akarizide	Milben
Insektizide	Insekten
Ovizide	Eier von Milben / Insekten
Larvizide	Larven von Milben / Insekten
Adultizide	Adulte von Milben / Insekten
Aphizide	Blattläuse
Molluskizide	Schnecken
Avizide	Vögel
Rodentizide	Nagetiere

Neben der Wirkungsweise kann auch noch unterschieden werden zwischen:

- Wachstumshemmern: z.B. Herbizide wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure,
- Photosynthesehemmern: z.B. Atrazin, Paraquat,
- Proteinsynthesehemmern: z.B. Antibiotika,
- Permeabilitätsveränderer von Zellmembranen: behindern die Erregungsleitung z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe,
- Erregungsübertragungsstörer an den Synapsen durch Inaktivierung der Cholinesterase z.B. Phosphorsäureverbindungen wie Parathion; [2]

1939 entwickelte der Schweizer Paul Herman Müller das Pflanzenschutzmittel DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan). Bis zu diesem Zeitpunkt wurden für den Menschen akut toxische Stoffe z.B. Arsenverbindungen zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Der Wirkstoff DDT wies anfänglich keine Nebenwirkungen für Warmblüter auf, war in der Herstellung billig und wirkte gegen Schädlinge zuverlässig. Nach einigen Jahren erkannte man aber die Probleme, die der Wirkstoff DDT mit sich brachte. So konnte man eine Anreicherung von DDT im Fettgewebe von Tier und Mensch, eine immer häufig werdende Resistenzbildung von einzelnen Insektenarten und das Auftreten von DDT in der Muttermilch feststellen. Weitreichende Verfrachtungen waren festzustellen, bei denen Spuren des Wirkstoffes im Polareis des Nordpols nachgewiesen werden konnten. Diese Nebenwirkungen führten fast zum Aussterben einzelner Tierarten. Über die Nahrungskette nahmen die Fischadler das DDT auf, wobei der Kalkstoffwechsel des Tieres gestört wurde. Als Folge darauf zerbrachen die Eier beim brüten. [3]

Die Weiterentwicklung der Pflanzenschutzmittel führte zu weiteren Negativbeispielen. In der Landwirtschaft wurde das Herbizid 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure) im Entlaubungsmittel „Agent Orange“, das aus einem Gemisch von 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) und 2,4,5-T bestand, eingesetzt. Bei dem Bestandteil 2,4,5-T waren auch Spuren von 2,3,7,8-TCDD, einem Dioxin, enthalten. Im Vietnamkrieg wurde dieses Herbizid zur Entlaubung der Wälder und auch zur Zerstörung der landwirtschaftlichen Produkte eingesetzt. Von den Spätfolgen sind heute noch Menschen in Vietnam betroffen (Missbildungen). [3]

Im Jahr 2009 wurden in Österreich ca. 220 chemische Wirkstoffe sowie 33 Organismen und deren Wirkstoffe, die unter die Kategorie der Pflanzenschutzmittel einzuordnen sind, verkauft. Durch das Agrarrechtsänderungsgesetz 2002 sind alle in Deutschland und den Niederlanden zugelassenen Pflanzenschutzmittel auch in Österreich erlaubt. Somit kann eine Zunahme der zugelassenen Pflanzenschutzmittel von 582 auf 588 gegenüber dem Jahr 2008 festgestellt werden. Betrachtet man die Gesamtmenge der in Verkehr gebrachten Pflanzenschutzmittel in Österreich aus Tabelle 2 und Abbildung 1, kann man einen Rückgang von ca. 715 t bzw. 16,8 % im Jahr 2009 gegenüber dem Vorjahr feststellen. Bei der Betrachtung der Statistik ist aber anzumerken, dass die Menge der verkauften Pflanzenschutzmittel nicht den eingesetzten Mengen in der Landwirtschaft entsprechen. [4]

Tabelle 2: Menge der eingesetzten Pestizide in Österreich von 1994 bis 2009 [4]

Jahr	Präparategruppe mit Wirkstoffmenge in [t]										Gesamtmenge
	Herbizide	Fungizide (2)	Schwefel	Kupferhaltige Wirkstoffe	Mineralöle und Paraffinöle (3)	Insektizide (4)	Wachstumsregulatoren	Rodentizide	Sonstige		
1994	1549	1560	k.A.	k.A.	329	137	41	3	1	3620,2	
1995	1607	1410	k.A.	k.A.	245	123	17	0	1	3403,5	
1996	1536	1697	k.A.	k.A.	219	98	14	1	1	3566,3	
1997	1601	703	881	100	293	100	10	1	1	3689,1	
1998	1603	646	734	93	164	87	12	1	0	3339,4	
1999	1659	573	716	104	269	90	5	2	1	3418,0	
2000	1609	718	775	105	230	105	9	3	10	3563,2	
2001	1436	597	639	100	243	99	9	2	9	3132,2	
2002	1458	587	501	116	196	104	11	1	15	3070,2	
2003	1434	622	967	117	112	108	10	1	13	3384,9	
2004	1532	665	708	115	139	119	7	1	17	3301,7	
2005	1465	716	815	114	119	144	10	1	21	3404,0	
2006	1651	698	637	99	161	131	16	2	21	3415,7	
2007	1800	773	453	101	162	188	30	1	18	3526,6	
2008	1879	840	1006	115	199	146	40	1	21	4746,7	
2009	1392	793	839	78	192	165	48	1	24	3531,8	

1) Im Geltungsbereich des Pflanzenschutzmittelgesetzes 1997.

2) Einschließlich fungizider Saatgutbehandlungsmittel und Bakterizide, ausgenommen Schwefel und Kupfer. Bis 1996 einschließlich Schwefel und Kupfer.

3) Einschließlich anderer Öle.

4) Einschließlich insektizider Saatgutbehandlungsmittel, Akarizide, Molluskizide, Nematizide und Synergisten

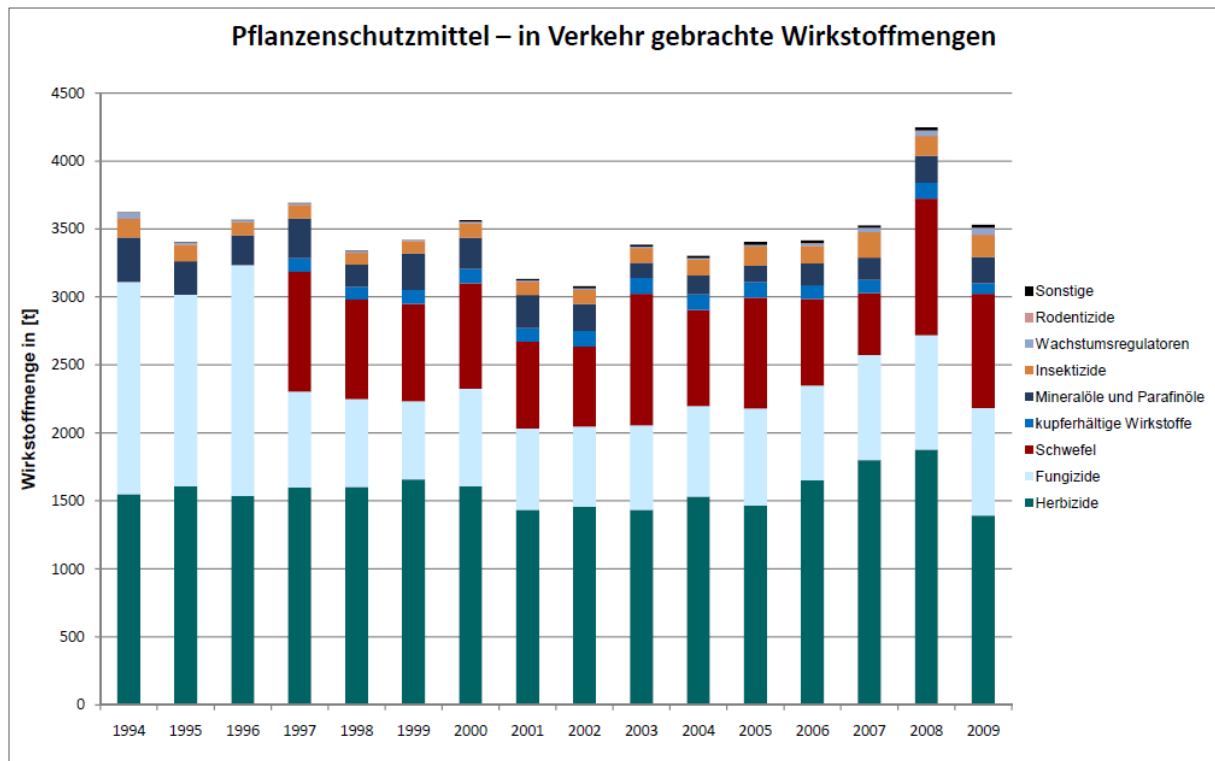


Abbildung 1: Wirkstoffmengen in Verkehr gebrachter Pflanzenschutzmittel [4]

Die Einsatzgebiete der Pflanzenschutzmittel zum Zweck der Schädlingsbekämpfung sind in Österreich sehr vielseitig und erstrecken sich vom Gartenbau unter Glas bis hin zum Feldanbau in Obst- und Weinplantagen, Baumschulen sowie im Forst und Grünland. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass in Österreich im Jahr 2009 auf einer Fläche von 22.500 ha Pflanzenschutzmittel aufgebracht worden sind. Gegenüber dem Jahr 2008 (21.000 ha) konnte eine Steigerung von 1500 ha festgestellt werden. [4]

Neben dem Einsatz in der Land- und Forstwirtschaft kommen Pestizide zur Schädlingsbekämpfung und Bekämpfung der unerwünschten Flora auf Garten- und Kleingartenanlagen, öffentlichen Plätzen, Wegen, Straßen und Grünflächen, Industrie- und Gewerbeflächen, Gleisanlagen, Golf- und Sportanlagen, etc. zum Einsatz. [5] Da die Einsatzmengen für diese Einsatzbereiche weit unter denen der Land- und Forstwirtschaft liegen, wird in Laufe dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen.

Die eingesetzte Menge an Pestiziden sind naturfremde Substanzen und werden in die verschiedensten ökologischen Stoffkreisläufe eingebracht. Dabei gelangen die einzelnen Substanzen in die verschiedensten Kompartimente wie Grundwasser, Oberflächenwasser, Boden und Atmosphäre und weisen unterschiedliche Verweildauern auf. Die Entwickler der Pestizide prüfen vor der Zulassung des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes die Ökotoxizität der Einzelwirkstoffe. Die Summationswirkungen verschiedener Substanzen in der Umwelt kann der Hersteller jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht untersuchen. [3]

Tabelle 3: Pflanzenschutzmitteleinsatz von Organismen bzw. deren Inhaltsstoffen 2009 [4]

Organismus	Anwendungsgebiet		Menge in		Fläche (2) ha
	Kultur (1)	Schädling	kg oder l	Stück	
Apfelwickler- u. Schalerwickler-Granulosevirus	F; O	Apfelwickler, Schalenwickler		3,2*10 ¹⁶	4.326,3
Antagonistische Bakterien (Pseudomonas spp.)	F; Ge, E	div. Getreidekrankheiten, Rhizoctonia	2.648,3		9.659,1
Bacillus thuringiensis var. aizawai	F; O, W	Raupen	3.479,0		1.878,7
Bacillus thuringiensis var. kurstaki	F; Gem, E, M, O, W, Z	div. Schmetterlingsraupen	13,7		1.205,8
Bacillus thuringiensis var. tenebrionis	F; O, E	Apfelblütenstecher, Kartoffelkäfer	319,0		1.611,0
Antagonistischer Pilz (Aureobasidium pullulans)	F; O, W	Feuerbrand, Graufäule		1,1*10 ¹⁶	1.239,3
Antagonistischer Pilz (Coniothyrium minitans)	F; Gew; Gem, Z, Oe	Sclerotinia sclerotiorum	34,4		98,4
Entomoparasitische Pilze (Beauveria brogniartii, Metarhizium anisopliae)	F; Gr, Z	Maikäfer, Gartenlaubkäfer	29,7		314,0
Entomoparasitische Nematoden (Heterorhabditis bacteriophora, Steinernema spp.)	Gew; F; Z, Gem, Gr, B, O	Dickmaulrüssler, Gartenlaubkäfer, Dungkäfer, Trauermücken, Erdraupen, Wiesenschnaken, Maulwurfsgrille		2,67*10 ¹¹	53,4
Raubmilben (Phytoseiulus persimilis, Neoseiulus californis)	Gew; Gem, O, Z	Spinnmilben		1*10 ⁷	231,6
Raubmilben (Amblyseius spp., Iphiseius degenerans)	Gew; Gem, Z	Thrips		4,5*10 ⁸	507,8
Florfliege (Chrysoperla carnea)	Gew; Z	Saugende Insekten, Spinnmilben		1,6*10 ⁶	31,8
Austral. Marienkäfer (Cryptolaemus montrouzieri)	Gew; Z	Wollläuse, Schmierläuse		16.845	0,8
Räuberische Gallmücke (Aphidoletes aphidimyza)	Gew; Z	Blattläuse, Weiße Fliege		1,1*10 ⁶	69,1
Raubwanzen (Macrolophus caliginosus, Orius spp.)	Gew; Gem, Z	Weiße Fliege, Thrips		1*10 ⁶	75,9
Schlupfwespen (Aphidius spp.)	Gew; Gem, Z	Blattläuse		1*10 ⁶	115,3
Schlupfwespen (Dacnusa sibirica / Diglyphus isaea)	Gew; Gem, Z	Minierfliegen		338.260	30,9
Schlupfwespe (Encarsia formosa)	Gew; Gem, Z	Weiße Fliege		2,7*10 ⁷	529,8
Schlupfwespe (Eleptomastidea abnormis)	Gew; Z	Wollläuse, Schmierläuse		1.425	0,0
Schlupfwespe (Trichogramma spp.)	F; M, Gem	Maiszünsler, Kohleule		7,3*10 ⁷	526,5
Gesamt					22.505,5

1) Gem = Gemüse, F = Freiland, M = Mais, O = Obst, W = Wein, E = Erdäpfel, Gew = Gewächshaus, Z = Zierpflanzen, B = Baumschulen und Forst, Ge = Getreide, Gr = Grünland, Oe = Ölf Früchte.

2) ha geschätzt (basierend auf empfohlenen, durchschnittlichen Aufwandsmengen).

Aus Tabelle 2 und Abbildung 1 ist ersichtlich, dass zirka 50 % des Gesamtverbrauchs an Pestiziden auf die Gruppe der Herbizide rückzuführen ist. Da die Herbizide den mengenmäßig größten Anteil der Pestizide darstellen und ebenfalls in der betroffenen Gemeinde im Süden der Steiermark eine neu gebaute Quelle kontaminieren, wird diese Gruppe näher betrachtet. Im speziellen handelt es sich um folgende Parameter:

- Atrazin,
- Desethylatrazin (ein Derivat des Atrazin),
- Dichlobenil,
- 2,6-Dichlorbenzamid (ein Derivat des Dichlobenil);

Der Begriff Herbizid ist eine Sammelbezeichnung für alle Unkrautbekämpfungsmittel. Als Unkräuter werden alle Wild- und Kulturpflanzen, die an ihrem Standort unerwünscht sind, bezeichnet. In der Regel werden zweikeimblättrige Schadpflanzen als Unkräuter und einkeimblättrige Schadpflanzen als Ungräser bezeichnet. Diese Schadpflanzen beeinträchtigen die Kulturpflanzen indem sie ihnen Wasser, Licht, Nährstoffe und den Lebensraum entziehen. Zum Beispiel benötigt der Ackersenf das Doppelte an Stickstoff und Phosphor und das Vierfache an Kalium und Wasser als die Kulturpflanze Hafer. Um die Ernteverluste auf Grund von Schadpflanzen zu vermeiden, verlässt sich die moderne Landwirtschaft auf die Wirkung der Herbizide. Dabei erfolgt die Ausbringung der Herbizide auf das Feld in flüssiger bzw. pulverförmiger Form oder als Granulat. Die Herbizide können bezüglich des Anwendungszeitraums, des Ausbringungsorts, der Aufnahmeart und der Wirkungsweise verschieden klassifiziert werden. Dabei kann derselbe Wirkstoff durchaus mehreren Klassen angehören. [6]

Die folgend Einteilung der Herbizide wurde aus [6] entnommen:

- Zeitpunkt der Ausbringung:
 - Vorsaar,
 - Vorauflauf,
 - Nachlauf;
- Aufnahme des Wirkstoffs:
 - Bodenherbizide werden über die Wurzel der Pflanze aufgenommen.
 - Blattherbizide werden über den oberirdisch grünen Teil der Pflanze aufgenommen.
 - Kontaktherbizid: Die Wirkung erfolgt direkt am Benetzungsort z.B. Wurzel oder Blätter.
 - systematische und nicht systematische Herbizide: Nach der Aufnahme erfolgt eine Verteilung innerhalb der Pflanze.
- Selektivität der Herbizide:
 - Totalherbizide unterdrücken das Wachstum der gesamten Vegetation und werden auf Industriegeländen, Gleisanlagen, Wegen und Plätzen aufgebracht. In der Landwirtschaft ist der Einsatz nur vor dem Anbau oder nach der Ernte mit einer sehr geringen Wirkungsdauer möglich.

- Semitotalherbizide werden von verholzenden Pflanzen relativ gut vertragen. Aus diesem Grund ist der Einsatz dieser Herbizide vorwiegend im Obst- und Weinbau, auf Plantagen (z.B. Kaffee, Kakao, Bananen), im Forst, in Baumschulen und in Ziergehölzanlagen beschränkt.
- Selektive Herbizide weisen eine hohe Verträglichkeit gegenüber bestimmter Kulturpflanzen auf. In der Landwirtschaft werden oft Kombinationen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt um die Vielzahl der Unkräuter zu bekämpfen.
- Wirkung des Herbizide:
 - Photosynthese-Hemmer verhindern die Umwandlung der von der Pflanze aufgenommene Lichtenergie der Sonne in chemische Energie.
 - Atmungshemmer verhindern die Umwandlung von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten in eine biochemisch nutzbare Form.
 - Wuchsstoff-Hemmer führen bei einer entsprechenden Dosierung zu einem „zu Tode wachsen“ der Schadpflanzen.
 - Keimhemmer oder auch Mitosehemmer verhindern die Zellteilung.
 - Carotinsynthese-Hemmer blockieren die Bildung von Carotinoiden.
 - andere Wirkstoffe greifen in die Stoffwechselforgänge der Schadpflanze ein. Dabei ist der Wirkungsmechanismus noch weitgehend unbekannt.

Neben dieser Einteilung können die Herbizide in anorganische und organische Verbindungen eingeteilt werden.

- Anorganische Herbizide:
 - Eisen(III)-sulfat: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,
 - Kupfer(II)-sulfat: CuSO_4 ,
 - Schwefelsäure: H_2SO_4 ,
 - Natriumchlorat: NaClO_3 ; [6]

Diese anorganischen Herbizide wurden vor dem 20. Jahrhundert als Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt. Mit der Weiterentwicklung der Pflanzenschutzmittel wurden sie aber durch organische Verbindungen ersetzt und werden heute nur noch in geringem Maße als Totalherbizid eingesetzt. Die Einteilung der organischen Herbizide ist laut [6]:

- Organische Herbizide:
 - Mineralöle,
 - Phenole,
 - Kohlen- und Thiokohlensäure-Derivate (z.B. Carbamate, Harnstoffe),
 - Carbonsäure und Carbonsäure-Derivate,
 - Heterocyclische Verbindungen (z.B. Triazole, Pyrazole, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Triazine),
 - Dinitroaniline,
 - Phosphororganische Verbindungen – E Herbizide;

2.1 Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin

Atrazin ist eine organische Chlorverbindung und gehört der Gruppe der Triazine an. Als Triazine werden Azine bezeichnet die drei N-Atome im heterozyklischen Ring der Verbindung aufweisen. Nach Betrachtung der Anordnung der N-Atome in Abbildung 3, handelt es sich beim Wirkstoff Atrazin um ein 1,3,5-Triazin bzw. s-Triazin (s steht dabei für symmetrisch). Die Wirkung von Herbiziden die der Gruppe der 1,3,5-Triazine angehören, beruht hauptsächlich auf der Hemmung der Photosynthese. [2] Das erste Mal wurde der Wirkstoff Atrazin im Pestizid Gesaprim im Jahr 1958 in Verkehr gebracht. Die Gruppe der s-Triazine zählt heute noch zu den meist verwendeten Wirkstoffen in der Pestizidherstellung. Die Abbildung 2 zeigt Strukturen der häufigsten Vertreter von s-Triazine und deren Derivate. [7]

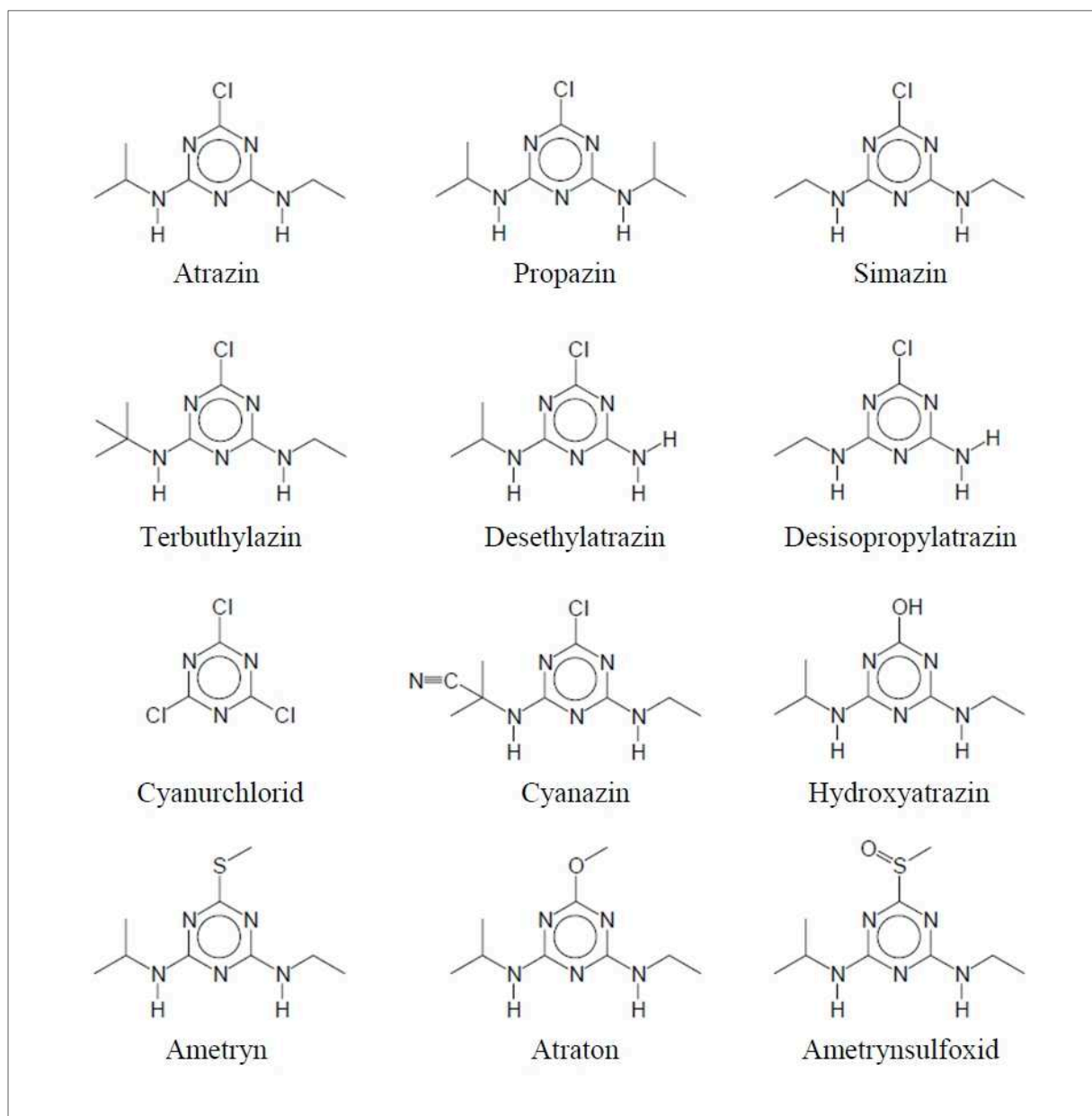


Abbildung 2: Vertreter der s-Triazine und deren Derivate [7]

Sämtliche Triazine können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Chlor-Triazine weisen die Endung azin auf.
- Methylthio-Triazine weisen die Endung tryn auf.
- Methoxy-Triazine weisen die Endung meton auf. [7]

Atrazin ist somit ein Chlor-Triazin und ist als Vor- und Nachlaufherbizid für seine selektive als auch für allgemeine Anwendungen einsetzbar. Atrazin wird von der Pflanze hauptsächlich über die Wurzeln aus dem Boden aber auch über die Blätter aufgenommen. Nach der Aufnahme wirkt es als Photosynthesehemmer und führt so zum Absterben der Schadpflanze. In Österreich erfolgte der Haupteinsatz des Herbizids zwischen April und Juli auf den Feldern beim Maisanbau. Atrazin wurde aufgrund der guten Wirksamkeit und des günstigen Preises auch auf Eisenbahntrassen, Wegen und Straßen sowie im Obst- und Weinbau eingesetzt. Laut [8] wurde im Jahr 1991 in Österreich eine Wirkstoffmenge von ca. 400.000 kg, 1992 ca. 300.000 kg und 1993 ca. 5.000 kg in Verkehr gebracht. Diese Mengen konnten durch die Meldepflicht nach dem Pflanzenschutzmittelgesetz ermittelt werden. Die höchsten Konzentrationen an Atrazin sind in den landwirtschaftlich intensiv genutzten Ackerbauregionen im Südosten und Osten von Österreich zu finden. Seit dem Jahr 1992 sinken die Belastungen ständig. [8], [9], [10]

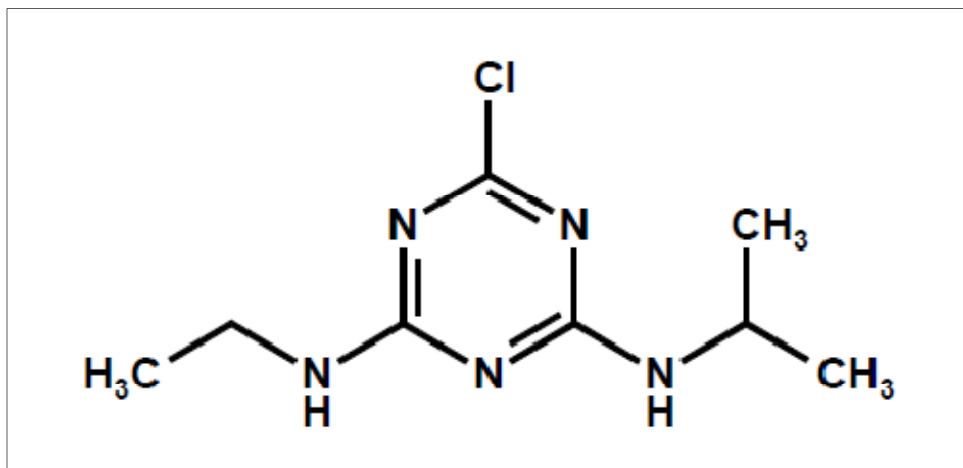


Abbildung 3: Chemische Strukturformel von Atrazin [11]

Im Jahr 1993 wurde das Herbizid Atrazin in Österreich durch die Verordnung über ein Verbot von gefährlichen Stoffen in Pflanzenschutzmittel verboten. Neben der Verwendung betraf dies auch die Herstellung, den Vertrieb und den Handel von Atrazin in Österreich. Aus formaljuristischen Gründen wurde dieses Verbot ab 01.10.1994 wieder aufgehoben. Nach einer Abstimmung im Nationalrat wurde die Zulassung mit 01.04.1995 endgültig aufgehoben und Atrazin aus der Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel im Pflanzenschutzmittelregister entfernt. [10]

Durch die Verwendung von Atrazin zur Schädlingsbekämpfung kommt es zu Rückständen im Boden. Dabei ist die Abbaubarkeit des Herbizids immer durch die biologische Aktivität des Bodens reguliert. So kommt es in den obersten Bodenschichten zu einem guten Abbau, während sich in den unteren Bodenschichten der Abbau zunehmend verschlechtert. Der

Abbauprozess von Atrazin im Boden und die Hauptabbauprodukte Desethylatrazin und Desisopropylatrazin sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt. [8]

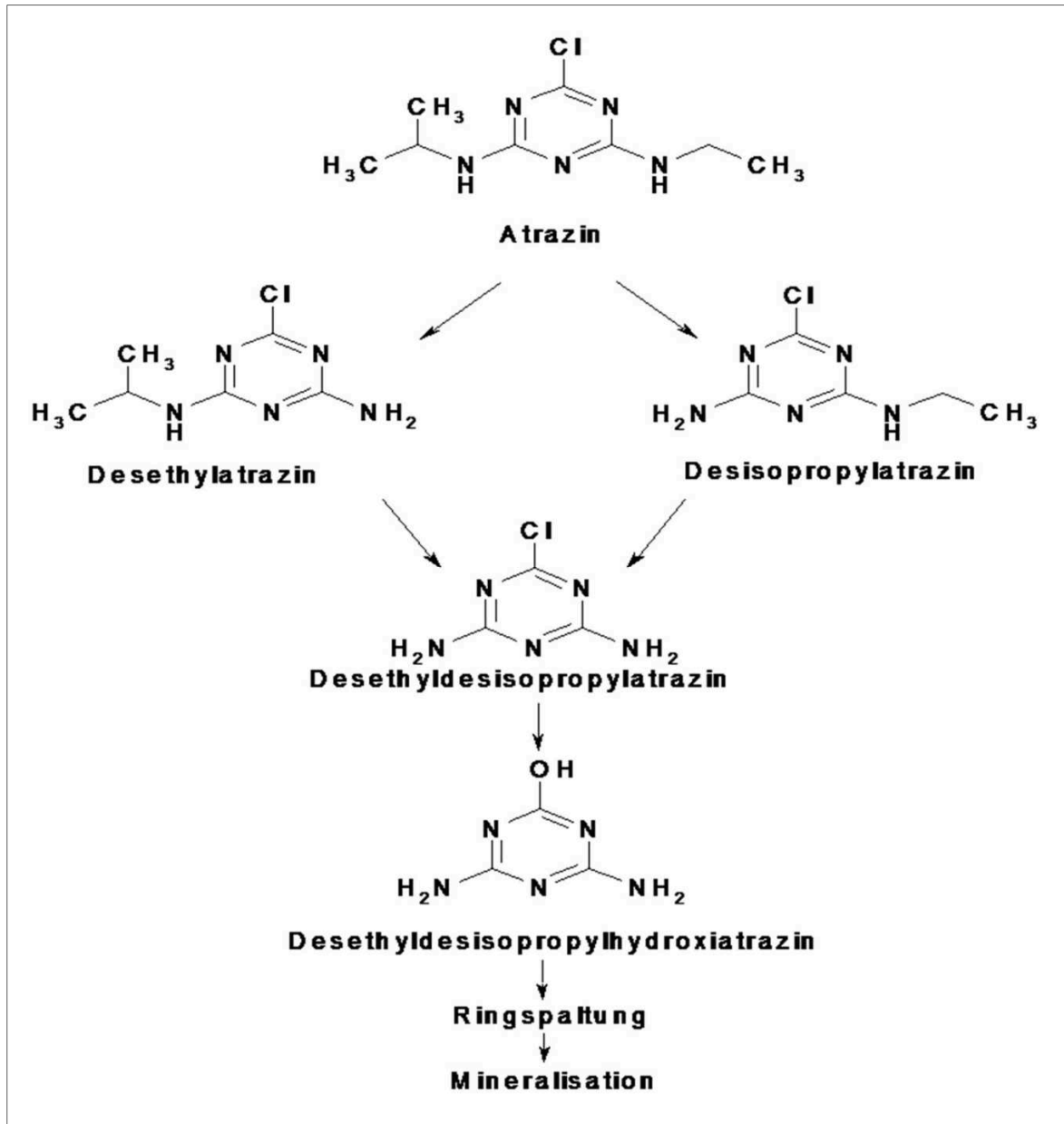


Abbildung 4: Abbau von Atrazin im Boden [12]

Kommt es beim Auftragen von Atrazin zu einer Überdosierung, kann das Herbizid durch einen humosen Oberboden über tief gelegene Bodenschichten bis ins Grundwasser gelangen. Im Boden zeigt Atrazin eine mittlere Mobilität und kann abhängig von lokalen Faktoren wie die adsorptiven Eigenschaften des Bodens, die Bodenfeuchte, Niederschläge, etc. verlagert werden. Im Grundwasser weist Atrazin eine Halbwertszeit von 26 Tagen bis hin zu zwei Jahren auf. Für die Atrazinbelastung im Grundwasser sind folgende Faktoren ausschlaggebend:

- Zu hohe Dosierung beim Auftragen, was zu einem unvollständigen Abbau im Boden führt.
- Anwendung im Herbst führt zu einem verminderten Abbau durch die Kälte.
- Durch häufig Niederschläge wird das Atrazin aus dem Boden geschwemmt.

- Anwendungen in Bereichen die für einen Abbau nur unzureichend sind wie Bahntrassen. [8]

In Österreich gilt laut Trinkwasserverordnung (BGBl. II Nr. 304/2001) für sämtliche Pestizide und die entsprechenden Metaboliten, sowie Abbau- und Reaktionsprodukte ein Grenzwert von 0,1 µg/l.

Betrachtet man die Auswirkungen von Atrazin auf den Menschen, stellt man eine geringe akute Toxizität fest. Kommt es zu einer ständigen Aufnahme zeigen sich kritische Effekte im Bereich der Körpergewichtszunahme, eine Verhinderung der Ovulation und Auswirkungen auf die Herzfunktionen. Des Weiteren steht Atrazin unter Verdacht eine kanzerogene Wirkung zu haben und es wurden endokrine Wirkungen nachgewiesen. Für den Mensch wird daher ein ADI von 0,005 mg/kg bw (body weight)/d (day) festgelegt. Für aquatische Organismen wird Atrazin als toxisch eingestuft, wobei Algen und Wasserpflanzen am empfindlichsten auf den Wirkstoff reagieren. Bei Bodenorganismen sind keinerlei Wechselwirkungen bekannt. [8], [10]

Desethylatrazin ist ein Derivat des Atrazin bei dem eine Ethylengruppe fehlt. Als Derivat werden dabei sämtliche chemischen Verbindungen bezeichnet, die durch eine Abtrennung, Einführung oder Austausch von Atomen aus der Grundsubstanz entstehen und dieselben Aufbaueigenschaften aufweisen. Wie in Abbildung 4 ersichtlich, kann das Desethylatrazin ein Abbauprodukt von Atrazin sein, oder es handelt sich aber um ein technisches Beiprodukt des Herbizids, das bei der Produktion entsteht. [2]

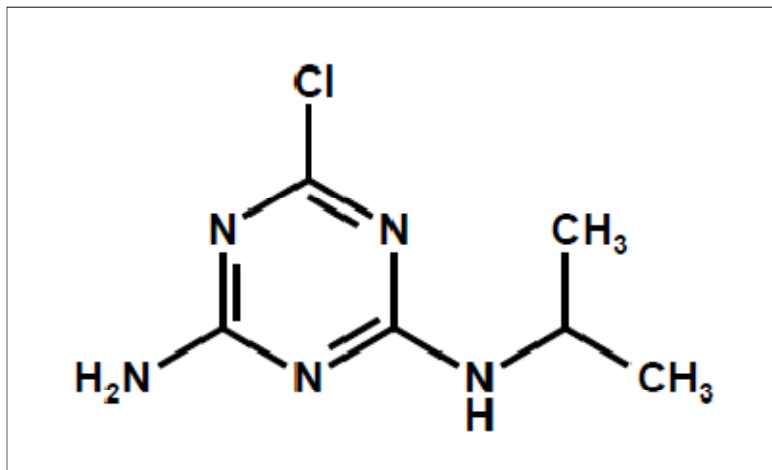


Abbildung 5: Chemische Strukturformel von Desethylatrazin [11]

Desethylatrazin weist im Vergleich zu Atrazin eine weitaus höhere Mobilität auf und stellt deswegen auch eine höhere Gefahr dar in das Grundwasser ausgewaschen zu werden. [8]

Wie für Atrazin gilt auch für Desethylatrazin laut Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 0,1 µg/l.

Tabelle 4: Stoffeigenschaften von Atrazin

Trivialname:	Atrazin	[11]
CAS- Nummer	1912-24-9	[11]
Chemische Bezeichnung:	6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-Triazine-2,4-diamine	[9]
Chemische Summenformel:	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	[11]
Molekulargewicht	215,69 g/mol	[9]
Aggregatzustand	fest (kristallin)	[11]
Farbe	weiß bis beige	[9]
Wasserlöslichkeit	33 mg/l (22 °C)	[9]
Schmelztemperatur	175 °C	[11]
Siedetemperatur	200 °C	[11]
Brennbarkeit	Keine	[9]
Explosivität	Keine	[9]
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: DT50 > 128-134 d	[9]
Sorptionsverhalten (KOC-Wert)	86 l/kg	[9]
Bioakkumulation (log Pow) BCF (Fisch)	logPow = 2,5 BCF = 12	[9]
Klassifizierung	Xn: gesundheitsschädlich N: umweltgefährlich	[9]
Wassergefährdungsklasse	3 stark wassergefährdend	[9]
MAK-Wert	2 mg/m ³ (TRGS 900)	[9]
R + S Sätze	R: 43, 48/22, 50/53 S: 2, 36/37, 60, 61, 45, 16, 7, 36, 26	[11]
Dichte	1,187 g/cm ³	[11]

Tabelle 5: Stoffeigenschaften von Desethylatrazin [11]

Trivialname:	Desethylatrazin
CAS- Nummer	6190-65-4
Chemische Bezeichnung:	6-chloro-n-(1-methylethyl)- 1,3,5-Triazine-2,4-diamine
Chemische Summenformel:	C ₆ H ₁₀ ClN ₅
Molekulargewicht	187,63 g/mol
Aggregatzustand	fest (pulverförmig)
Farbe	weiß
Schmelztemperatur °C	134-136 °C
Klassifizierung	Xi: reizend T: giftige F: Leichtentzündlich Xn: gesundheitsschädlich
R + S Sätze	R: 11, 20/22, 40, 43, S: 16, 26, 36, 45, 36/37

2.2 Dichlobenil und sein Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid

Dichlobenil ist ein Vertreter aus der Gruppe der halogenierten Nitrile. Es wurde in der Vergangenheit als Herbizid im Obst- und Weinanbau und in höherer Dosierung als Totalherbizid eingesetzt. [2]

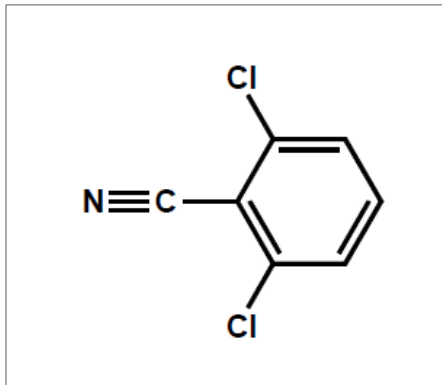


Abbildung 6: Chemische Strukturformel von Dichlobenil [11]

Die bekanntesten Produkte, die Herbizide mit dem Wirkstoff Dichlobenil enthielten, wurden unter der Handelsbezeichnung „Casoron G“, „Compo Gartenunkraut-Vernichter“, „Prefix-C“, und „Unkraut-Frei Ultra“ in Österreich verkauft. Diese Herbizide waren als Granulat bis zum 18.03.2009 erhältlich. Seit diesem Zeitpunkt ist der Wirkstoff Dichlobenil nicht mehr im Anhang der Richtlinie 91/414/EWG enthalten, die das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln regelt. Zusätzlich wurde das Ende der Abverkaufsfrist mit 31.12.2009 und die Aufbrauchfrist mit 18.03.2010 festgelegt.

Bei dem Stoff 2,6-Dichlorbenzamid handelt es sich um ein Derivat des Pestizidwirkstoffs Dichlobenil, das sich durch eine gute Wasserlöslichkeit und eine hohe Mobilität im Boden auszeichnet. Somit ist es aus dem Boden leicht in tiefere Schichten bis ins Grundwasser auszuwaschen. [13]

Beide Herbizidwirkstoffe weisen bei Säugetieren eine geringe akute Toxizität auf. Der Wert für die Lethale Dosis (LD50) beträgt bei Ratten für den Parameter Dichlobenil >2000 mg/kg Körpergewicht/Tag und für den Parameter 2,6-Dichlorbenzamid 500 mg/kg Körpergewicht/Tag. [13]

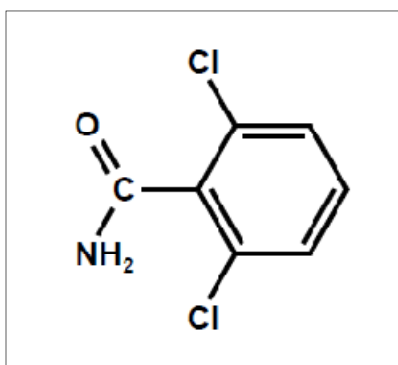


Abbildung 7: Chemische Strukturformel von 2,6-Dichlorbenzamid [11]

Tabelle 6: Stoffeigenschaften von Dichlobenil [11]

Trivialname:	Dichlobenil
CAS- Nummer	1194-65-6
Chemische Bezeichnung:	2,6-Dichlorobenzonitrile
Chemische Summenformel:	C ₇ H ₃ Cl ₂ N
Molekulargewicht	172,01 g/mol
Aggregatzustand	fest (pulverförmig)
Farbe	weiß
Schmelztemperatur	143-146 °C
Siedetemperatur	270-275 °C
Wasserlöslichkeit	25 mg/l (25 °C)
Klassifizierung	Xn: gesundheitsschädlich N: umweltgefährlich T: giftige Xi: reizend
R + S Sätze	R: 21, 51/53 S: 36/37, 61

Tabelle 7: Stoffeigenschaften von 2,6-Dichlorbenzamid [11]

Trivialname:	2,6-Dichlorbenzamid
CAS- Nummer	2008-58-4
Chemische Bezeichnung:	2,6-Dichlorbenzamid
Chemische Summenformel:	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO
Molekulargewicht	190,03 g/mol
Aggregatzustand	fest (kristallines Pulver)
Farbe	weiß bis braun-grau
Schmelztemperatur	196-199 °C
Siedetemperatur	335 °C
Klassifizierung	Xi: reizend
R + S Sätze	S: 24/25
Dichte	1,44 g/cm ³

3 Auswertung von Grundwasseruntersuchungen in der Steiermark und Österreich

In Österreich wird seit 1991 die Qualität des Grundwassers und der Fließgewässer untersucht. Dabei werden als gesetzlich vorgegebene Kriterien das Hydrographiegesetz und die Wassergüte-Erhebungsverordnung herangezogen. Dabei bezieht sich das Hydrographiegesetz (HGG 1990, in der Fassung BGBl. I Nr. 156/1999) auf die Erhebung des Wasserkreislaufes und die Wassergüte in Österreich. Im Jahr 2006 ist das Hydrographiegesetz in das Wasserrechtsgesetz integriert worden. Durch die Wassergüte-Erhebungsverordnung (WGEV; BGBl. Nr. 338/91 i.d.g.F.) erfolgt eine Regelung für fachliche und administrative Details wie Art, Umfang, Frequenz, örtlicher Bereich der Erhebung und die Untersuchungsmethoden. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander, muss eine bundesweit einheitliche Vorgangsweise gewährleistet sein. Die Wassergüte-Erhebungsverordnung ist im Jahr 2006 durch die Gewässerzustandsüberwachungsverordnung novelliert worden. [14]

Sämtliche Untersuchungen erfolgen dabei durch das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt und den Ämtern der neun Landesregierungen. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, die Daten über die bestehenden Zustände der Wässer aufzuzeichnen und negative Einflüsse frühzeitig zu erkennen, um schnelle Maßnahmen setzen zu können. [14]

Die folgenden Daten beziehen sich auf einen Berichtszeitraum von 01.01.2003 bis 31.12.2004. In diesem Zeitraum wurden von 1.980 Grundwassermessstellen (1.728 Porengrundwassermessstellen und 252 Karst- und Kluftgrundwassermessstellen (Quellen)) Proben gezogen. Die Porengrundwassermessstellen bestehen aus Sonden, die in privaten Hausbrunnen, Industriebrunnen und Wasserversorgungsanlagen verwendet werden. Sämtliche Analysen beziehen sich dabei auf einen Umfang von ca. 130 verschiedenen Parametern, die sich in folgende Gruppen einteilen lassen: [14]

- Anorganische Umweltparameter (z.B. Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat, Bor sowie Alkali- und Erdalkalimetallen),
- Schwermetalle (z.B. Arsen, Quecksilber, Cadmium) und den Analyten von leicht flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (z.B. Tetrachlorethen),
- Pestizidwirkstoffe (z.B. Triazine, Phenoxyalkankarbonsäuren);

Bei der Auswertung dieser Proben konnte man als grundwasserbelastende Substanzen die Stickstoffverbindung Nitrat und die Herbizidwirkstoffe Atrazin und Desethylatrazin feststellen. In Abbildung 8 ist durch das Aufbringungsverbot, das 1995 festgelegt wurde, ein Rückgang des Atrazin und seinem Abbauprodukt Desethylatrazin von 1992 bis 2004 feststellbar. Ab 1999 ist ein Abflachen der Kurve bemerkbar, wobei die Konzentration des Abbauprodukt Desethylatrazin stets über dem des Wirkstoffes Atrazin liegt. Die Anzahl der Messstellen, deren Mittelwerte der Atrazin- und Desethylatrazinkonzentrationen über dem zulässigen

Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l liegen, sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 angeführt. [14]

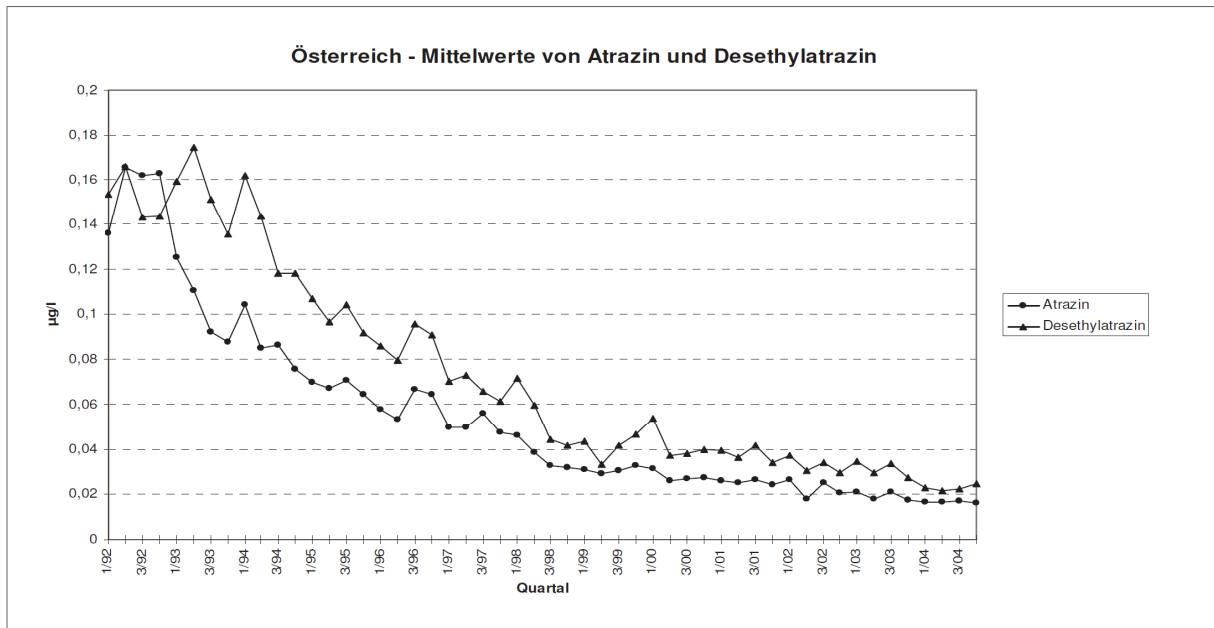


Abbildung 8: Mittelwerte der Messstellen für Atrazin und Desethylatrazin von 1992 – 2004 [14]

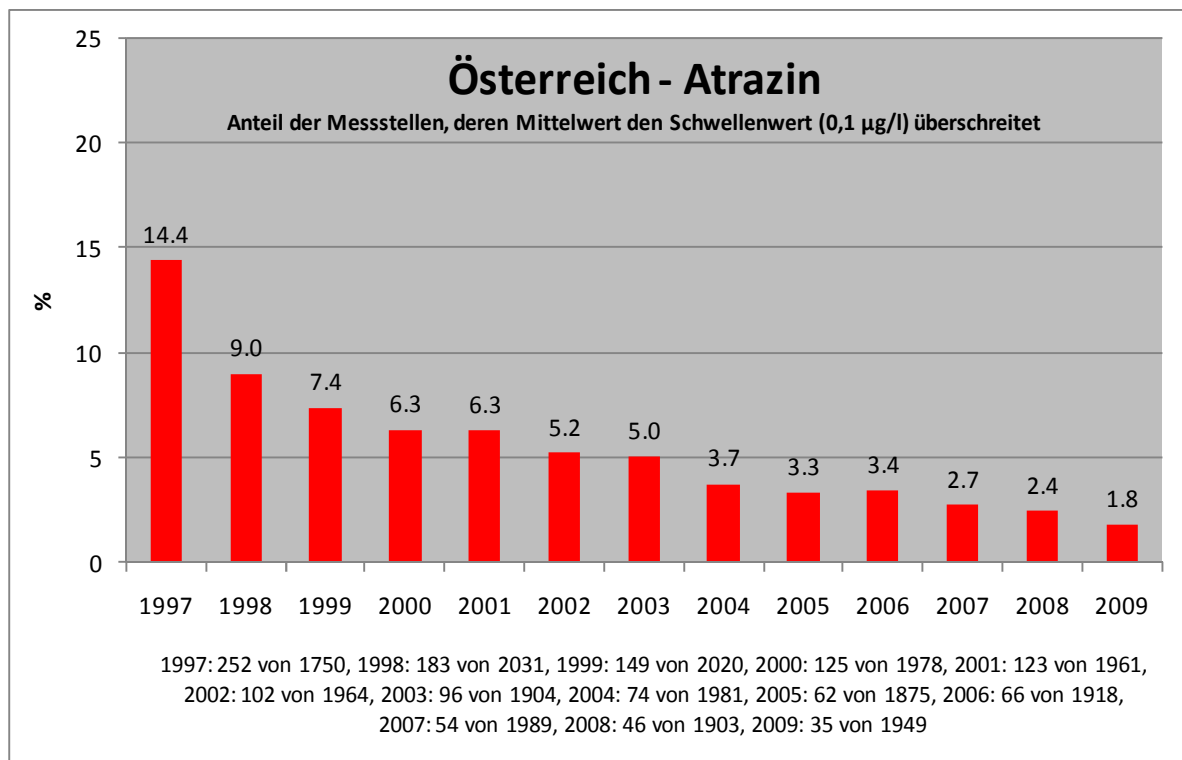


Abbildung 9: Atrazin – Entwicklung der jährlichen Schwellenwertüberschreitungen von Poren-, Karst- und Kluftgrundwassermessstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der verfügbaren Messstellen in oberflächennahen Grundwasserkörpern und -Gruppen (1.1.1997 bis 31.12.2009) [15]

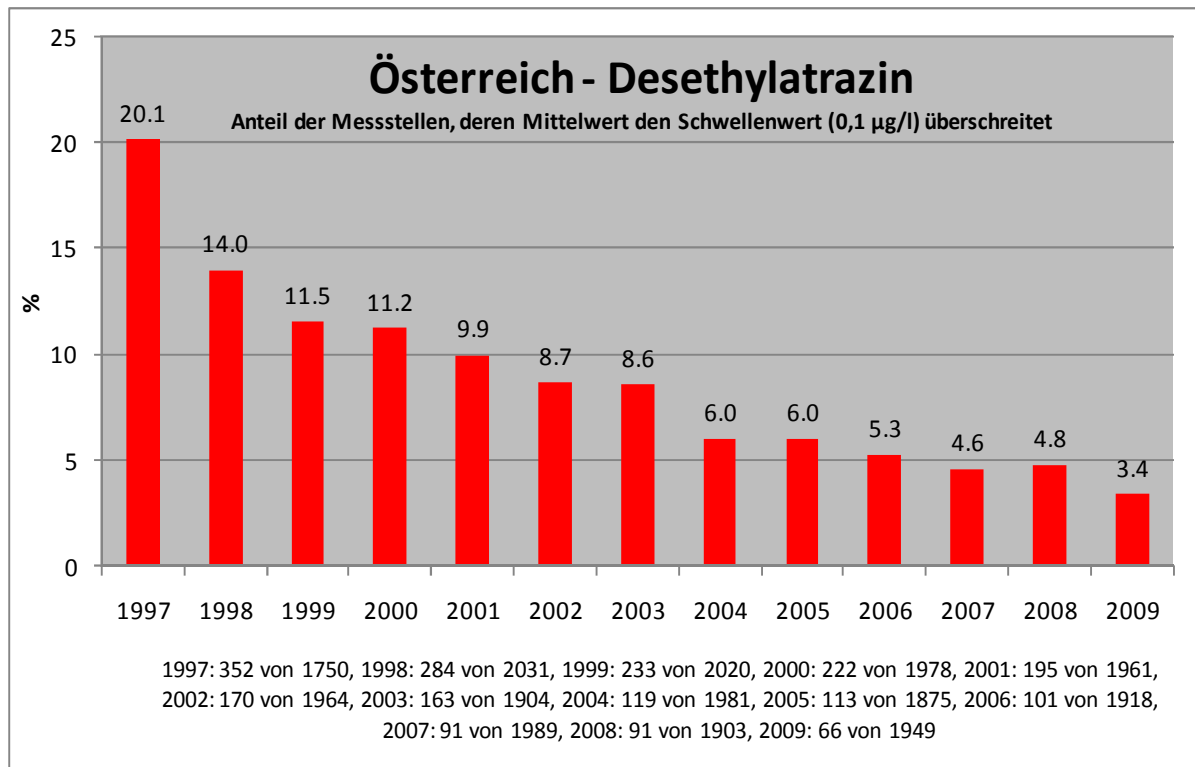


Abbildung 10: Desethylatrazin – Entwicklung der jährlichen Schwellenwertüberschreitungen von Poren-, Karst- und Kluftgrundwassermessstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der verfügbaren Messstellen in oberflächennahen Grundwasserkörpern und -Gruppen (1.1.1997 bis 31.12.2009) [15]

Betrachtet man die Abbildung 9 und Abbildung 10 ist zu erkennen, dass die Anzahl der Messstellen für den Parameter Desethylatrazin deutlich höher sind als für den Wirkstoff Atrazin. [14]

Im Jahr 1992 konnten bei den Untersuchungen der einzelnen Messstellen ein Überschreiten der Atrazinwerte von ca. 27,7 % und der Desethylatrazinwerte von ca. 36,6 % festgestellt werden. Durch dieses fast flächendeckende Auftreten wurde ein Anwendungsverbot eingeführt und die Messstellenmittelwerte sind für Atrazin bis zum Jahr 2009 auf 1,8 % und für Desethylatrazin auf 3,4 % gesunken. [14]

Die folgenden Karten der Porengrundwassermessstellen in Abbildung 11 bis Abbildung 16 zeigen die Atrazin bzw. Desethylatrazin belasteten Gebiete der einzelnen Bundesländer Österreichs. Auffällig sind dabei die belasteten regionalen Ebenen in denen ein verstärkter Maisanbau stattgefunden hat wie z.B. Oberösterreich, Niederösterreich und die südliche Steiermark. Demgegenüber steht der westliche Teil Österreichs, in dem nur eine einzelne Überschreitung im Raum Salzburg aufgezeichnet werden konnte.

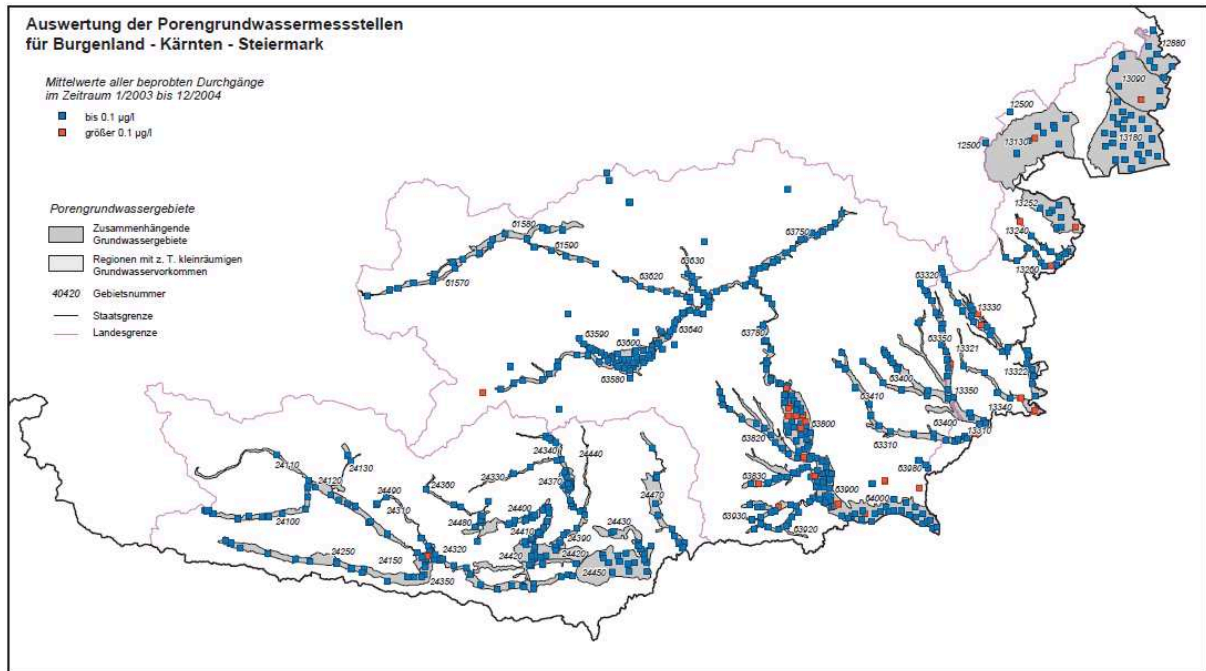


Abbildung 11: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Burgenland, Kärnten und Steiermark [14]

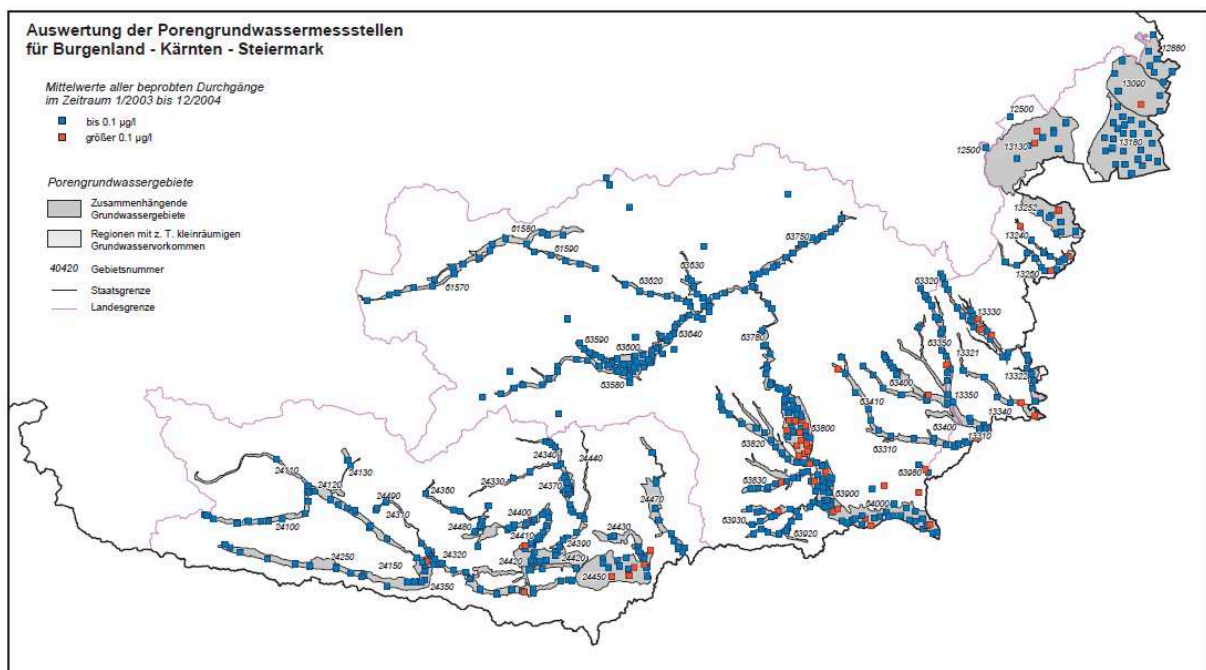


Abbildung 12: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Burgenland, Kärnten und Steiermark [14]

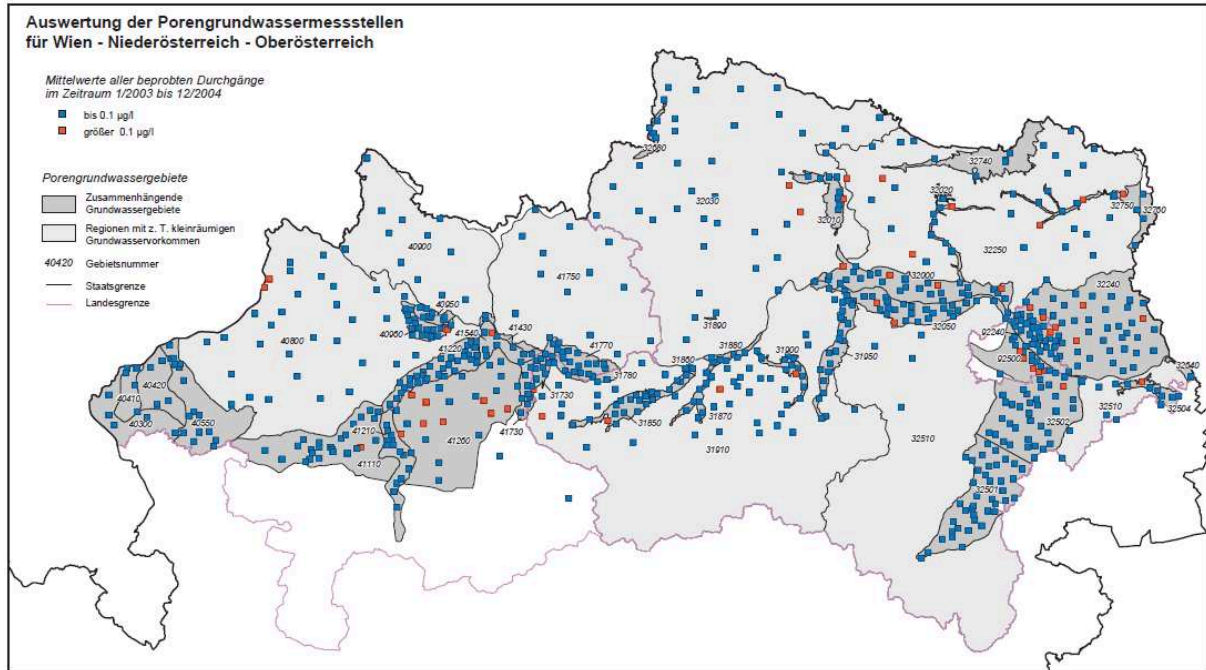


Abbildung 13: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Wien, Niederösterreich und Oberösterreich [14]

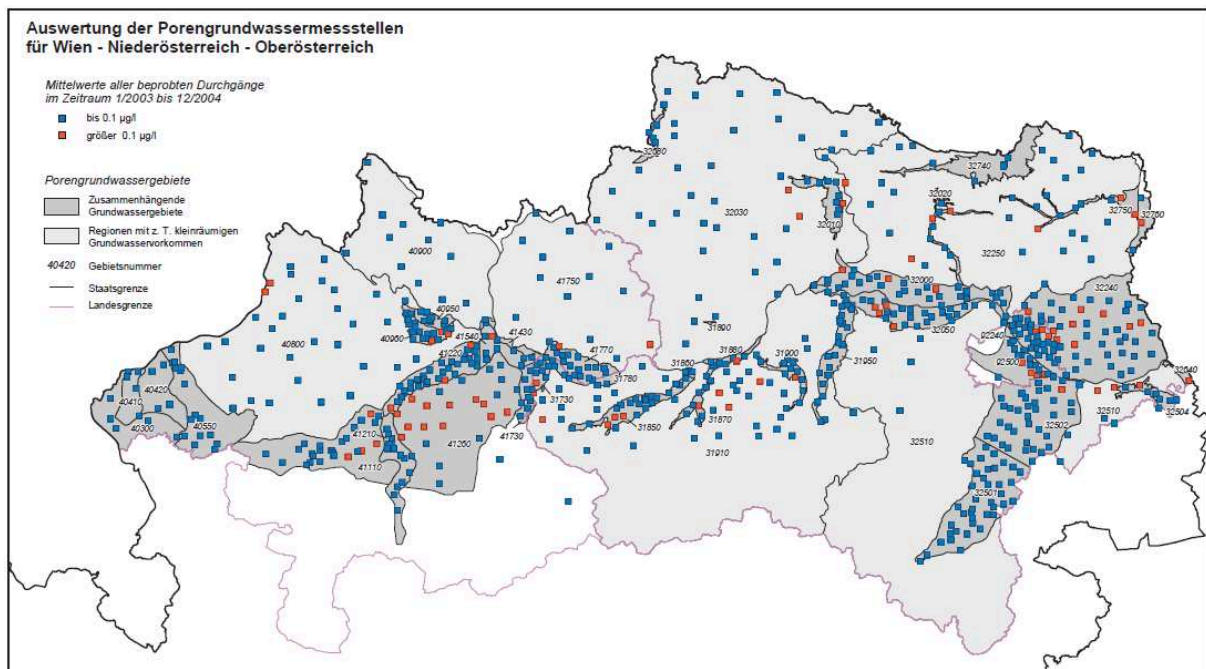


Abbildung 14: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Wien, Niederösterreich und Oberösterreich [14]

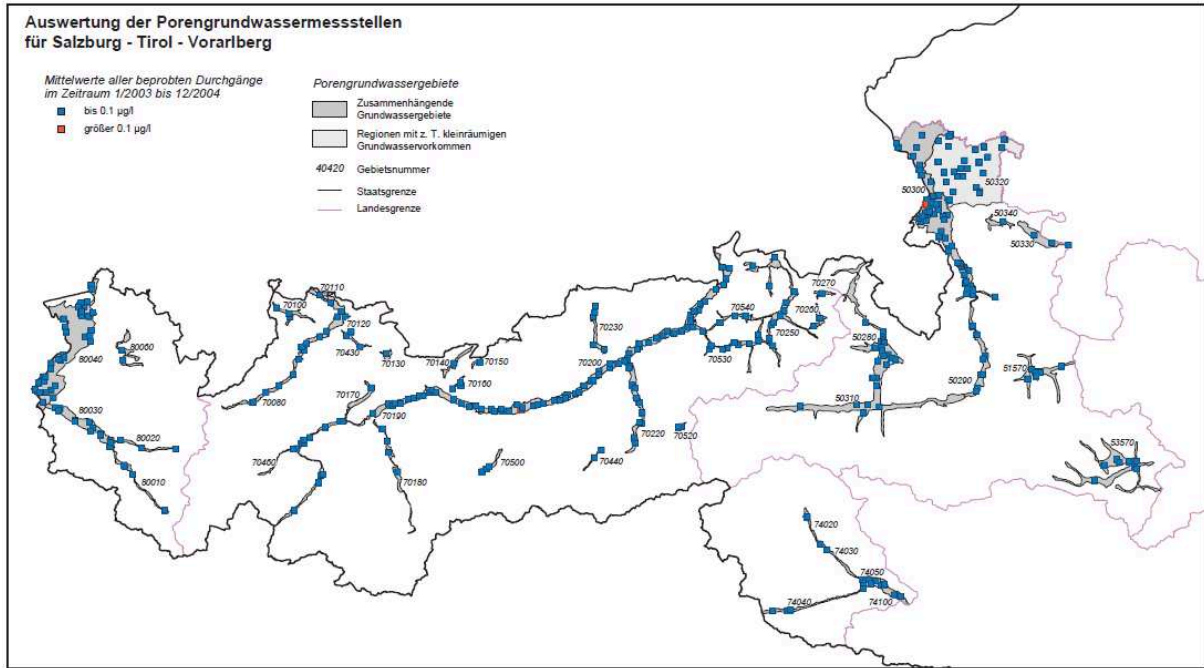


Abbildung 15: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Salzburg, Tirol und Vorarlberg [14]

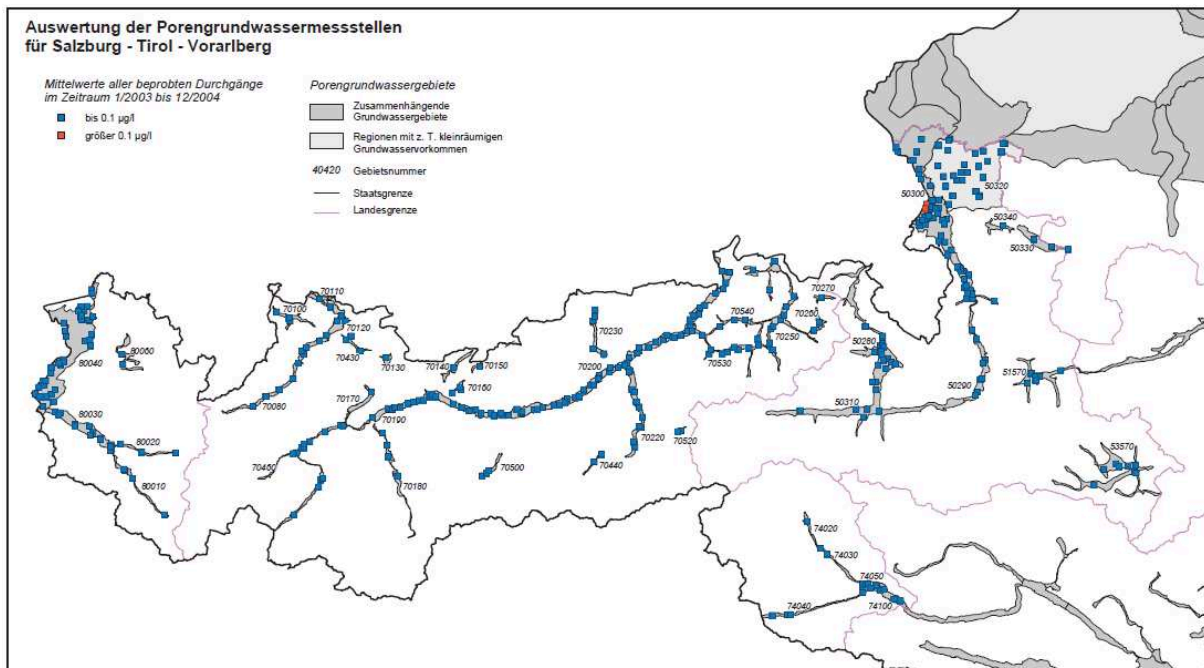


Abbildung 16: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Salzburg, Tirol und Vorarlberg [14]

4 Behandlung von Herbiziden

Bei den Behandlungsanlagen für Herbizide werden die üblichen Trinkwasseraufbereitungsverfahren herangezogen. Hierbei soll ein Verfahrensüberblick gegeben werden und auf die Vor- und Nachteile des jeweiligen Verfahrens eingegangen werden.

4.1 UV-Desinfektion

UV-Desinfektionsanlagen werden eingesetzt um Keimreduzierungen im Trinkwasser zu erzielen. Dabei bewirken die erzeugten UV-Strahlen eine Veränderung des Erbgutes (DNA bzw. RNA) der Mikroorganismen und führen so zum Verlust der Vermehrungsfähigkeit. Die erforderliche UV-Bestrahlungsintensität ist von verschiedenen Faktoren wie z.B. Menge der Mikroorganismen im Wasser, Art der Mikroorganismen (Viren, Pilze, Bakteriensporen, Parasiten) abhängig. Eine vollständig wirksame Desinfektion wird erst bei einer Bestrahlung von 400 J/m^2 erreicht. Die UV-Strahlung weist nur am Ort der Bestrahlung eine desinfizierende Wirkung auf und besitzt keine Depotwirkung. Aus diesem Grund kann bei diesem Verfahren schneller eine Wiederverkeimung auftreten als bei Wässern, die mit chemischen Desinfektionsmittel behandelt wurden. Die Betriebsbedingungen für eine UV-Anlage, wie Messung des Durchflusses und der UV-Bestrahlungsstärke, müssen stets überwacht und strikt eingehalten werden. Für die Messung der Bestrahlungsstärke werden UV-Sensoren eingesetzt, die einen Wellenbereich von 240 bis 290 nm selektiv erfassen. Ein Fließbild einer UV-Desinfektionsanlage ist in Abbildung 17 dargestellt. [16]

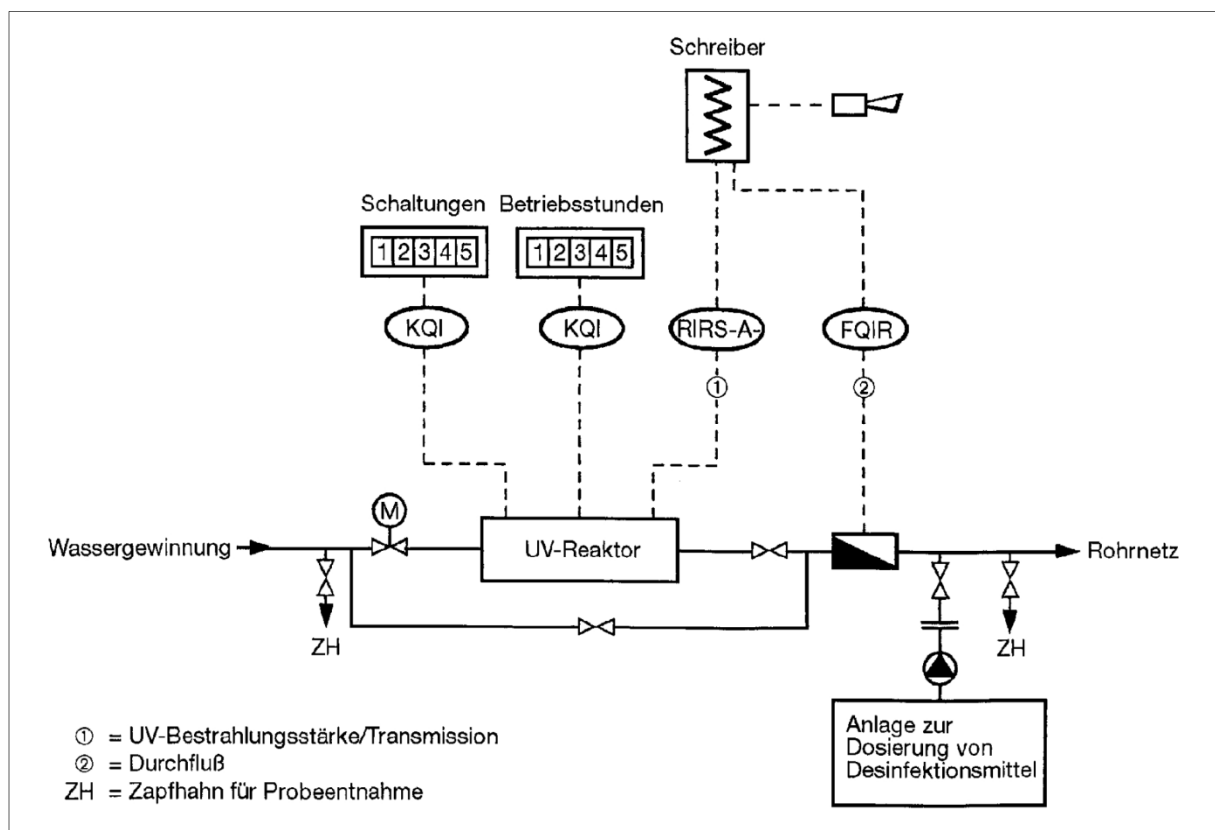


Abbildung 17: Fließbild einer UV-Desinfektionsanlage [16]

Bei dem Verfahren der UV-Desinfektion soll erreicht werden, dass möglichst viel der Strahlung im Wellenbereich von 240 bis 290 nm die Mikroorganismen im Wasser erreicht. Ein trübes Wasser würde die Wasserbeschaffenheit beeinflussen und somit zu einer spektralen Schwächung der UV-Strahlen führen. Dies kann durch partikuläre Substanzen sowie durch gelöste Stoffe verursacht werden. Zusätzliche Ablagerungen von Wasserinhaltsstoffen z.B. Eisen- und Manganverbindungen auf den Schutzrohren der UV-Strahler vermindern ebenfalls die Desinfektionsleistung. Somit sind folgende Anforderungen an eine UV-Desinfektion zu stellen: [16]

- Wasserinhaltsstoffe wie Eisen- und Manganverbindungen, Färbung und Trübung dürfen die Wirksamkeit der Desinfektion nicht beeinträchtigen.
- Die UV-Anlage muss auf den höchsten Wert des zu erwartenden Schwächungskoeffizienten bei 254 nm ausgelegt sein.
- Keine Ablagerungen auf den Strahlenschutzrohren.
- Selektive, kontinuierliche Kontrolle der Bestrahlungsstärke im Wellenbereich (240 – 290 nm) durch Sensoren.

Tabelle 8: Vorteile und Nachteile der UV-Desinfektion [17]

UV-Desinfektion	
Vorteile	Nachteile:
Bekanntes Verfahren aus der Trinkwasseraufbereitung	Wasserbeschaffenheit hat großen Einfluss (geringe Desinfektion bei Trübung)
Kein Einsatz von Chemikalien	Keine Depotwirkung
Kostengünstiges Verfahren	Lebensdauer der UV-Lampen ist gering
Schnelle Reaktion mit den Mikroorganismen	Aufwendige Anlagenüberwachung
Keine Nebenreaktionen	Aufwendige Wartung mit chemischen Desinfektionsmittel
	Durch UV-Bestrahlung kann es zu Mutationen von Mikroorganismen kommen
	Kann organische Verbindungen wie Pestizide nicht abbauen

4.2 Aktivkohlefilter

Bei diesem Verfahren werden unterschiedslos die biologisch resistenten und die mikrobiell abbaubaren gelösten organischen Substanzen aus dem Wasser entfernt und durch Adsorption auf ein Trägermaterial gebunden. Als Trägermaterial dient dabei Kohle, die thermisch behandelt wird um feine Poren auf der Oberfläche freizulegen. Dadurch erhält man eine größere spezifische Oberfläche von ca. 800-1200 m²/g. Auf dieser großen inneren Fläche können sich gelöste organische Stoffe adsorbieren. Dabei lassen sich die Adsorptionsparameter für einzelne Substanzen sehr genau bestimmen und man kann die Eigenschaften der verschiedenen Kohlen untereinander vergleichen. Sind in einem Wasser jedoch mehrere organische Substanzen anzutreffen, findet eine unkontrollierbare Überlagerung von Adsorptionsvorgängen statt. Jede einzelne Substanz weist eine spezifische Affinität zur Aktivkohle auf, was zu bevorzugten Anlagerungen der Einzelsubstanzen und zu gegenseitiger Verdrängung an der Adsorptionsfläche führt. Zusätzlich ist ein mikrobieller Bewuchs an der Aktivkohleoberfläche nicht zu vermeiden. Diese Faktoren führen dazu, dass die mögliche adsorbierbare Substanzmenge nur über summarische Kenngrößen quantitativ ausgedrückt werden kann. Durch den Stoffabbau der Mikroorganismen werden als Sättigungsgrenzen oft Werte ermittelt, die über dem Adsorptionsvermögen der Aktivkohle liegen. Als Sättigungsbeladung der Aktivkohle von Einzelsubstanzen in wässriger Lösung kann man folgende Formel verwenden: [18]

$$\frac{x}{m} = k * c^{(1/n)}$$

x.....adsorbierte Substanzmenge (mg)

m.....Aktivkohlemenge (mg)

c.....Gleichgewichtskonzentration (mg/l)

k, n.....Konstanten

Die oben angegebene Gleichgewichtsbeziehung kann auch für Stoffgemische, wie sie in kommunalen Kläranlagen vorkommen, verwendet werden. In der Abbildung 18 ist die Beziehung des chemischen Sauerstoffbedarf (COD=Chemical Oxygen Demand) gegen die adsorbierte organische Substanz aufgetragen. Durch Auftragen der gemessenen COD Konzentration erhält man eine Gerade, die als Adsorptions-Isotherme nach Freundlich bezeichnet wird. [18]

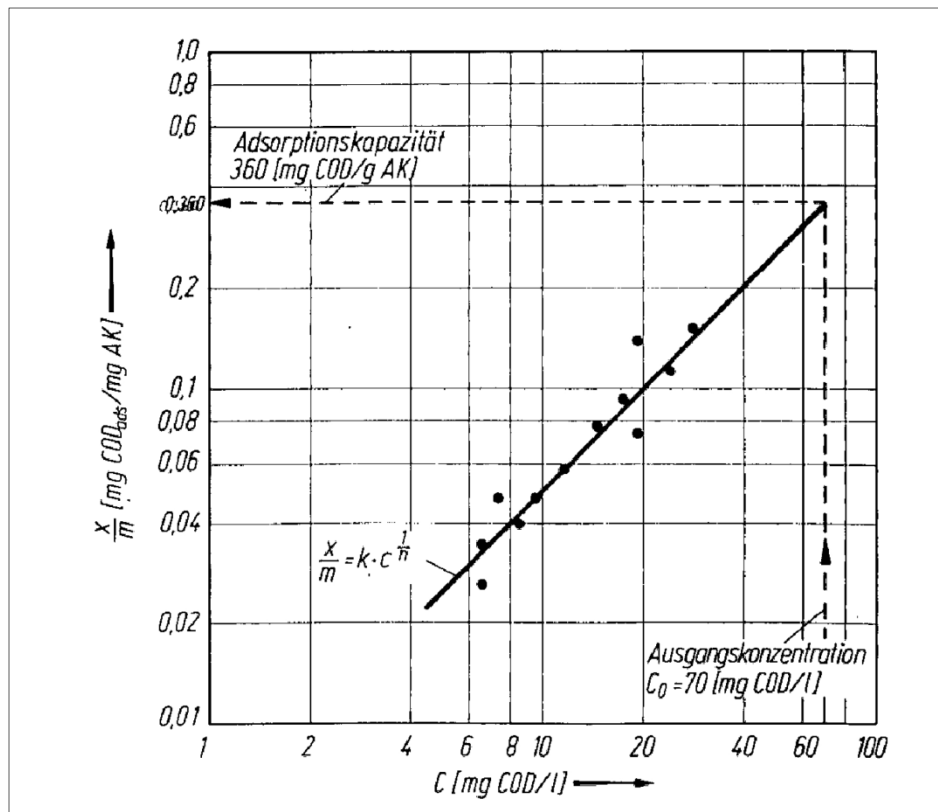


Abbildung 18: Adsorptions-Isotherme nach Freundlich [18]

Die Aktivkohle kann entweder in granulierter Form als zylindrische Körner mit Abmessungen von 1-4 mm oder als Pulver mit einer Korngröße von 0,05-0,07 mm hergestellt werden. Um eine ausreichende Adsorptionswirkung zu erzielen wird eine Kontaktzeit von 20-40 Minuten des zu reinigenden Wassers mit der Aktivkohle empfohlen. Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit des Wassers verwendet man einstufige Anlagen, die je nach Bedarf auch parallel angeordnet sein können. Steigen die Strömungsgeschwindigkeiten und sind die Füllhöhen begrenzt, werden mehrere Anlagenteile in Serie geschaltet. [18]

Der Aufbau von Aktivkohlefilteranlagen kann als offenes Betonbett gestaltet sein. Der einfache Aufbau erlaubt eine Beschickung der Anlage von $5-10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Die Anlage wird in kontinuierlichen Zeitabschnitten rückgespült um unerwünschte Partikel aus der Aktivkohle zu entfernen. Nach dem Erreichen der Adsorptionskapazität wird die Aktivkohle aus der Anlage entfernt. Anlagen, die mehr Adsorptionsvermögen aufweisen sollen, werden als zylindrische Stahlbehälter konstruiert. Das zu reinigende Wasser wird unter Druck, mit Hilfe von Pumpen in die Anlage gefördert und durchströmt den Behälter abwärts. Dabei können Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 60 m/h im Zulauf auftreten. In Abbildung 19 ist das Pomona System dargestellt, bei dem die Kohle in Gleichstromverfahren zugegeben wird. Die Anlage ist zusätzlich mit einem Siebboden ausgestattet, durch den die Anlage als Fließ- oder Wirbelbett betrieben werden kann um ein Verblocken der Aktivkohle durch Partikel zu vermeiden. Dieser Aufbau erlaubt eine Beschickung der Anlage von $30-40 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Aktivkohlefilter erreichen einen Reinigungsgrad bei dem 70-80 % der gelösten organischen Substanz aus dem Wasser entfernt werden können bei einer Sättigungsbeladung von bis zu $0,3-0,9 \text{ kg COD/kg Aktivkohle}$. [18]

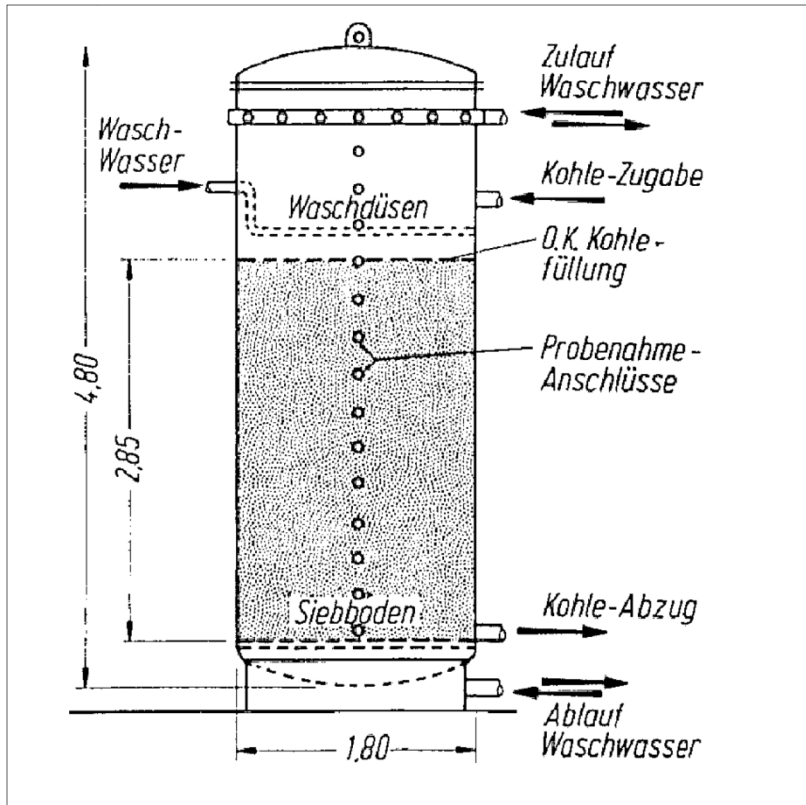


Abbildung 19: Zylinderförmiger Druckbehälter aus Stahl nach Pomona System [18]

Tabelle 9: Vorteile und Nachteile des Aktivkohlefilters

Aktivkohlefilter	
Vorteile	Nachteile:
Keine Chemikalien notwendig	Begrenzte Durchsatzmenge
Keine störende Geruchs- bzw. Geschmacksbeeinträchtigung	Mikrobieller Bewuchs an der Aktivkohleoberfläche
Keine unerwünschten Nebenreaktionen	Austausch und Entsorgung der Aktivkohle
	Geruchsemissionen
	Abrieb der Aktivkohle
	Kostenintensives Verfahren

4.3 Membranverfahren

Bei einer Filtration werden partikuläre Wasserinhaltsstoffe beim Durchtritt von Wasser durch Poren einer Membran zurückgehalten. Das Prinzip der Membranfiltration ist in Abbildung 20 dargestellt. Dabei stellt der Feedstrom das zu behandelnde Wasser, das Filtrat/Permeat das gefilterte Wasser und das Konzentrat/Retentat das aufkonzentrierte, nicht gefilterte Wasser dar. [16]

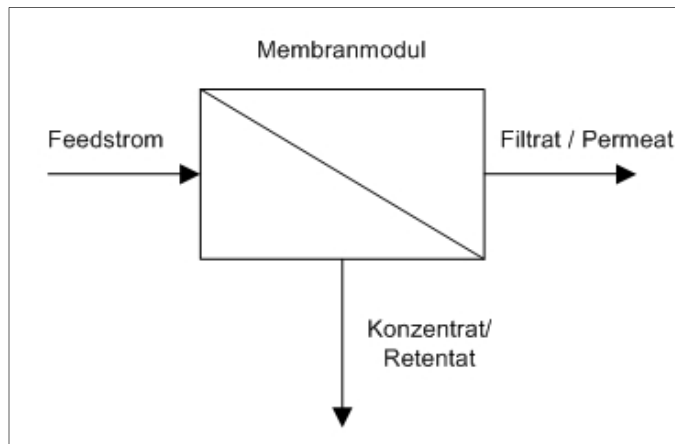


Abbildung 20: Prinzip der Membranfiltration [16]

Für diesen Vorgang ist eine Druckdifferenz zwischen 0,1 und 3 bar erforderlich. Die Abbildung 21 zeigt verschiedenen Filtrationsverfahren und deren Fähigkeit die Partikel aus dem Wasser herauszufiltern. Dabei ist jedes Verfahren abhängig von der Porengröße der eingesetzten Membran und der aufzubringenden Druckdifferenz. So können beispielsweise mit einer Mikrofiltration Partikel größer als 0,1 μm und mit einer Ultrafiltration Partikel größer als 0,01 μm aus dem Wasser entfernt werden. Es ist dabei stets zu beachten, dass bei einem kleineren Porendurchmesser der aufzubringende Druck ansteigt. [16]

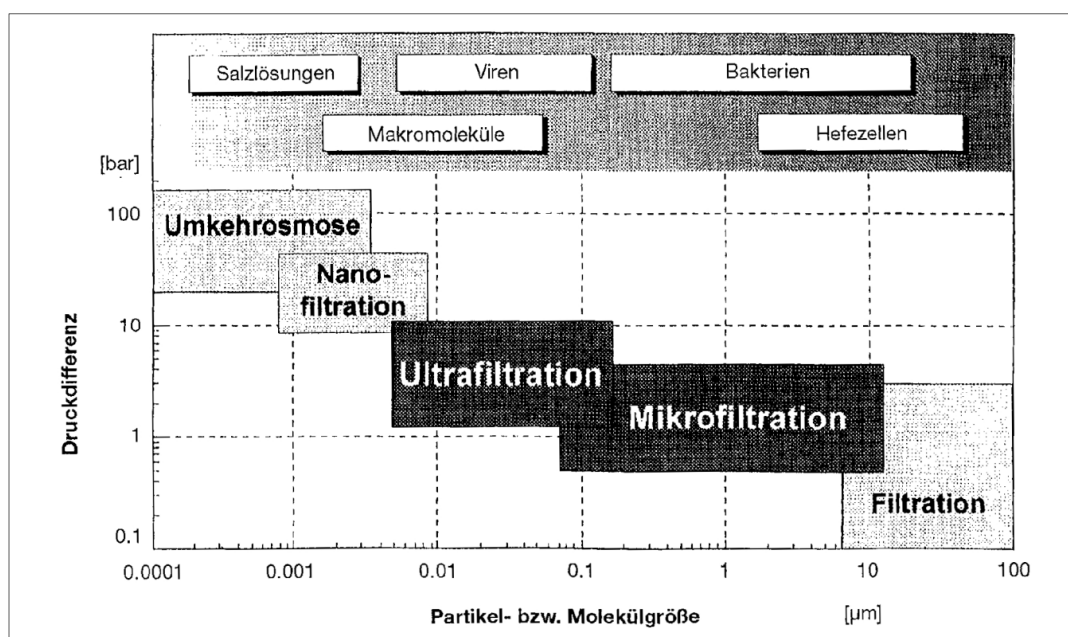


Abbildung 21: Einteilung der Membranverfahren nach Partikel- und Molekülgröße [16]

Da die Membranfilter einen definierten Porendurchmesser aufweisen, ist ein gezielter Einsatz z.B. filtern von Bakterien möglich. Bei anderen Verfahren z.B. einer Schnellfiltration ist ein absoluter Rückhalt von Bakterien auf Grund des körnigen Filtermaterials nicht gegeben. Ein Einsatz der Membranfilter führt zu geringeren Resttrüben und Partikelzahlen als herkömmliche Filtrationsverfahren. [16]

Filtermembrane bestehen aus organischem oder anorganischem Material und weisen eine symmetrische oder asymmetrische Form auf. Bei der Trinkwasseraufbereitung werden entweder Membrane in Hohlfaserform oder Flachmembrane verwendet. Hohlfasern werden zu Membranelementen gebündelt, während flache Membrane als Kissen- oder Spiralwickelmodule eingesetzt werden. In Abbildung 22 wird der Aufbau einer Membran dargestellt, die aus gebündelten Hohlfasern besteht. Der Aufbau von Mikro- bzw. Ultrafiltrationsanlagen ist zurzeit nicht standardisiert. Somit ist das Austauschen der Module von verschiedenen Herstellern nicht ohne weiteres möglich. [16]

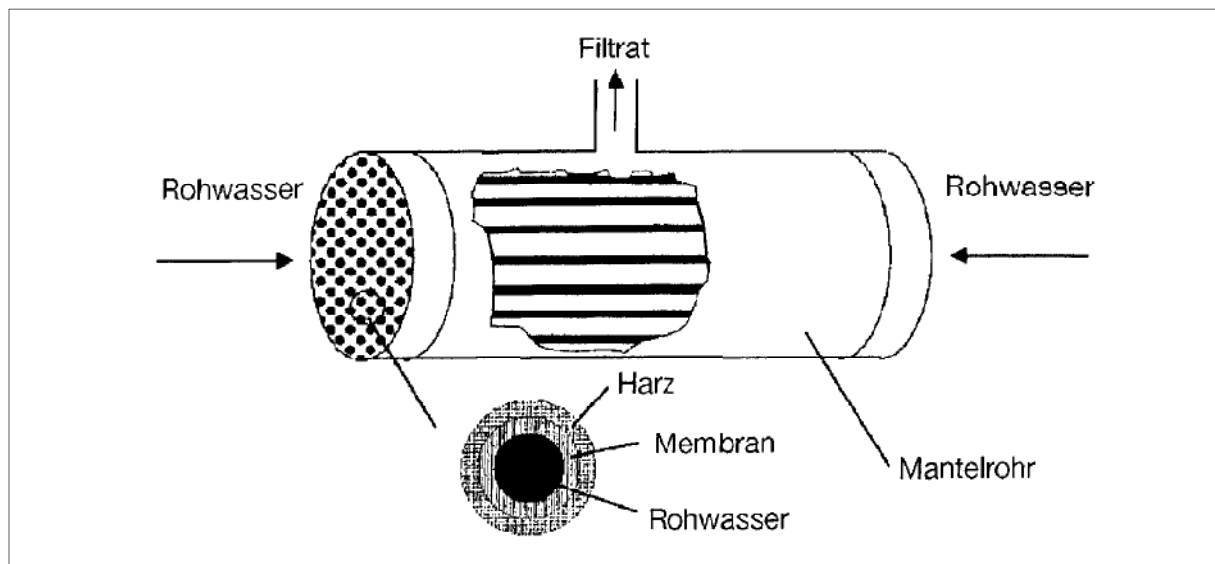


Abbildung 22: Darstellung einer Membran aus gebündelten Hohlfasern [16]

Membranfiltrationsanlagen bestehen in der Regel aus folgenden Anlagenkomponenten: [16]

- Vorfilter zum Schutz der Feed-Pumpe und der Membrane,
- Feed-Pumpe wenn der Druck nicht ausreicht,
- Gerüst für die Module,
- Module,
- Leitungen für Zu- bzw. Abstrom,
- Behälter zum Sammeln des Filtrats,
- Messwerteinrichtungen für Durchfluss, Druck, Temperatur,
- Energieversorgung,
- Steuer- und Regelungseinrichtungen,
- Spülpumpe,
- Vorlagebehälter und Dosiereinrichtung für Desinfektions- und Reinigungschemikalien,
- Vorrichtung zur Prüfung der Membran- bzw. Modulintegrität;

Während des Betriebes legen sich die zurückgehaltenen Partikel im Wasser auf der Membranoberfläche an. Dies führt zu einem erhöhten Widerstand beim Durchtritt des Wassers. Wird ein vom Hersteller festgelegter Grenzwert für den Differenzdruck erreicht, ist eine Spülung der Membrane erforderlich. Um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten sollten schon vor Erreichen des zulässigen Druckes eine präventive Spülung durchgeführt werden. Wird die Membran ohne Chemikaliengabe gespült, erhöht man den Wasserfluss entgegen der Filtrationsrichtung. Dabei werden zur Steigerung der Spülwirkung Luft- bzw. Luftblasen/Wassergemische verwendet. Zur Entfernung eines mikrobiellen Bewuchs auf der Membranoberfläche werden Desinfektionschemikalien eingesetzt, die eine gewisse Zeit einwirken müssen, bevor sie aus der Membran wieder ausgespült werden können. Als Desinfektionschemikalien können bestimmte Säuren und Laugen, Chlorlösungen (Natriumhypochlorid, Chlorwasser, Chlordioxid), Wasserstoffperoxid, Tenside und Enzyme eingesetzt werden.

Tabelle 10: Vorteile und Nachteile des Membranverfahrens [17]

Membranverfahren	
Vorteile	Nachteile:
Keine unerwünschten Nebenreaktionen	Vorbehandlung durch Vorfilter notwendig
pH-Wert bleibt konstant	Kein Desinfektionsverfahren gem. ÖNORM EN 12255-14
Keimfreies Verfahren	Ablagerungen auf den Membranen
Keine Chemikalien notwendig	Reinigen der Membrane notwendig
Keine störende Geruchs- bzw. Geschmacksbeeinträchtigung	Chemikalieneinsatz beim Spülen notwendig um Biofouling entgegenzuwirken
	Hoher Energiebedarf
	Kostenintensiv

4.4 Ozonverfahren

Unter dem Begriff Ozonung versteht man die Behandlung eines Mediums mit Ozon. Dabei wird gasförmiges Ozon oder ein mit Ozon angereicherter Teilstrom in das zu behandelnde Medium eingeleitet. Ozon ist das stärkste Oxidations- und Desinfektionsmittel, das in der Wasser- und Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird. Neben dem oxidativen Abbau organischer Bestandteile weist das Ozon bakterizide, viruzide und sporozide Eigenschaften auf. Die Menge an Ozon, die zur Trinkwasseraufbereitung zugegeben werden muss, ist vom Aufbereitungsziel und der Wasserbeschaffenheit abhängig und kann von 0,7 bis 5 mg/l variieren. Die Wirkung auf das Wasser hängt von der zugegebenen Ozonmenge sowie von der Aufgabestelle während des Aufbereitungsprozesses ab. [16]

Für eine Vorozonung bzw. Voroxidation ist eine geringe Ozondosierung mit einer kurzen Reaktionszeit von ca. 1 bis 2 Minuten notwendig. Nach der Reaktionszeit sollten keine bzw. nur mehr geringe Konzentrationen an Ozon messbar sein, da das Ozon im Wasser nur schwer löslich ist und relativ schnell zerfällt. Die Ziele für eine Vorozonung sind: [16]

- Geschmacks-, Farb- und Geruchsentfernung aus dem zu behandelnden Wasser,
- Vordesinfektion durch abtöten von einem Teil der Bakterien, Sporen, Viren und Parasiten,
- Entfernen von THM-Vorläufersubstanzen,
- Verbessern der Mikro-Flockung;

Wird die Ozonung nach einer Filtration und später im Aufbereitungsprozess des Wassers eingesetzt, werden längere Reaktionszeiten und höhere Konzentrationen an Ozon notwendig. Da die Reaktionen mit den unerwünschten Fremdstoffen langsam ablaufen sollten, beträgt die durchschnittliche Reaktionszeit ca. 4 Minuten. Damit eine vollständige Desinfektion des Wassers sichergestellt werden kann, wird der ct-Wert angewandt. Dabei bezeichnet der Buchstabe c den Ozonrestgehalt im Wasser in mg/l und t die Verweildauer des Wassers im Reaktionsbehälter. Von einer sicheren Desinfektion spricht man bei einem ct-Wert von 1,6 Minuten * mg/l. Dieser Wert errechnet sich durch eine Reaktionszeit von 4 Minuten und einem Ozonrestgehalt von 0,4 mg/l. Durch die längere Reaktionszeit und die höheren Konzentrationen, muss das restliche Ozon aus dem Wasser über Aktivkohlefilter entfernt werden. Dabei werden alle adsorbierbaren Substanzen aus dem Wasser entfernt. Durch eine zweite, nach der Filtration geschaltete Ozonung werden folgende Ziele erreicht: [16]

- Vollständige Desinfektion des Wassers.
- Oxidation der organischen Verbindungen z.B. Phenole, Tenside, Pestizide.
- Biologisch nicht abbaubare organische Stoffe werden umgewandelt zu biologisch abbaubaren Stoffen.
- Eine Reduktion der Desinfektionsmittel für die Rohrnetz-Desinfektion z.B. Chlor, Chlordioxid.

Das Prinzip einer Anlage zur Ozonerzeugung beruht auf einer „stillen elektrischen Entladung“ mit Sauerstoff. Der Aufbau dieser Entladungsvorrichtungen kann röhren- oder plattenförmig gestaltet sein, wie in Abbildung 23 veranschaulicht. Dabei sind zwei

Metallelektroden (aus korrosionsfestem Metall) durch ein Dielektrikum (ein spezielles Glas) und einen Luftspalt voneinander getrennt. Diesen Elektroden wird ein hochfrequenter Wechselstrom zugeführt. Das Dielektrikum dient dabei als Vorschaltwiderstand und verhindert den zum Kurzschluss führenden Stromübergang zwischen den Elektroden. Ist im Luftspalt ein sauerstoffhaltiges Gas vorhanden, findet eine elektrische Entladung statt, welche zur Ozonbildung führt. Die Bildung und der Zerfall von Ozon finden zur gleichen Zeit statt, allerdings handelt es sich bei dieser Gleichgewichtsreaktion um einen endothermen Vorgang. Aus diesem Grund muss eine große Menge an Energie zugeführt werden, wovon aber nur ein geringer Teil, ca. 10 % zur Ozonbildung genutzt werden kann. Der restliche Anteil ca. 90 % der Energie wird als Wärmeenergie abgegeben und muss gekühlt werden. Um den Zerfall des Ozons möglichst gering zu halten, werden die Rohre bzw. Platten mit Wasser gekühlt. Die Bildung des Ozons findet nach folgender Gleichung statt: [16]

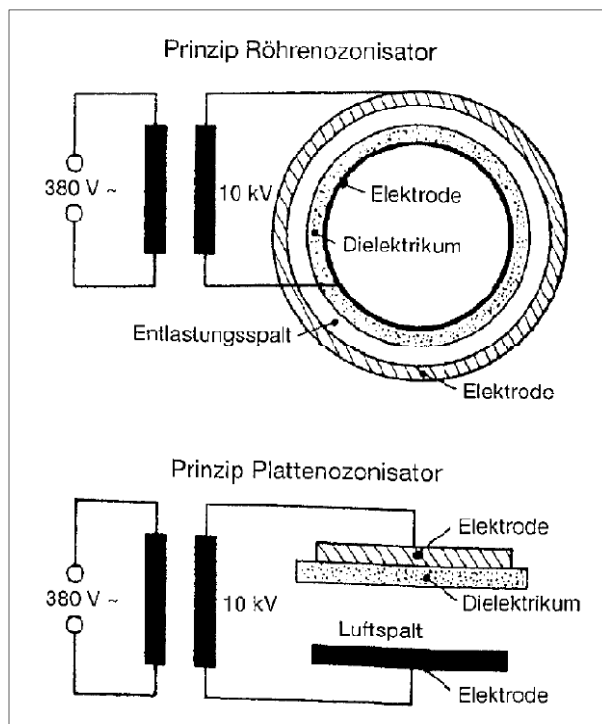
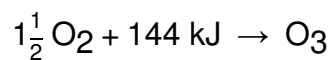


Abbildung 23: Ozonbildung im elektrischen Wechselfeld durch Röhren- und Plattenbau [16]

Eine Ozonanlage benötigt eine Luftaufbereitung, die einen Luftfilter enthält, um die Staubpartikel aus der Luft herauszufiltern, eine Lufttrocknung, einen Ozonerzeuger, und Hochspannungs- und Regeltransformatoren. Ein Fließbild einer Ozonerzeugungsanlage mit Luft und alternativ mit Sauerstoff ist in Abbildung 24 dargestellt. [16]

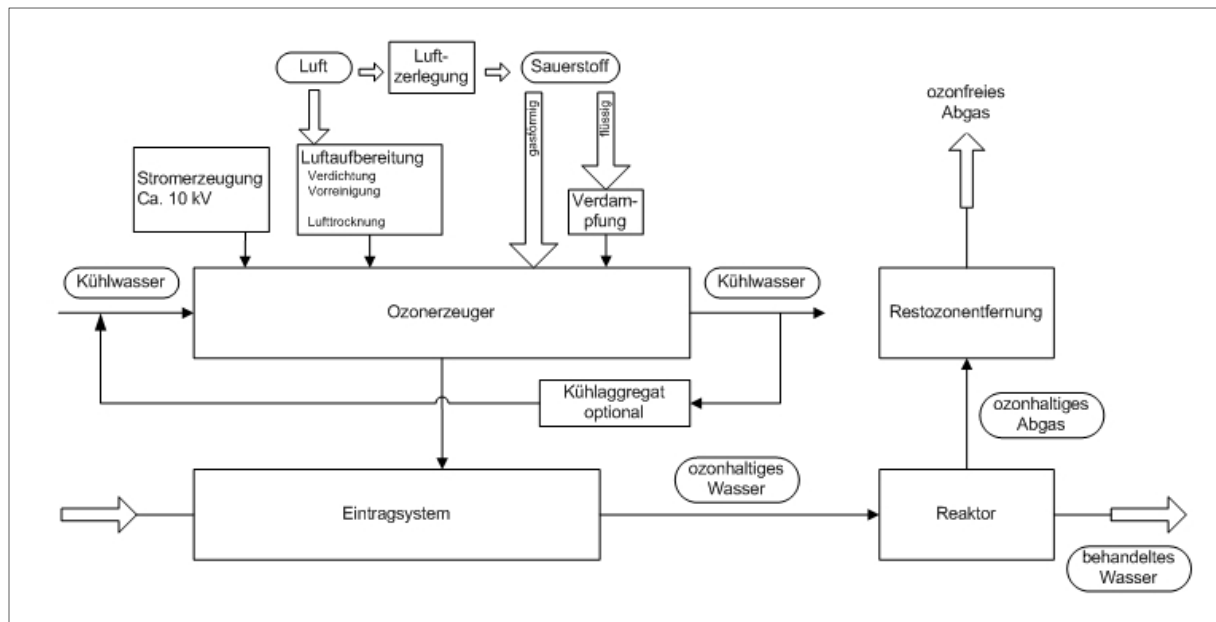


Abbildung 24: Fließbild einer Ozonerzeugung mit Luft oder Sauerstoff [16]

Tabelle 11: Vorteile und Nachteile des Ozonverfahrens [17]

Ozonverfahren	
Vorteile	Nachteile:
Bekanntes Verfahren aus der Trinkwasseraufbereitung	Sehr hoher Verfahrens- und Energieaufwand
Vollständige Desinfektion durch abtöten von Bakterien und Viren	Instabilität des Ozon bedingt eine Produktion vorort
Schnelle Desinfektion	Keine Depotwirkung
Oxidation von organischen Verbindungen wie z.B. Phenole, Tenside, Pestizide	Zusätzliche Sicherheitssysteme wie Ozonüberwachung, bzw. Ozonvernichter sind notwendig
Starkes Oxidationsmittel	Hohe Materialanforderungen durch Korrosion
	Ozonbedarf muss durch Vorversuche ermittelt werden
	Installation einer Wasserkühlung um Wärme aus dem Ozonerzeuger abzuführen
	Kostenintensiv

4.5 Anodische Oxidation

Die Aufbereitung von Trink-, Prozess-, und Abwasser durch das Prinzip der Anodischen Oxidation ist eine relativ neue Technologie. Das Verfahren beruht auf einem elektrochemischen Oxidationsverfahren, bei dem das zu reinigende Wasser als Elektrolyt eingesetzt wird. Die eingesetzten Diamantelektroden bestehen aus beschichteten Kunststoffen, die als Trägermaterial der bordotierten Diamanten dienen. Die Dotierung mit Bor ist dabei ein notwendiger Schritt um den Diamanten eine elektrische Leitfähigkeit zu geben. Die beschichteten Kunststoffe bilden somit eine aktive leitende Oberfläche aus. Durch das Anlegen einer Gleichspannung werden aus dem Elektrolyten verschiedenste Oxidationsmittel wie Ozon (O_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Hydroxyl-Radikale ($OH\cdot$), Chlor ($Cl\cdot$) etc. gebildet. Diese Oxidationsmittel greifen die organischen Verbindungen im Wasser an und bauen sie im Idealfall zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) ab. Durch die desinfizierende Wirkung kann zusätzlich eine Bildung von Mikroorganismen vermieden werden. Die Anzahl der eingesetzten Diamantelektroden im Reaktor ist dabei von Prozessparametern wie z.B. Grad der Verunreinigung, Leitfähigkeit des Wassers, etc. abhängig. Abbildung 25 zeigt Aufbau und Funktionsweise eines Reaktors mit zwei Diamantelektroden, die durch Kontaktierungselektroden mit Gleichstrom versorgt werden. [19]

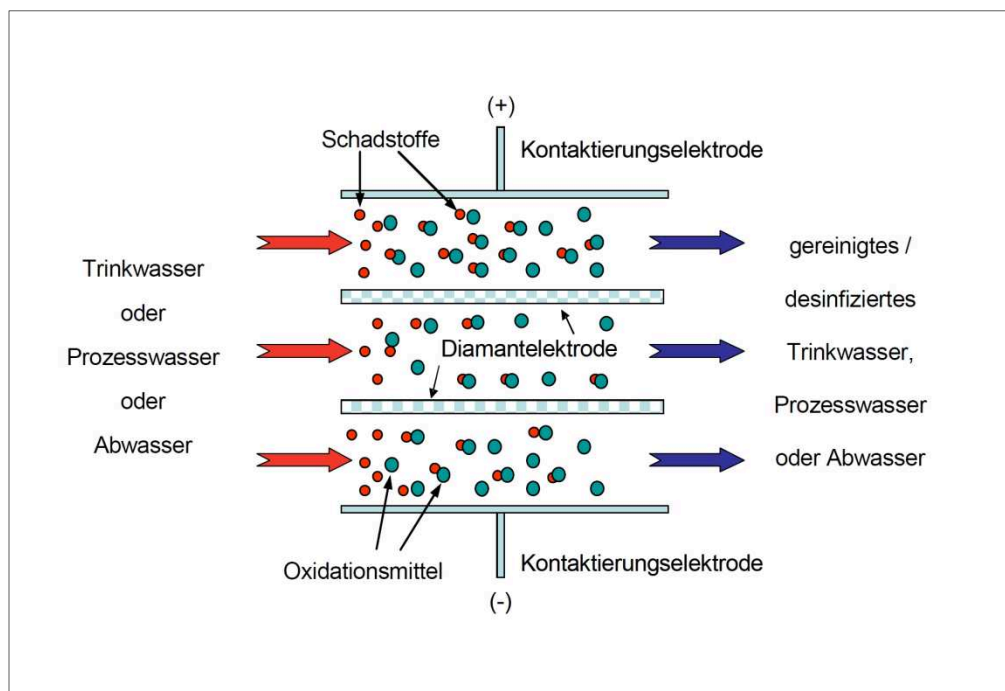


Abbildung 25: Aufbau und Funktionsweise des Reaktors der Anodischen Oxidation [19]

Dieses Verfahren wird zur Zeit beim Abbau von organischen Substanzen wie z.B. Lösungsmittelreste, Arzneimittelrückstände, Industriechemikalien und Waschmittel eingesetzt und erforscht. Durch die Bildung der Oxidationsmittel aus dem zu behandelnden Wasser, ist eine Zugabe von Chemikalien nicht erforderlich. [19]

Tabelle 12: Vorteile und Nachteile der Anodischen Oxidation [17]

Anodische Oxidation	
Vorteile	Nachteile:
Bildung von starken Oxidationsmittel z.B. OH-Radikale	AOX-Bildung bei hoher Stromdichte
Keine Zugabe von Chemikalien erforderlich	Bildung der Oxidationsmittel ist abhängig von Eigenschaften Mediums
pH-Wert bleibt konstant	Erhöhter Chlorgeruch bei hoher Stromdichte
Keine Bildung von Mikroorganismen	
Einfacher Aufbau der Anlage	
Kostengünstiges Verfahren	
Einsatzgebiet ist vielseitig	

4.6 Zusammenfassung und Auswahl des Verfahrens

Die bisher beschriebenen Verfahren werden zur Aufbereitung eingesetzt, um die Trinkwasserversorgung zu gewährleisten. Sämtliche Verfahren sollen deswegen gegenübergestellt werden um aufzuzeigen, ob und wie sie für den Abbau von Herbizidkontaminationen im Quell- und Brunnenwasser geeignet sind. Dabei werden die Punkte Umweltverträglichkeit, Nebenprodukte, Depotwirkung, Wartung, Flexibilität und Kosten betrachtet und bewertet. Die Bewertung in Tabelle 13 wird dabei rein subjektiv auf Grund der vorliegenden Daten vom Autor durchgeführt.

Tabelle 13: Bewertung der Verfahren

Technologie	Umweltverträglichkeit	Nebenprodukte	Depotwirkung	Wartung	Flexibilität	Kosten
UV-Desinfektion	+/-	+	-	-	-	-
Aktivkohlefilter	+	+	-	-	-	-
Membranverfahren	+	+	-	+/-	-	-
Ozonverfahren	+/-	+/-	-	+/-	-	-
Anodische Oxidation	+/-	+/-	+	+	+	+

Das Behandlungsverfahren sollte eine Technologie bereitstellen, um die Trinkwasserversorgung der herbizidbelasteten Gemeinde zu sichern. Der Behandlungsreaktor sollte dabei möglichst mobil zum jeweiligen Einsatzort gebracht und vor Ort montiert werden können. Je nach Belastung und benötigter Kapazität sollte der Aufbau der Behandlungsanlage stets adaptierbar sein.

Betrachtet man die zu Verfügung stehenden Technologien, wird ersichtlich, dass die UV-Desinfektion als Behandlungsverfahren ausscheidet. Mit Hilfe der UV-Bestrahlung können Mikroorganismen abgetötet werden, jedoch lassen sich mit diesem Verfahren keine Herbizidverbindungen im Wasser abbauen. Die restlichen Verfahren wären geeignet um die vorliegenden Kontaminationen im Wasser abzubauen, jedoch sind hier die Punkte Flexibilität

und Kosten genauer zu betrachten. Dabei stellt sich das Verfahren der Anodischen Oxidation als kostengünstigstes und flexibelstes Verfahren heraus. Betrachtet man den Punkt Depotwirkung, so ist auch hier das Verfahren der Anodischen Oxidation hervorzuheben, da bei der Behandlung Oxidationsmittel produziert werden, die im behandelten Medium verbleiben.

Die Anodische Oxidation hat somit die besten Voraussetzungen um die Herbizidkontaminationen im Quell- und Brunnenwasser abzubauen. Die Technologie wird dabei von der Firma pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH, bereitgestellt. Aus diesem Grund erfolgt eine detaillierte Verfahrensbeschreibung der Anodischen Oxidation im nächsten Kapitel.

5 Verfahren der Anodischen Oxidation

Die Anodische Oxidation wird in den Bereich der elektrochemischen Oxidationsverfahren eingeordnet, bei der biologisch schwer abbaubare Substanzen durch gebildete Oxidationsmittel abgebaut werden können. Das Verfahren wird im Bereich der Wasserdesinfektion sowie als nachgeschaltetes Verfahren bei gängigen Abwasserbehandlungsanlagen eingesetzt. Dabei nutzt man das Oxidationspotential der Oxidationsmittel für den Abbauprozess aus. Für den Prozess gilt, dass ein höheres Oxidationspotential den Oxidationsprozess beschleunigt und somit zur Effizienz beiträgt. Wird Wasser als Elektrolyt verwendet, ist das stärkste produzierte Oxidationsmittel das Hydroxidradikal mit einem elektrochemischen Potential von 2,8 V. Dieser Wert bezieht sich auf die Standardwasserstoffelektrode und stellt ein sehr starkes Oxidationsmittel dar. Aus diesem Grund wird bei der Anodischen Oxidation vorrangig versucht Hydroxidradikale als Oxidationsmittel zu produzieren. Sämtliche Behandlungsverfahren die bei der Produktion Hydroxidradikale herstellen, werden dem Advanced Oxidation Process (AOP) zugeordnet. [20]

Die gebildeten Oxidationsmittel spalten die organischen Verbindungen im Abwasser in anorganische Verbindungen auf. Im Idealfall erreicht man einen vollständigen Umsatz, bei dem die Ausgangssubstanz in H_2O und CO_2 zerlegt wird. Zusätzlich wirken die gebildeten Oxidationsmittel desinfizierend auf das Abwasser. Je höher das elektrochemische Potential des gebildeten Oxidationsmittels ist, desto effektiver kann der Abbau der organischen Verunreinigungen im Abwasser erfolgen. Die Tabelle 14 zeigt einige Oxidationsmittel und ihr elektrochemisches Potential. [20]

Tabelle 14: Oxidationsmittel und ihr elektrochemisches Potential [21]

Oxidationsmittel	Chemische Formel	Elektrochemisches Potential [V]	Potential relativ zu Chlor
Fluor	F_2	3,06	2,25
Hydroxylradikal	OH^*	2,80	2,05
Sauerstoffatom	O^*	2,42	1,78
Ozon	O_3	2,08	1,52
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	1,78	1,30
Hypochlorsäure	$HClO$	1,49	1,10
Chlor	Cl_2	1,36	1,00
Chlordioxid	ClO_2	1,27	0,93
Sauerstoff	O_2	1,23	0,90

Bei der Produktion der Oxidationsmittel stellen Elektroden in einem Durchflussreaktor das Kernstück der Technologie dar. Als Elektronenmaterial werden bevorzugt bordotierte Diamanten verwendet, da sie gegenüber Graphit und Stahl eine bessere mechanische sowie chemische Beständigkeit aufweisen. Außerdem produzieren diese Elektroden im Betrieb durch die hohe Überspannung mehr Oxidationsmittel, die ein hohes elektrochemisches Potential aufweisen wie z.B. Hydroxidradikale. Elektroden aus Graphit, Stahl, PbO_2 , SnO_2

oder Pt hingegen besitzen nicht das notwendige Potential um Oxidationsmittel in diesem Ausmaß zu bilden. Die Abbildung 26 zeigt die verschiedenen Einsatzmaterialien für Elektroden und deren Potential, dass auf Grund der angelegten Spannung erreicht werden kann. Vergleicht man die aufgelisteten Einsatzmaterialien, ist ersichtlich, dass das notwendige Potential zur Bildung von OH-Radikalen (2,8 V) nur mit Diamantelektroden erreicht werden kann. [20]

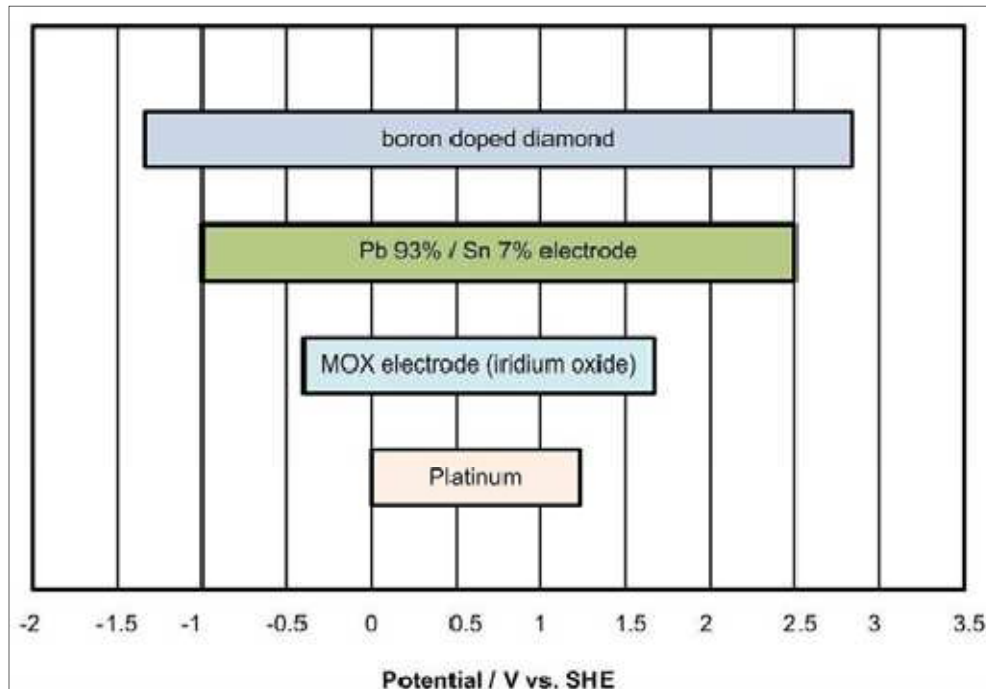


Abbildung 26: Einsatzmaterialien für Elektroden und deren Potential [21]

Wie schon erwähnt, zeichnen sich die Diamantelektroden durch ihre mechanische und chemische Beständigkeit aus. Ein reiner, undotierter Diamant wirkt als Isolator und muss durch eine Dotierung mit dem Element Bor bzw. Phosphor leitfähig gemacht werden. Der reine Diamant wird durch das CVD (Chemical Vapour Deposition) Verfahren bzw. über das HTHP (High Temperature High Pressure) Verfahren zu einem n- bzw. p-Halbleiter dotiert. [22]

Beim CVD Verfahren erfolgt die Dotierung in einer aktivierten Gasphase, die aus Wasserstoff, Methan für die Diamantbildung und einer gasförmigen Borverbindung besteht. Die Aktivierung dieser Gasphase erfolgt dabei durch heiße Drähte (Hot Filament, HF). Die Elektrodengrundkörper werden nach entsprechender Vorbehandlung und geeigneter Temperatur von 600-900 °C mit der Gasphase zusammengeführt. Auf der Elektronenoberfläche bildet sich bei der Aktivierung eine zusammenhängende, polykristalline Diamantschicht aus, in die das Element Bor eingebaut wird. Die Menge des eingebauten Bors legt dabei die Leitfähigkeit der HFCVD-Diamantschicht auf den Elektroden fest. [23]

Beim HTHP Verfahren werden Industriediamanten mit Bor dotiert. Dabei dient Graphit als Grundstoff, der bei einem hohen Druck (ca. 60.000 bar) und einer hohen Temperatur (ca. 1500 °C) zu einzelnen Diamanten in der Größe von 100-250 µm umgewandelt wird. [22] In Abbildung 27 ist unter Punkt A) die Auftragung von bordotierten Diamanten mit Hilfe von mechanischer Krafteinwirkung auf ein Trägermaterial aus Titan ersichtlich. Schichtdicken von bis zu 250 µm können mit diesem Verfahren erreicht werden. Unter Punkt B) ist ersichtlich, dass sich während des Betriebs an den freiliegenden Elektrodenflächen des Trägermaterials eine Oxidschicht anlagert.

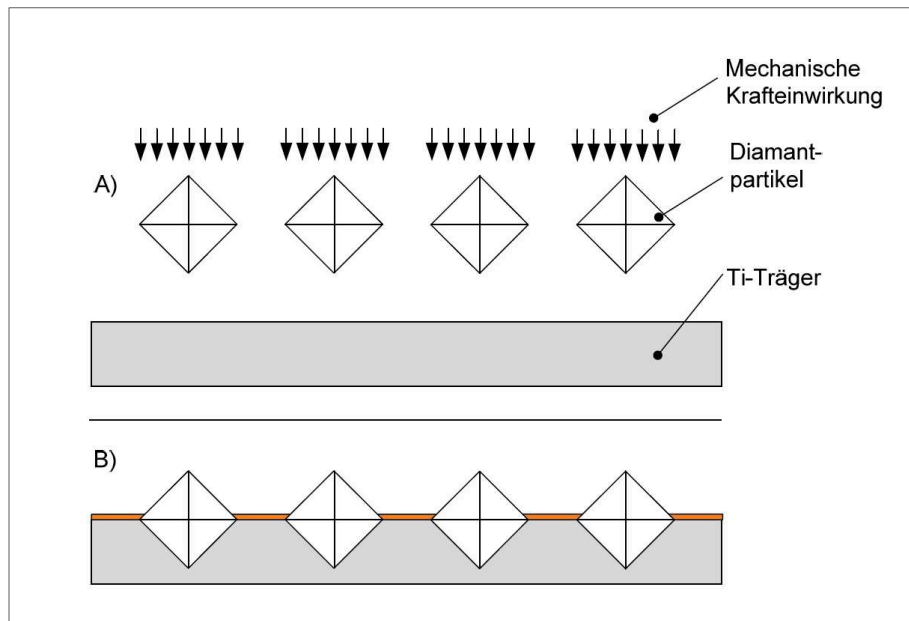


Abbildung 27: Diamantelektrodenherstellung auf einem Titanträger [20]

Diese Oxidschicht führt zu einem Passivierungseffekt, der in Abbildung 28 gezeigt und näher erklärt wird. Punkt A) zeigt eine gebildete Oxidschicht auf dem freiliegenden Trägermaterial. Die aktive Kontaktierung der Diamantpartikel ist davon nicht betroffen. Unter Punkt B) ist ersichtlich, dass das Trägermaterial der Elektroden und die bordotierten Diamanten unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen. Durch die im Betrieb entstehende Wärme werden die Elektroden erhitzt und führen zur Aufweitung der Verbindung zwischen dem Trägermaterial und den Diamantpartikeln. Punkt C) zeigt die Aufweitung der Verbindung die dazu führt, dass sich die Oxidschicht zwischen den Diamanten und der Kontaktfläche des Titanträgers ausweitet. Die Produktion der Oxidationsmittel wird durch diesen Passivierungseffekt stetig nachlassen und die erhöhte Spannung im galvanostatischen Betrieb führt zu einem Temperaturanstieg. Die Verringerung der Kontaktfläche kann bis zum Herauslösen des Diamanten aus der Trägersubstanz führen. Zusammenfassend stellen die Passivierung und der daraus folgende Temperaturanstieg sowie die Abplatzungserscheinungen auf der Kontaktfläche zu den Hauptproblemen bei Elektroden die Titan als Trägersubstanz verwenden. [20]

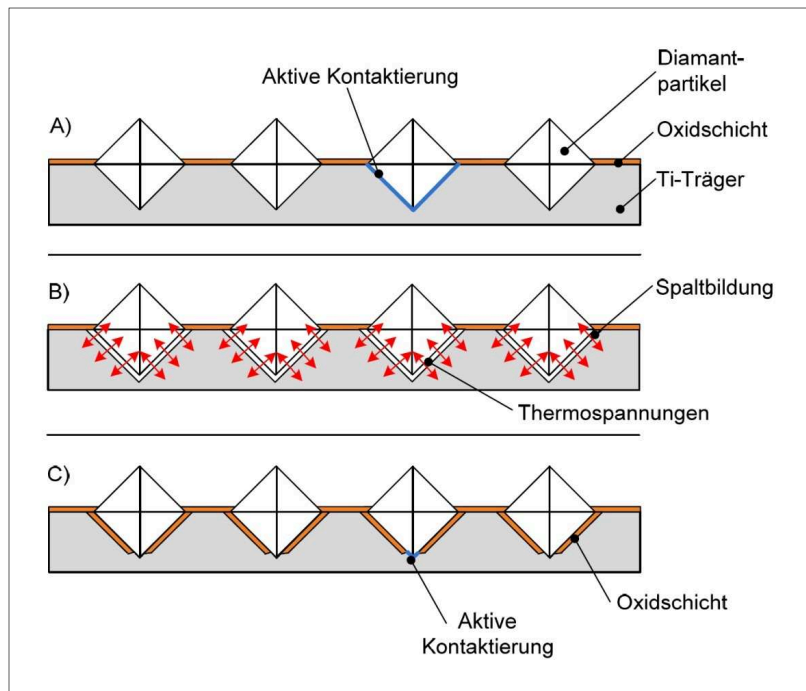


Abbildung 28: Passivierungseffekt bei eingesetztem Titanträger [20]

Die Probleme der Passivierung führten 2006 zu einem neuen Elektrodentyp. Als Trägermaterial wird ein folienartiger elektrisch nicht leitfähiger fluorierter Kunststoff eingesetzt. In Abbildung 29 ist die Herstellung von Diamantelektroden auf einem Kunststoffträger veranschaulicht. Die bordotierten Industriediamanten werden mit Hilfe mechanischer Krafteinwirkung auf die chemikalienbeständige Kunststoffolie gepresst und ragen nach der Fixierung auf beiden Seiten des Trägers heraus. Die elektrische Ansteuerung der Elektroden erfolgt dabei über eine Kontaktierungselektrode. [20]

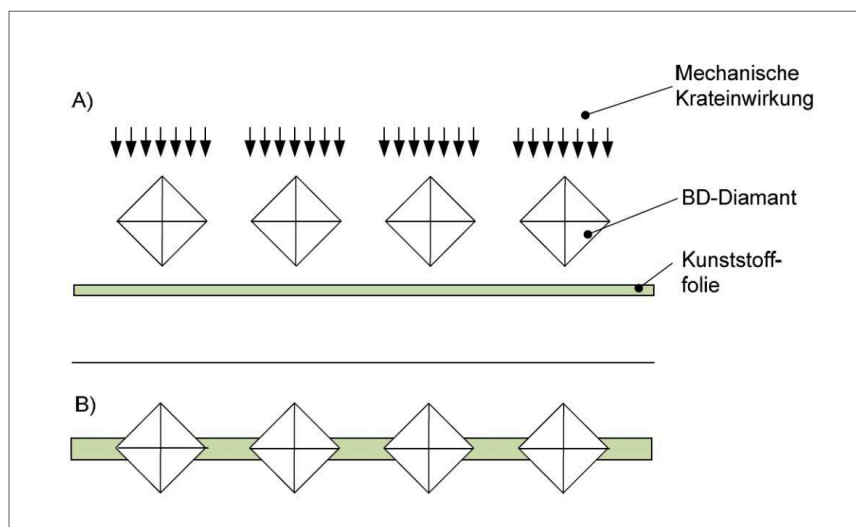
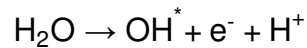


Abbildung 29: Diamantelektrodenherstellung auf einem Kunststoffträger [20]

Wird eine Gleichspannung an den bordotierten Diamantelektroden angelegt, werden die Oxidationsmittel direkt aus dem zu behandelnden Medium gebildet. Sämtliche Verfahren, die nach diesem Schema arbeiten werden dabei als „electrochemical advanced oxidation

process“ (EAOP) bezeichnet. Durch das hohe elektrochemische Potential werden aus dem Wasser OH- Radikale gebildet, wobei Wasserstoff abgespalten wird. Die organischen Inhaltsstoffe des zu behandelnden Abwassers werden von den Oxidationsmittel zu leichter abbaubaren Substanzen zerlegt und es kann eine Mineralisierung erreicht werden. [20]



Durch die Bildung der Oxidationsmittel aus dem zu behandelnden Medium müssen keine zusätzlichen Chemikalien für das Verfahren aufgebracht werden. Mit Hilfe eines Netzgerätes wird die Spannung an den Elektroden und somit auch die Produktion der Oxidationsmittel geregelt. [20]

Die Anwendungs- und Forschungsbereiche der Anodischen Oxidation mit Diamantelektroden erstrecken sich auf:

- Behandlung von Öl-Wasser-Emulsionen,
- In-Situ-Remidition von kohlenwasserstoffkontaminierten Böden,
- Behandlung von Lackschlämmen,
- Aufbereitung von Waschwasser,
- Desinfektion von biologisch vorbehandeltem Abwasser,
- Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien im Abwasser,
- Desinfektion von Whirlpool- und Schwimmbadwasser,
- Desinfektion von Trinkwasser,
- etc.

6 Fallbeispiel der betroffenen Gemeinde

Am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik wurde im Jänner 2009 seitens der Kaiser & Mach ZT-GmbH die Anfrage gestellt, ob eine elektrochemische Behandlung von mit Herbiziden kontaminiertem Quellwasser durch Diamantelektroden möglich wäre. Als Vorlage sollte Wasser einer Quelle im Bezirk Graz-Umgebung dienen.

Im Rahmen mehrerer Versuchsreihen wurde von Jänner 2009 bis Oktober 2009 die Behandlungsmöglichkeit von PSM (Pflanzenschutzmittel) und deren Abbauprodukten mittels Diamantelektroden untersucht. Der Parameter Desethylatrazin (Abbauprodukt von Atrazin) konnte im Labormaßstab sowie auch an der kontaminierten Quelle abgebaut werden. Aus diesem Vorprojekt wurde eine optimale Durchflussrate für die Behandlung mit einer vorgegebenen Zellengröße ermittelt. Die Abbildung 30 zeigt eine Versuchsreihe aus dem Vorprojekt, bei der die Stromdichte auf 30 mA/cm^2 eingestellt wurde und die Durchflussrate von 300 bis 1000 l/h variiert wurde. Durch die Volumstromerhöhung des zu behandelnden Mediums kommt es auch zu einer geringeren Kontaktzeit im Reaktor, wodurch weniger Oxidationsmittel produziert werden. Dies bedeutet aber einen geringeren Abbau der vorliegenden Schadstoffe im Wasser und eine Konzentration von Desethylatrazin über dem von der Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$. Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass eine optimale Behandlung bei einem Durchfluss von 700 bis 800 l/h erfolgen kann, ohne den Grenzwert zu überschreiten.

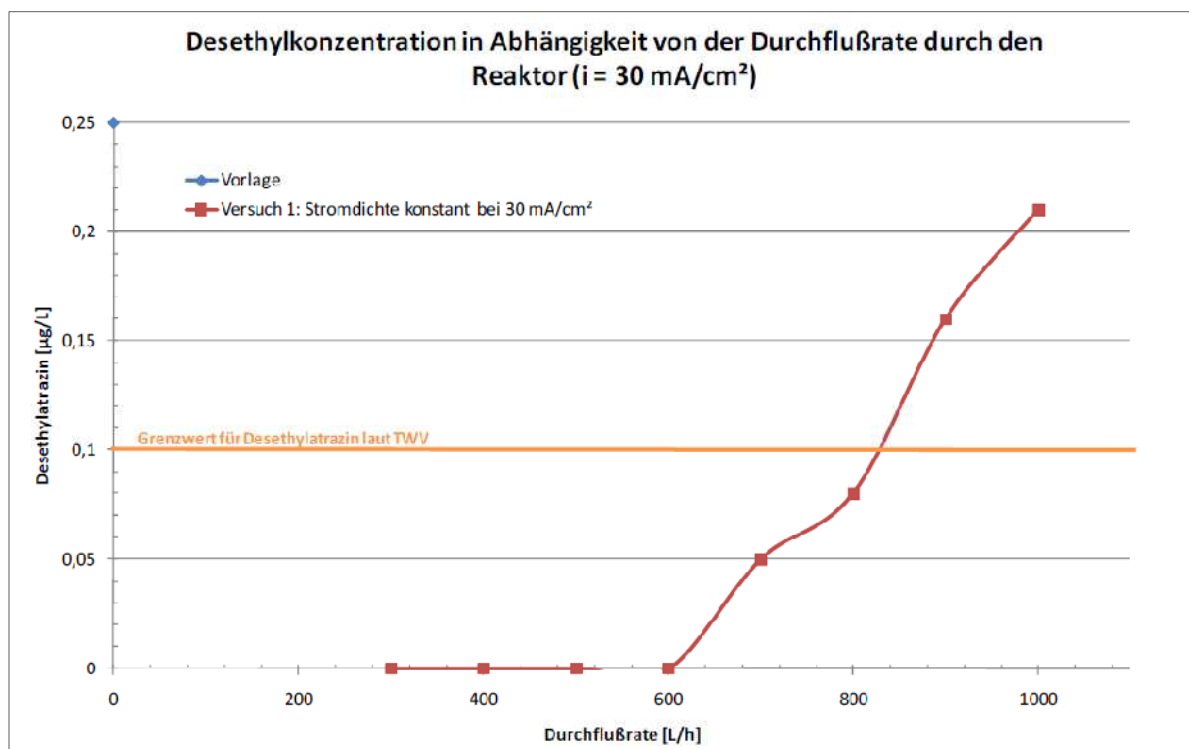


Abbildung 30: Desethylkonzentration in Abhängigkeit von der Durchflussrate aus dem Vorprojekt [24]

Aufgrund der positiven Abbauversuche aus dem Vorprojekt wurde beim Zukunftsfonds Steiermark im Oktober 2009 ein Förderungsantrag eingereicht. Das Ziel dieses neuen Projektes ist, ein Behandlungsverfahren zum elektrochemischen Herbizidabbau in kontaminierten Quell- und Brunnenwasser zu entwickeln.

Bei der Behandlung werden die Parameter Stromdichte (30 bis 60 mA/cm²) und Durchfluss (300 bis 700 l/h) variiert. Alle Versuchsreihen erfolgen bei einem kontinuierlichen Durchflussbetrieb. Da im Vorprojekt eine optimale Behandlung bei 30 mA/cm² und 700 l/h ermittelt wurde, führte man die ersten Versuche mit diesen Einstellungen durch.

Um die Wirksamkeit des Behandlungsverfahrens festzustellen, wurden von dem unbehandelten Quellwasser (aus dem Quellhaus) und dem behandelten Quellwasser (direkte Beprobung aus dem Schlauch) Proben gezogen und in einem Labor analysiert. Zusätzlich erfolgte die Aufzeichnung der Parameter (Spannung, Stromstärke, sowie diverser chemisch-physikalischer Parameter, pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, freies Chlor).

6.1 Ausgangslage

Ziel des gegenständlichen Projektes ist es, die Wirksamkeit der Anodischen Oxidation bei der Behandlung von mit Herbizid kontaminiertem Quellwasser nachzuweisen.

Die betroffene Gemeinde im Süden der Steiermark will in Zukunft die beiden Quellen für die Trinkwasserversorgung nutzen. Da bei beiden Quellen eine Überschreitung der Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid laut Trinkwasserverordnung vorliegt, ist eine Versorgung der Gemeinde seitens des Gesetzgebers derzeit nicht zu genehmigen.

Im Rahmen des Projektes sollen die Herbizidkontaminationen im Quellwasser beseitigt werden, um eine Trinkwasserqualität gemäß den Vorgaben der Trinkwasserverordnung zu erzielen. Dabei wird mit Hilfe einer Pumpe Wasser aus den Quellen entnommen und durch eine Durchflusszelle geführt. Um das Verfahren als geeignet zu erklären, müssen die Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid unter einen Wert von 0,1 µg/l abgebaut werden.

Die Analysen der Versuche werden dabei von mehreren Labors durchgeführt:

- Umweltlabor UTC-Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH
- Labor B.a.r.b.a.r.a. Engineering Consulting Research & Service GmbH
- Labor der FA17C-Technische Umweltkontrolle

Bei erfolgreichem Abbau unter den Grenzwert von 0,1 µg/l werden die Betriebseinstellungen betrachtet, um Aussagen zur Betriebsstabilität und den maximalen Durchflussraten geben zu können. Dies ist notwendig um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu beurteilen.

6.2 Technische Daten und Versuchsaufbau

Bei sämtlichen Behandlungsversuchen wurden Durchflusszellen der pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH in Niklasdorf verwendet. Die Zelle aus dem Vorprojekt ist mit vier Plattenelektroden mit einem Trägermaterial aus fluoriertem Kunststoff ausgestattet, auf dem bordotierte Industriediamanten mechanisch aufgebracht wurden. In der Tabelle 15 werden die technischen Daten des Durchflussreaktors aus dem Vorprojekt aufgelistet.

Tabelle 15: Technische Daten des verwendeten Durchflussreaktors aus dem Vorprojekt

proaqua-Testzelle-1:	
Diamantelektroden	4 Stück
Fläche pro Diamantelektrode	150 cm ²
Gesamtfläche Diamantelektroden	600 cm ²
Elektrodenabstand	3 mm
Stromdichte: max.	50 mA/cm ²
Kontaktierungselektroden	Ru/Ir beschichtetes Titanblech
Gehäusematerial	Polypropylen
Dichtungen	Viton
Durchfluss	max. 900 l/h
Anschluss	Schlauchtülle für Schlauchinnendurchmesser 8 mm

Um den Behandlungseffekt zu verbessern kam für das aktuelle Projekt eine Testzelle zur Anwendung, welche mit zwei weiteren Diamantelektroden ausgestattet war. Durch die höhere Behandlungsfläche können mehr Oxidationsmittel gebildet werden. In Tabelle 16 werden die technischen Daten des Durchflussreaktors aus dem aktuellen Projekt aufgelistet.

Tabelle 16: Technische Daten des verwendeten Durchflussreaktors aus dem aktuellen Projekt

proaqua-Testzelle-2:	
Diamantelektroden	6 Stück
Fläche pro Diamantelektrode	150 cm ²
Gesamtfläche Diamantelektroden	900 cm ²
Elektrodenabstand	2 mm
Stromdichte: max.	50 mA/cm ²
Kontaktierungselektroden	Ru/Ir beschichtetes Titanblech
Gehäusematerial	Polypropylen
Dichtungen	Viton
Durchfluss	max. 900 l/h
Anschluss	Schlauchtülle für Schlauchinnendurchmesser 8 mm

Für die Bereitstellung der Elektrodenspannung wurde ein Labornetzgerät der Firma Elektro-Automatik verwendet. Die relevanten Betriebsdaten sind in der Tabelle 17 angeführt. Um eine Anlagerung von Kalk an den Elektrodenflächen und somit einen Leistungsabfall zu vermeiden, wurde zusätzlich eine Umpoleinheit installiert. Das Umpolintervall wurde dabei auf 2 Minuten eingestellt.

Tabelle 17: Technische Daten - Netzgerät

Netzgerät EA-PSI 9300-25 / Umpoleinheit:	
Eingangsspannung	230 V/AC
Ausgangsspannung	0 - 300 V/DC
Ausgangsstrom	0 – 25 A
Typ	linear und regelbar
Umpolung	0,05 Sek. - 24 Std. (einstellbar)

Für die Förderung des Quellwassers aus der Stube durch den Durchflussreaktor kam eine Tauchpumpe der Firma Kärcher (vgl. Tabelle 18) zum Einsatz. Die Fördermenge der Pumpe wird dabei manuell über einen Regler gesteuert. Der Mediumtransport erfolgt über einen handelsüblichen Gartenschlauch der Firma Gardena mit einem Durchmesser von ½ Zoll.

Tabelle 18: Technische Daten - Tauchpumpe

Tauchpumpe – Kärcher SCP 6000	
Netzanschluß	230 V
Fördermenge	6000 l/h

Die Abbauversuche werden nach der Versuchsanordnung, wie schematisch in Abbildung 31 dargestellt, durchgeführt. Hierbei wird das zu behandelnde Medium aus einer gefliesten Quellstube bezogen und über Durchflussmesser zur Zelle mit den Diamantelektroden geführt. Als Durchflussmesser werden zwei parallel geschaltene Schwebekörper-Durchflusssensoren der Firma Krohne installiert, die jeweils ein Durchflussvolumen von 0-700 l/h aufweisen. Die Fördermenge ist von 0-1400 l/h einstellbar und wird mit Hilfe der konischen Schwebekörper in den Durchflussmessern abgelesen. Über die angelegte Gleichspannung kommt es im Durchflussreaktor zur Produktion von diversen Oxidationsmittel direkt (in situ) aus dem durchströmenden Medium. Im speziellen Anwendungsfall der Trinkwasserbehandlung wird das produzierte Oxidationsmittel (OH-Radikale, Ozon) zur Desinfektion genutzt. Sämtliche Geräte des Versuchsaufbaus befinden sich im witterungsbeständigen Quellschutzhaus.

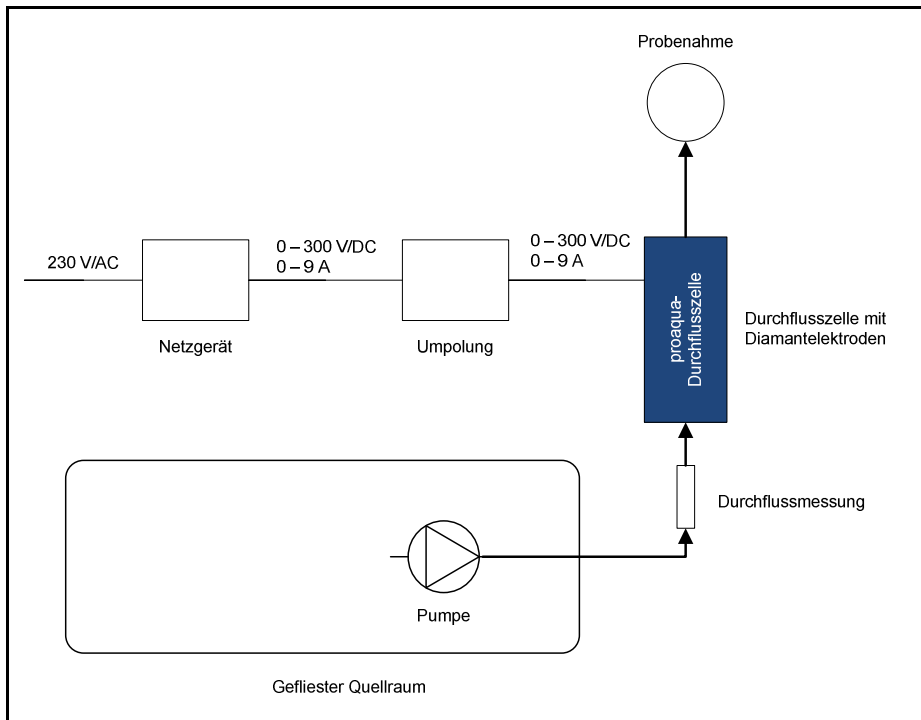


Abbildung 31: Versuchsaufbau im Quellschutzhaus

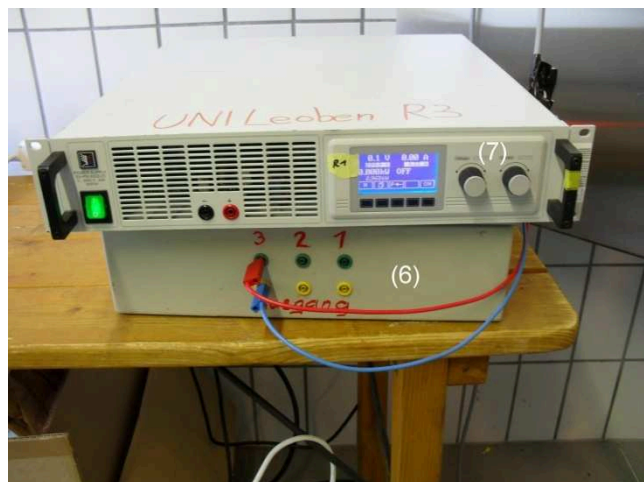
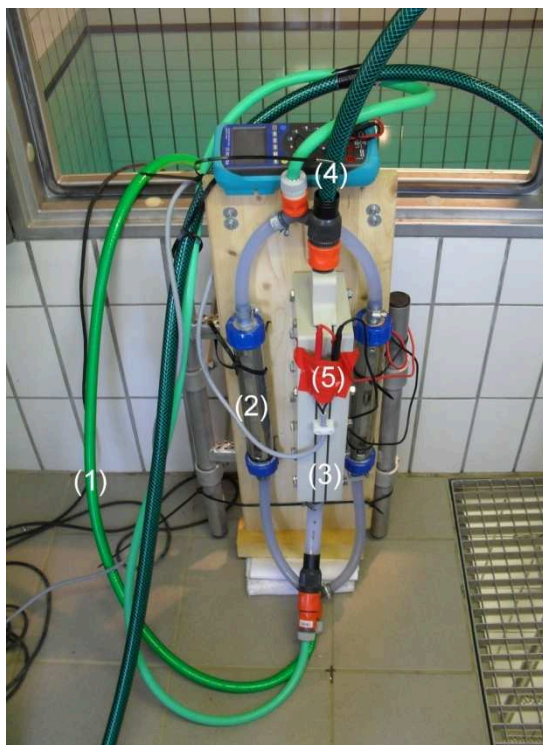


Abbildung 32: Links: Schlauch von Pumpe zur Durchflussmessung (1), Durchflussmessung (2), Durchflussszelle (3), Schlauch nach Durchflussszelle (Probenahme) (4), Stromanschluss (5), Rechts: Umpoleinrichtung (6), Netzgerät (7)

6.3 Probenahme

Aus den Quellen A und B wird Wasser entnommen und in eine geschützte und geflieste Quellenstube siehe Abbildung 33 ins Quellhaus geleitet. Diese Stube hat ein Auffangvolumen von ungefähr 15 m³. Die unbehandelten Proben wurden entweder aus dieser Quellenstube, oder nach der Durchflusszelle aus dem Schlauch entnommen. Die von den Labors zur Verfügung gestellten Probengefäße weisen ein Volumen von 50 ml, 1 l und 2,5 l auf. Die 50 ml Probengefäße, die vom Labor UTC zu Verfügung gestellt wurden sind aus Kunststoff. Alle anderen Probengefäße, die von den Labors B.a.r.b.a.r.a. bzw. FA17C verwendet wurden, sind aus Glas.



Abbildung 33: Geflieste Quellenstube im Quellhaus

6.3.1 Probenahme aus dem Schlauch

Diese Art der Probenahme wird vorwiegend bei der Behandlung des Quellwassers eingesetzt. Nach Einstellung der Betriebsparameter am Netzgerät erfolgt der Behandlungsprozess im Durchflussreaktor. Das behandelte Quellwasser wird dabei am Ende des Schlauchs in ein Probengefäß geleitet. Dieses wird zuerst gespült und anschließend bis zum Rand gefüllt und sofort verschlossen.

Entnimmt man auf diese Weise die unbehandelten Proben, muss die Durchflusszelle 30 Minuten mit unbehandeltem Quellwasser gespült werden.



Abbildung 34: Probenahme aus dem Schlauch (links) und aus der Tonne (rechts)

6.3.2 Probenahme aus einer Regentonne

Um den Einfluss des freien Chlors, das sich bei der Produktion der Oxidationsmittel bildet, zu betrachten, wurde die Probenahme verändert. Es wurden Regentonnen der Firma ToRia mit einem Volumen von 210 l angeschafft. Nach der Behandlung in der Durchflusszelle wird die Regentonne mit dem Schlauch bis zum Rand gefüllt und mit einem Deckel verschlossen. Anschließend wird das Probenahmegefäß mit dem Wasser aus der Regentonne gespült und bis zum Rand gefüllt und unter Wasser verschlossen.

6.3.3 Proben transport und Aufbewahrung

Um eine genaue Analyse der Proben zu gewährleisten, kühlt man sämtliche Proben sofort ein. Nach Beendigung der Versuchsreihen werden die gekühlten Proben zur Analyse ins Labor gebracht. Für die Probenkonservierung dient ein mobiler Kühlschranks, der über den Zigarettenanzünder im Auto mit Energie versorgt werden kann.



Abbildung 35: Kühlschranks mit Kühlboxen für den Transport der Proben

6.4 Versuchsprogramm und Auswertung

Nachfolgend wird auf die durchgeführten Versuche mit den jeweiligen eingestellten Versuchsparametern und die erzielten Abbauergebnissen eingegangen.

Das gesamte Versuchsprogramm erstreckt sich dabei von Juli 2010 bis Februar 2011.

6.4.1 Versuchsprogramm vom 13.07.2010

Durch die ersten Versuche sollen die Ergebnisse aus dem Vorprojekt reproduziert werden. Dabei wurden Einstellungen mit einem konstanten Durchfluss von 700 l/h bei einer variierenden Stromdichte von 30 mA/cm² bis 50 mA/cm² verwendet.

Tabelle 19: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 13.07.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0	0,97	0,05	0,21	0	0	0	0
P1	0,82	<0,05	0,19	700	30	4,36	171,2
P2	0,77	<0,05	0,19	700	40	5,8	212,8
P3	0,82	<0,05	0,19	700	50	7,3	256,6

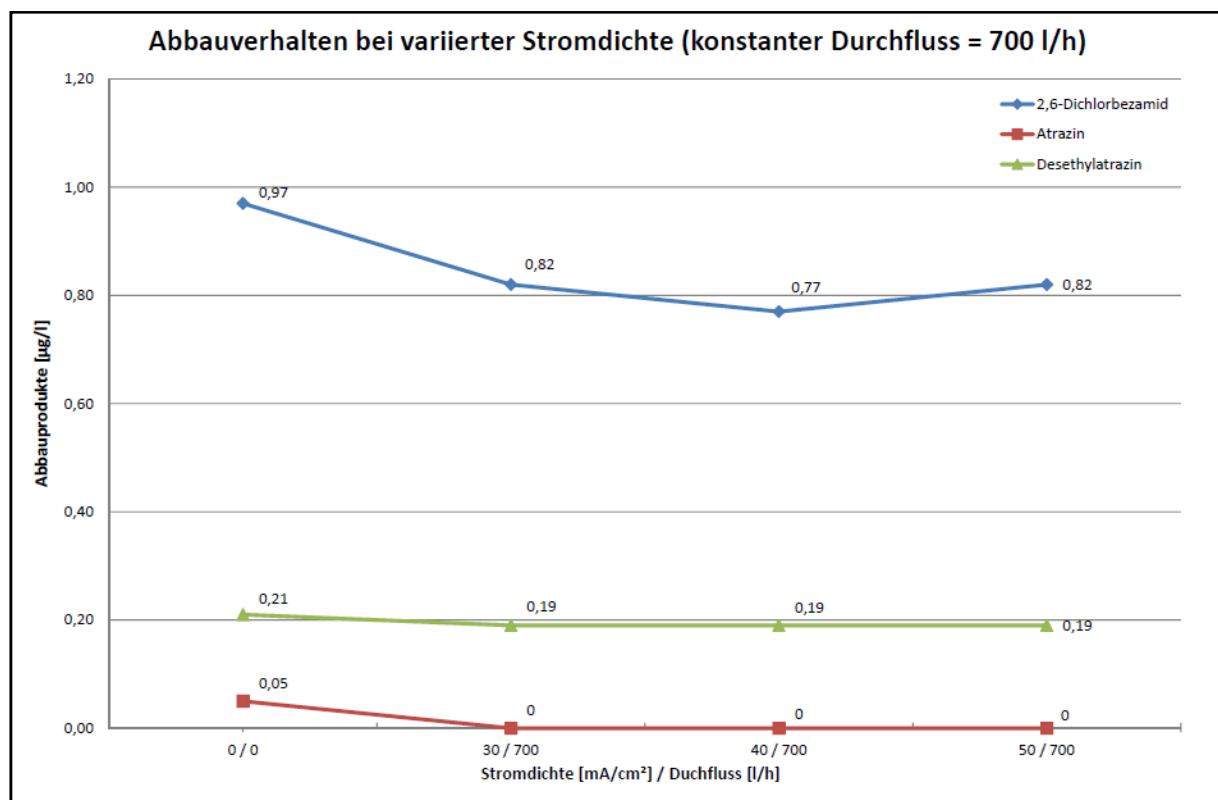


Abbildung 36: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 13.07.2010

Die Probe P0 wurde bei dieser Versuchsreihe direkt aus dem gefliesten Quellraum und die restlichen Proben am Schlauchende nach der Behandlung im Durchflussreaktor entnommen.

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Kunststoff Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 36 und Tabelle 19 ersichtlich, führten diese Versuchsreihen aber nur zu geringen Abbauergebnissen von Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid. Den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l konnte man nicht erreichen.

6.4.2 Versuchsprogramm vom 04.08.2010

Bei dieser Versuchsreihe variierte man von P1 bis P3 die Stromdichte bei einem konstanten Durchfluss von 700 l/h. Für P4 und P5 wurde die Stromdichte konstant bei 30 mA/cm² gehalten und der Durchfluss variiert.

Die Probe P0 wurde direkt aus dem gefliesten Quellraum und die restlichen Proben nach der Behandlung im Durchflussreaktor am Schlauchende entnommen.

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Kunststoff Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 37 und Tabelle 20 ersichtlich, führen diese Versuchsreihen nur bei dem Parameter 2,6-Dichlorbenzamid zu einem Abbau. Aus den Versuchen P3 und P4 ist ersichtlich, dass bei hohen Stromdichten und einem geringen Durchfluss die besten Abbauergebnisse erreicht wurden. Den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l konnte man nicht erreichen.

Tabelle 20: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 04.08.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0	0,83	<0,05	0,21	0	0	0	0
P1	0,52	<0,05	0,19	700	30	4,5	175
P2	0,36	<0,05	0,18	700	40	6	218
P3	0,29	<0,05	0,16	700	50	7,5	261
P4	0,27	<0,05	0,18	400	30	4,5	173
P5	0,54	<0,05	0,2	850	30	4,5	174

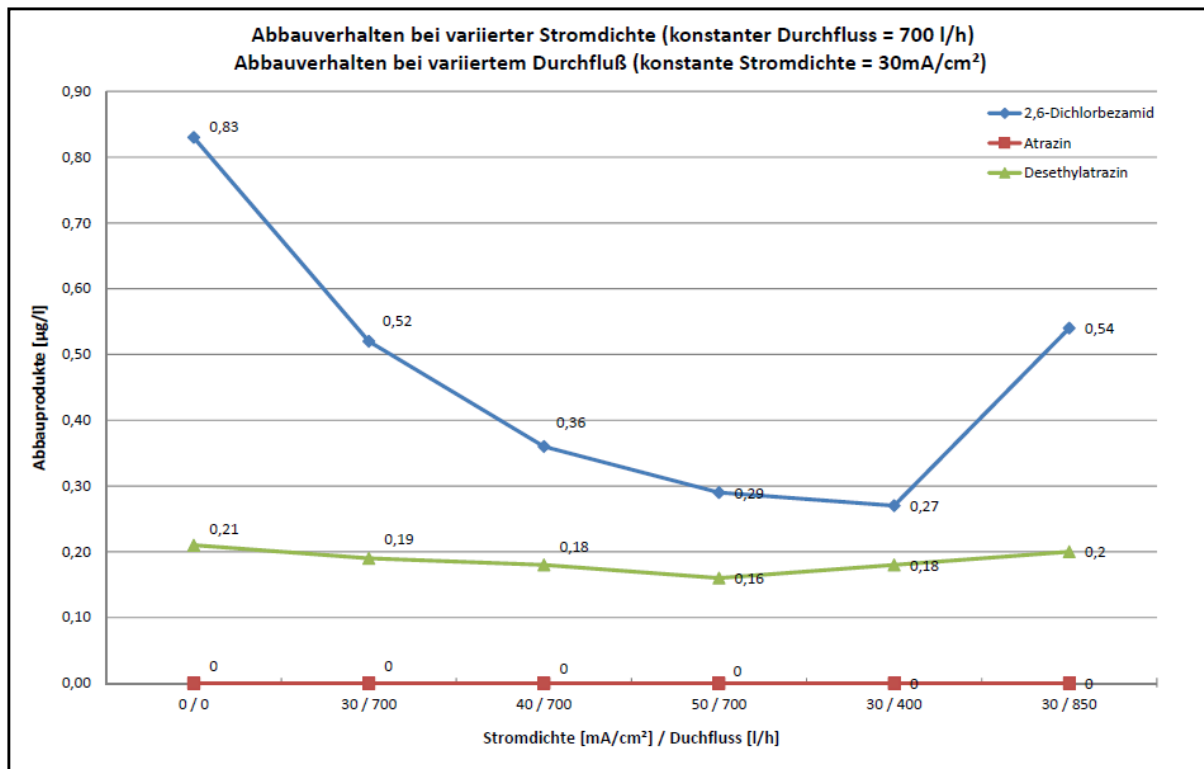


Abbildung 37: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 04.08.2010

6.4.3 Versuchsprogramm vom 26.08.2010

Da bis zu diesem Zeitpunkt die Ergebnisse aus dem Vorprojekt nicht erreicht werden konnten, wurde die Zelle der pro aqua einer Funktionsüberprüfung unterzogen. Dabei wurde die Versuchsreihe so angelegt, dass man die Konzentration des freien Chlors direkt nach der Probenahme und 30 min später misst. Wie aus Abbildung 38 und Tabelle 21 ersichtlich, war die Konzentration nach 30 Minuten geringer als direkt nach der Probenahme. Dies deutet darauf hin, dass das freie Chlor welches sich bei der Anodischen Oxidation bildet, im Laufe der Zeit verbraucht wird. Zudem kann bei hohen Stromdichten ein erhöhter Anteil an freiem Chlor festgestellt werden. Damit kann auf eine einwandfreie Funktionalität der eingesetzten Durchflusszelle geschlossen werden.

Tabelle 21: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 26.08.2010

Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung	1. Durchlauf		2. Durchlauf	
				Chlor (T0)	Chlor (T30)	Chlor (T0)	Chlor (T30)
[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
700	30	4,5	169	0,50	0,34	0,42	0,14
700	30	4,5	169	0,37	0,16	0,28	0,21
700	40	6,0	208	0,67	0,29	0,51	0,28
700	40	6,0	208	0,60	0,19	0,48	0,26
700	50	7,5	250	0,72	0,52	0,60	0,36
700	50	7,5	250	0,59	0,40	0,59	0,39

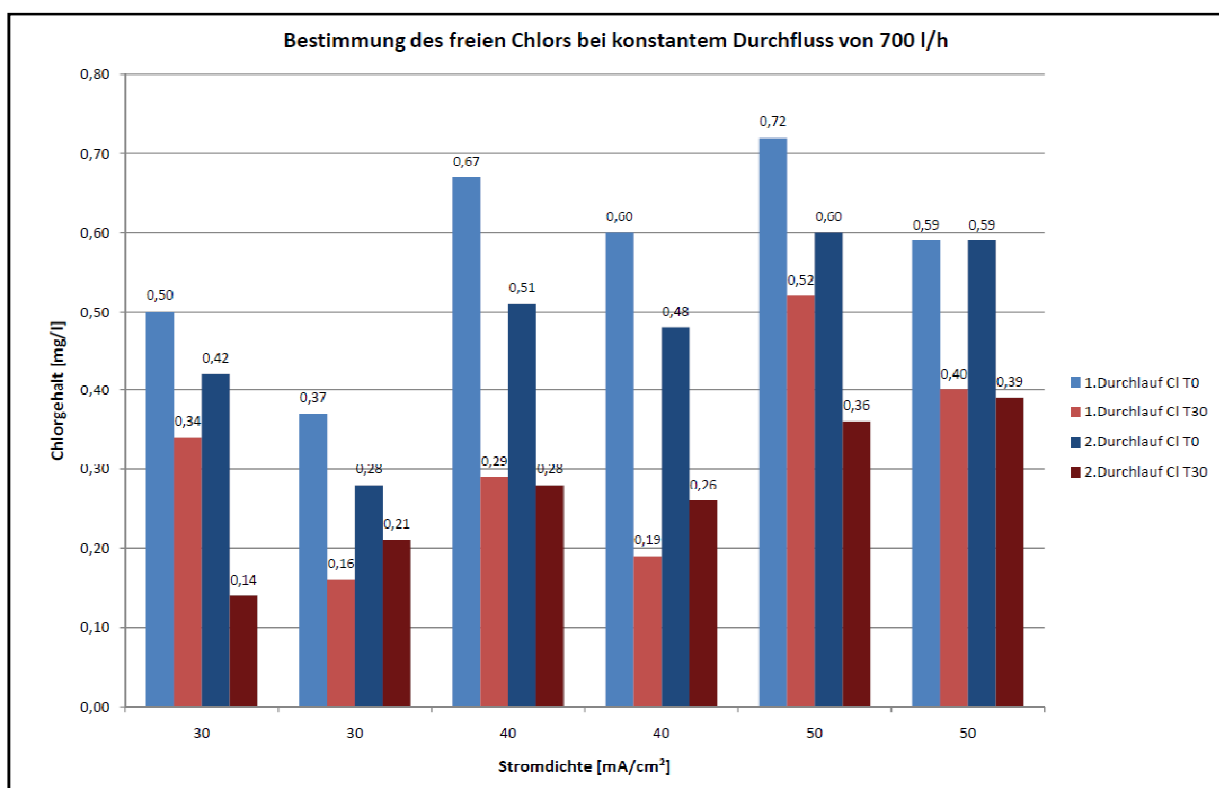


Abbildung 38: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 26.08.2010

6.4.4 Versuchsprogramm vom 08.09.2010

Bei dieser Versuchsreihe wollte man den Einfluss der Kühlung im Labor untersuchen. Dazu wurden für P1K und P2, P3K und P4, P5K und P6, sowie P7K und P8 die gleichen Einstellungen verwendet, die Probenaufbewahrung aber verändert. Alle Proben mit dem Zusatz K (P1K, P3K, P5K, P7K) wurden nach der Probenahme sofort gekühlt und nach dem Transport im Labor eingefroren. Die restlichen Proben wurden ungekühlt ins Labor transportiert und dort nicht eingefroren.

Die Ausgangsprobe P0 wurde aus dem Schlauch gezogen und im Labor ebenfalls eingefroren.

Für diese Versuchsreihe verwendete man zusätzlich Regentonnen mit einem Volumen von 210 l. Das Quellwasser wurde bei einer bestimmten Einstellung behandelt und anschließend in die Regentonne geleitet. Die verschlossene Regentonne wurde stehen gelassen und nach einer Verweilzeit von 5 Stunden erfolgten die Probenahmen. Diese Proben (P9, P10, P11) wurden nicht eingekühlt und im Labor nicht eingefroren.

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Kunststoff Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 39 bis Abbildung 42 und Tabelle 22 ersichtlich, führte jede Probe die eingefroren wurde zu einem besseren Abbauergebnis als die gleiche Probe bei Raumtemperatur. Bei Versuch P7K der bei einer Stromdichte von 60 mA/cm² und einem Durchfluss von 400 l/h durchgeführt wurde, konnte man für die Parameter 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin einen Wert unter den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l erzielen. Bei den gleichen Einstellungen wurde der Versuch P8 durchgeführt. Diese Probe wurde nicht eingefroren und weist höhere Konzentrationen von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin auf.

Bis auf den Versuch P7K konnte der laut Trinkwasserverordnung geforderte Grenzwert von 0,1 µg/l nicht erreicht werden.

Tabelle 22: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 08.09.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0	0,69	0,05	0,21	700	0	0	0
P1K	0,33	<0,05	0,06	700	30	4,5	170
P2	0,61	<0,05	0,19	700	30	4,5	170
P3K	0,14	<0,05	<0,05	700	60	9	293
P4	0,46	<0,05	0,17	700	60	9	293
P5K	0,33	<0,05	<0,05	400	30	4,5	178
P6	0,51	<0,05	0,17	400	30	4,5	178
P7K	0,08	<0,05	<0,05	400	60	9	295
P8	0,38	<0,05	0,17	400	60	9	295
P9	0,63	<0,05	0,19	700	30	4,5	169
P10	0,45	<0,05	0,20	700	60	9	295
P11	0,30	<0,05	0,18	400	60	9	295

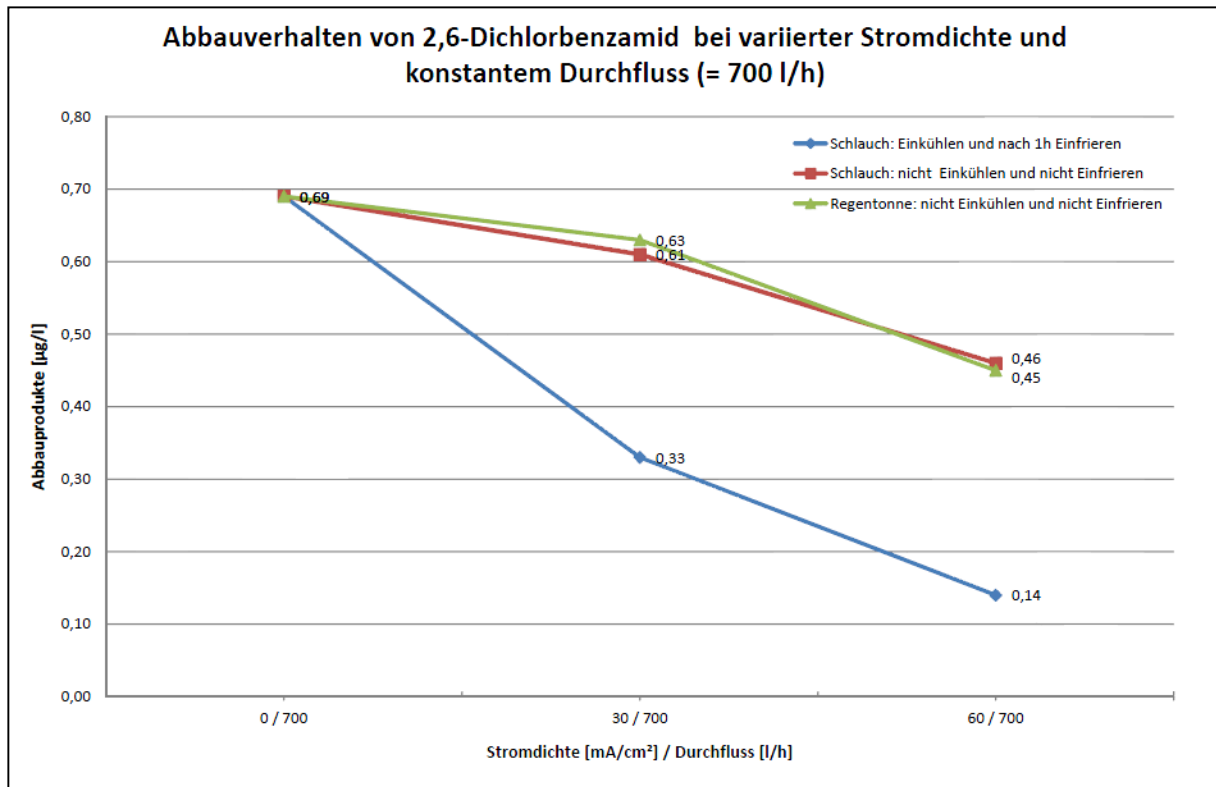


Abbildung 39: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 700 l/h am 08.09.2010

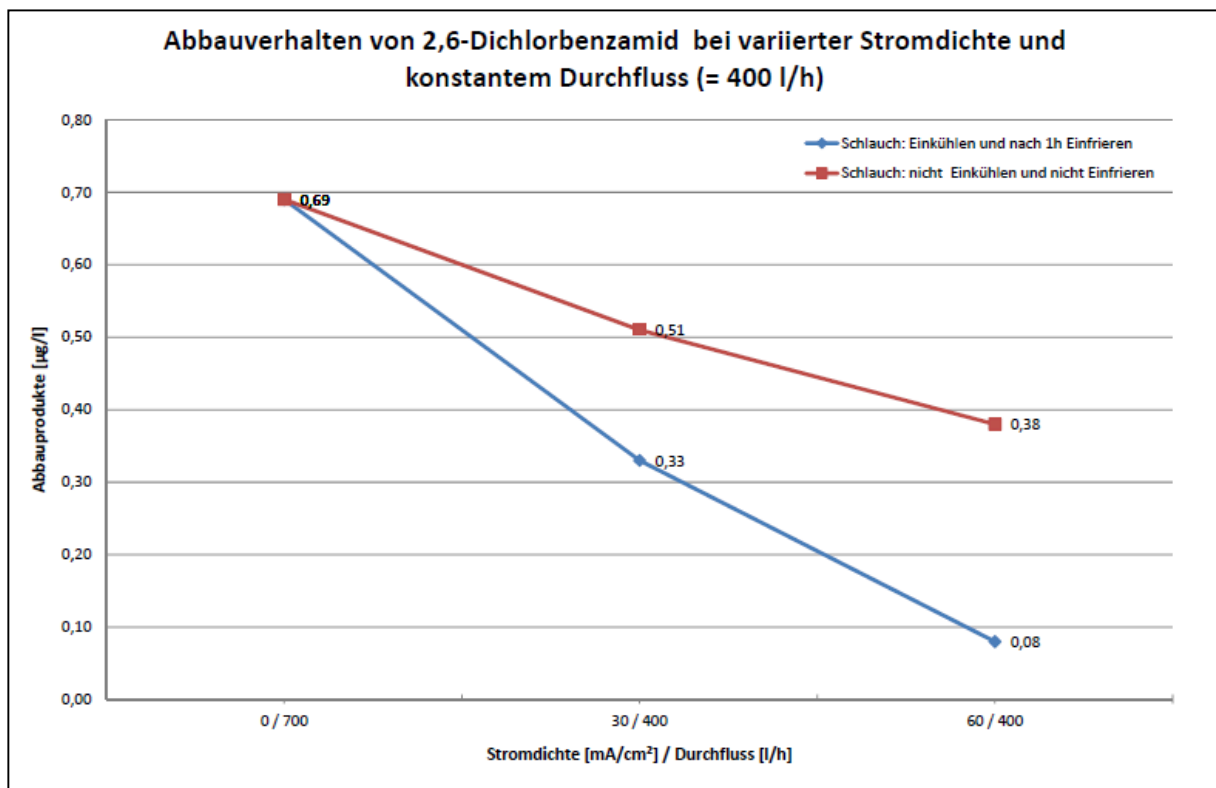


Abbildung 40: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 400 l/h am 08.09.2010

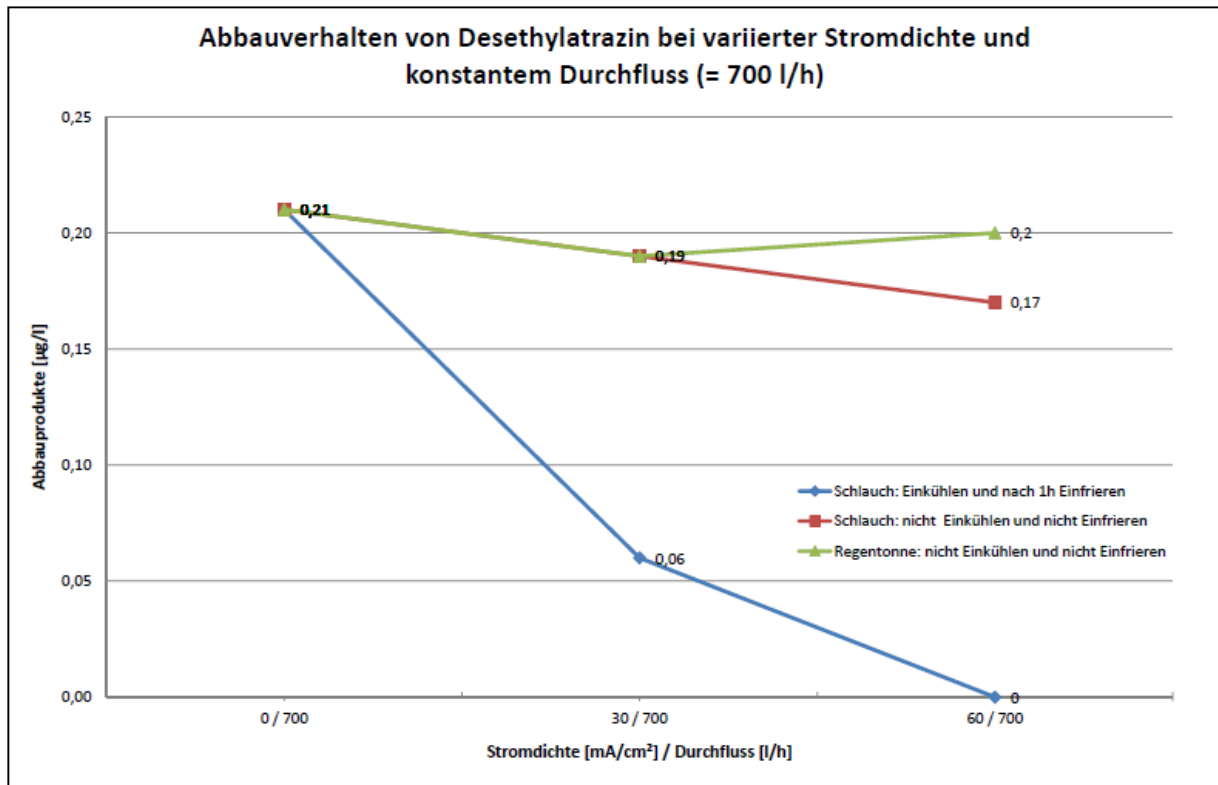


Abbildung 41: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 700 l/h am 08.09.2010

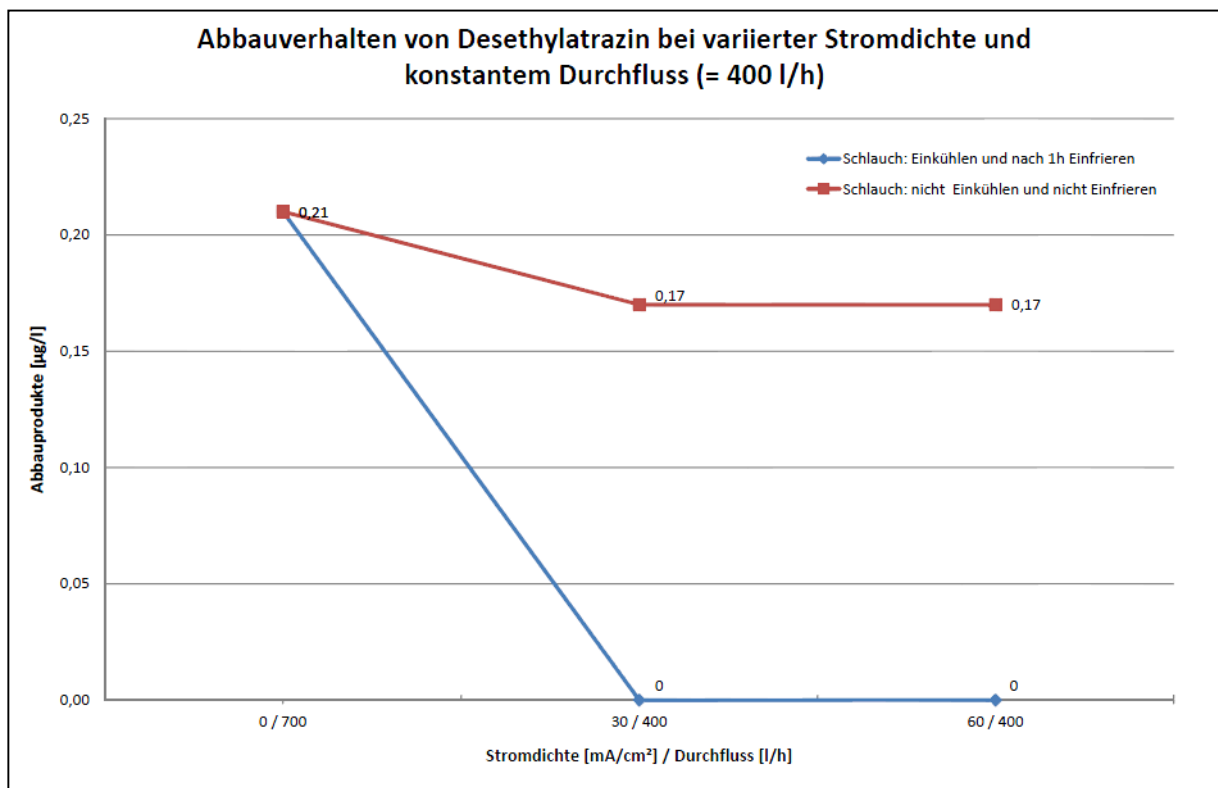


Abbildung 42: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 400 l/h am 08.09.2010

6.4.5 Versuchsprogramm vom 23.09.2010

Um die Ergebnisse vom 08.09.2010 deuten und bestätigen zu können wurde eine ähnliche Versuchsreihe angelegt. Da man bei den angelegten 60 mA/cm² eine Spannung von bis zu 300 V (entspricht der max. Spannung am Netzgerät) erhielt, wurde die Stromdichte bei dieser Versuchsreihe auf 45 mA/cm² reduziert. Es wurden für P1K und P2, P3K und P4 sowie P5K und P6 die gleichen Einstellungen verwendet, die Probenaufbewahrung aber verändert. Alle Proben mit dem Zusatz K (P1K, P3K, P5K) wurden nach der Probenahme sofort gekühlt und nach dem Transport im Labor eingefroren. Die restlichen Proben wurden ungekühlt ins Labor transportiert und dort nicht eingefroren.

Die Ausgangsprobe P0 wurde aus dem Schlauch gezogen (siehe Kapitel 6.3.1) und im Labor ebenfalls eingefroren.

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Kunststoff Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 43 bis Abbildung 46 und Tabelle 23 ersichtlich, führt wiederum jede Probe die eingefroren wurde zu einem besseren Abbauergebnis als die gleiche Probe bei Raumtemperatur.

Bei allen eingefrorenen Proben konnte der laut Trinkwasserverordnung geforderte Grenzwert von 0,1 µg/l erreicht werden. Bei den Proben, die bei den gleichen Einstellungen ungekühlt ins Labor transportiert und dort nicht eingefroren wurden, konnte der laut Trinkwasserverordnung geforderte Grenzwert von 0,1 µg/l nicht erreicht werden. Somit zeigt sich, dass das Einfrieren der Probe einen wesentlichen Einfluss auf die Analytik hat.

Tabelle 23: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 23.09.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0	0,80	<0,05	0,20	700	0	0	0
P1K	0,05	<0,05	<0,05	700	30	4,5	189
P2	0,62	<0,05	0,19	700	30	4,5	189
P3K	<0,05	<0,05	<0,05	700	45	6,75	253
P4	0,48	<0,05	0,19	700	45	6,75	253
P5K	<0,05	<0,05	<0,05	500	45	6,75	253
P6	0,57	<0,05	0,18	500	45	6,75	253

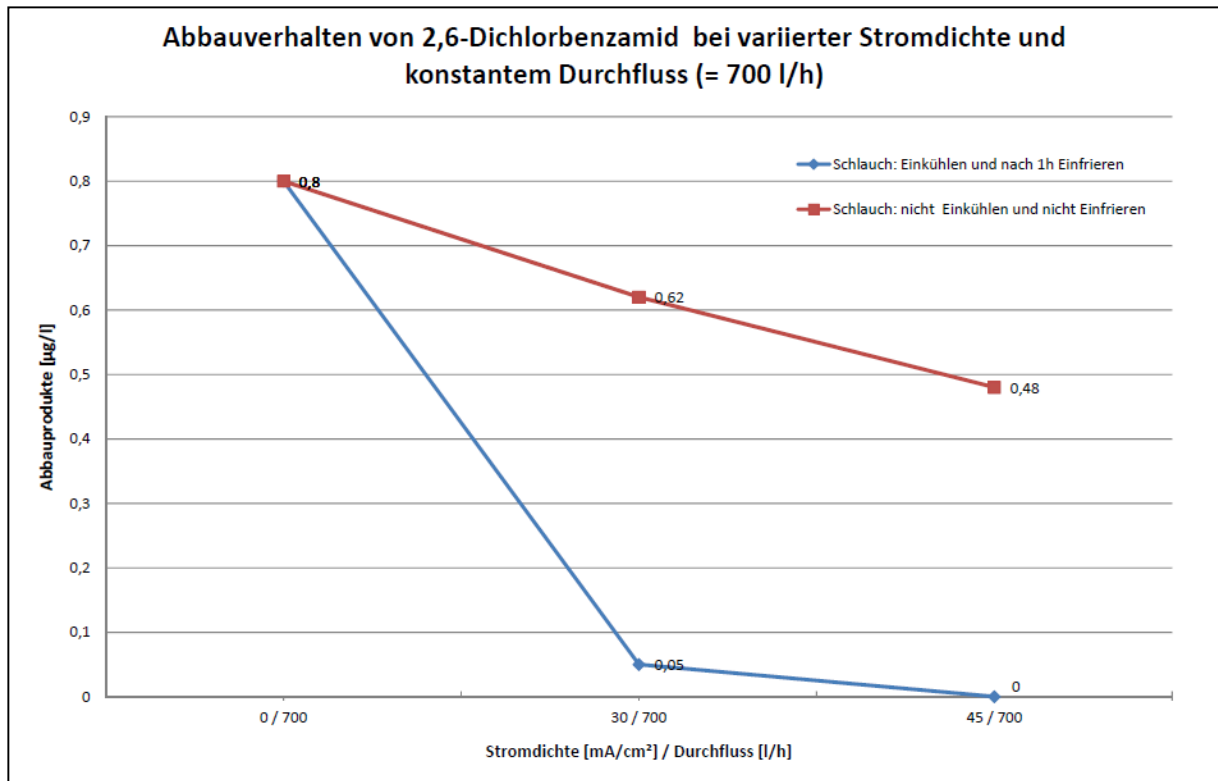


Abbildung 43: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 700 l/h am 23.09.2010

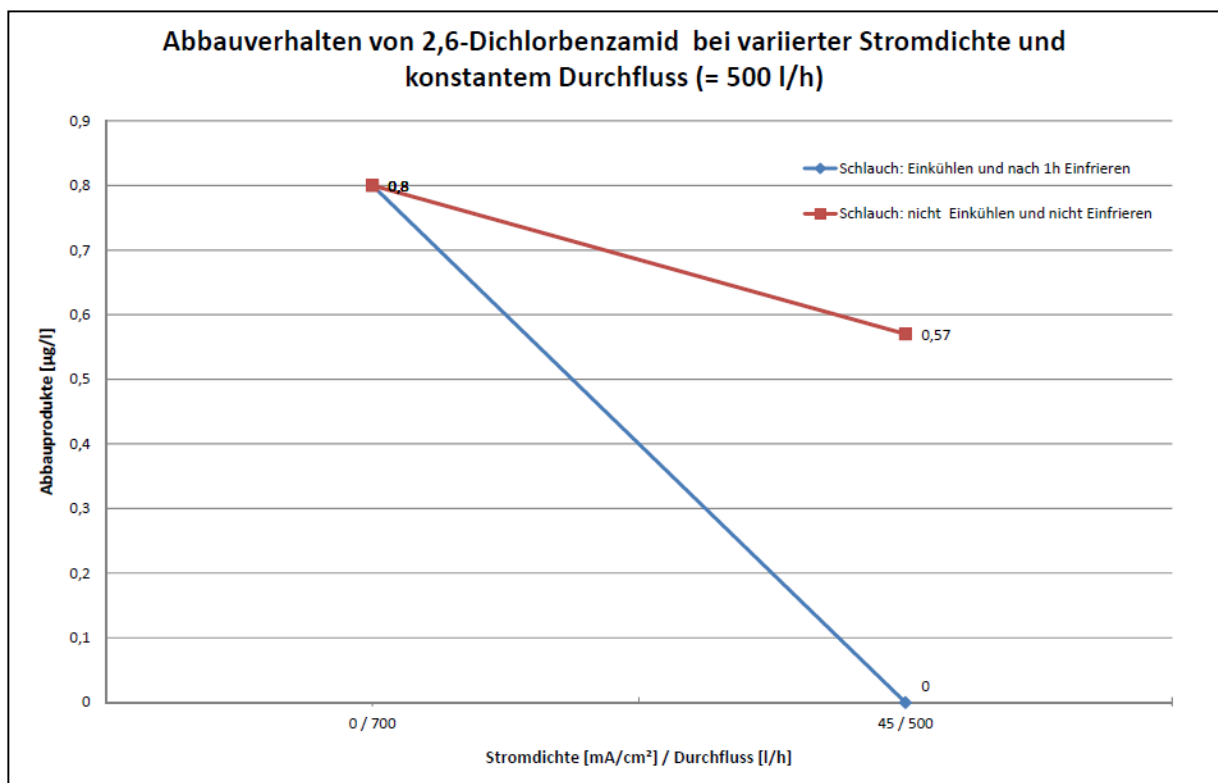


Abbildung 44: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 500 l/h am 23.09.2010

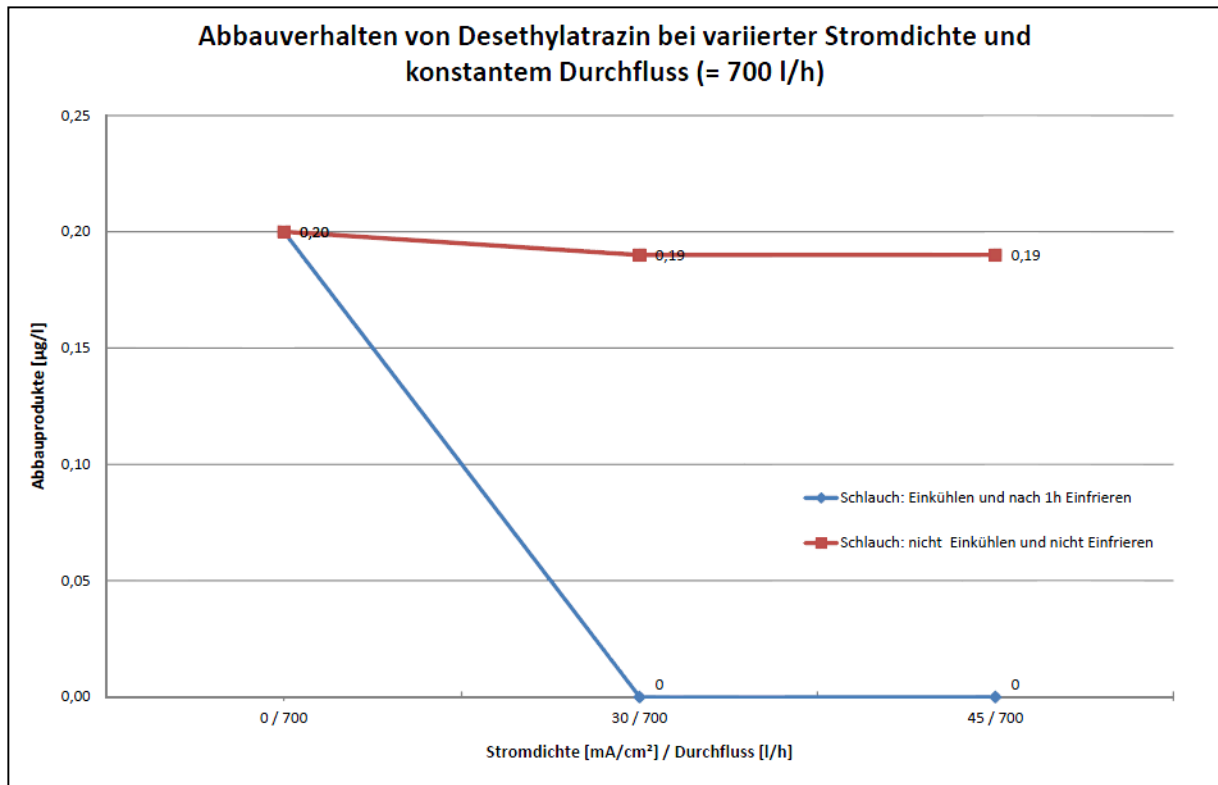


Abbildung 45: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 700 l/h am 23.09.2010

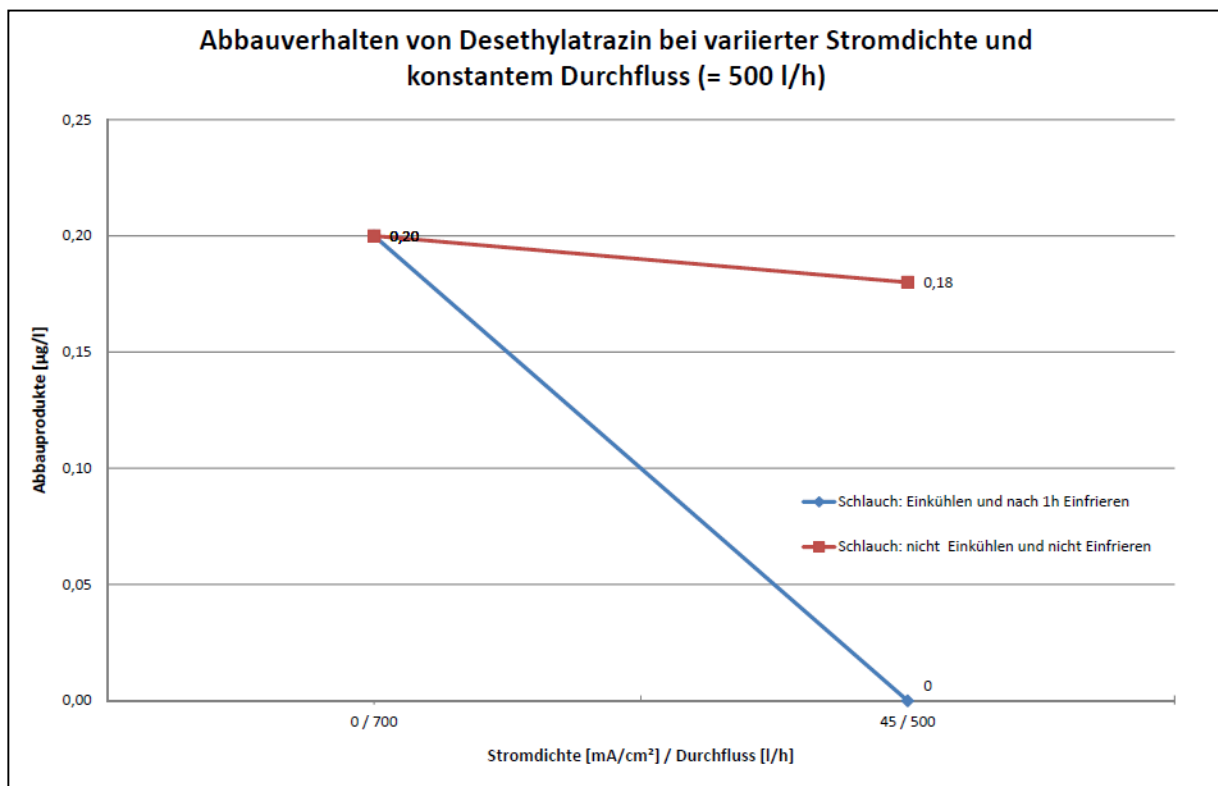


Abbildung 46: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 500 l/h am 23.09.2010

6.4.6 Versuchsprogramm vom 28.10.2010

Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können wurden bei dieser Versuchsreihe die Einstellungen vom 23.09.2010 beibehalten und die Proben an zwei Labors geschickt.

Das Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH forderte für die Probenahme die bisher verwendeten 50 ml Kunststoff Tubes.

Neben dem Umweltlabor UTC wurde das Labor B.a.r.b.a.r.a. Engineering Consulting Research & Service GmbH beauftragt. Dieses Labor forderte als Probenahmegefäße 2,5 l Glasflaschen.

Beide Labors überprüften die bisher analysierten Parameter 2,6-Dichlorbenzamid, Atrazin und Desethylatrazin. Die Probenahmegefäße wurden am Ende des Schlauchs gefüllt und ungekühlt in beide Labors transportiert. Sämtliche Proben wurden nicht eingefroren und bei Raumtemperatur zur Analyse geschickt.

Die Ausgangsproben P0M und P0Z wurden aus dem Schlauch gezogen und im Labor nicht eingefroren.

Wie aus Abbildung 47, Abbildung 48 und Tabelle 24 ersichtlich, weichen die Werte der beiden Labors teilweise stark voneinander ab. Beim Versuch P2 (45 mA/cm^2 und 700 l/h) konnte beim Umweltlabor UTC sogar ein Totalabbau festgestellt werden. Das Labor B.a.r.b.a.r.a hingegen stellte höhere Konzentrationen von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin fest. Aus diesem Grund wurde die Probe P2M als Analysenfehler eingestuft.

Nur mit dem Versuch P3M wurde beim Parameter Desethylatrazin ein Abbau unter den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ festgestellt. Bei den restlichen Proben konnte man den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ nicht erreichen.

Tabelle 24: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 28.10.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	$[\mu\text{g/l}]$	$[\mu\text{g/l}]$	$[\mu\text{g/l}]$	$[\text{l/h}]$	$[\text{mA/cm}^2]$	$[\text{A}]$	$[\text{V}]$
P0 M	0,83	<0,05	0,12	700	0	0	0
P0 Z	1,04	0,08	0,25	700	0	0	0
P1 M	0,82	<0,05	0,16	700	30	4,5	186
P1 Z	0,95	0,06	0,27	700	30	4,5	186
P2 M	<0,05	<0,05	<0,05	700	45	6,75	250
P2 Z	0,49	0,05	0,25	700	45	6,75	250
P3 M	0,57	<0,05	0,09	500	45	6,75	246
P3 Z	0,41	0,05	0,24	500	45	6,75	246

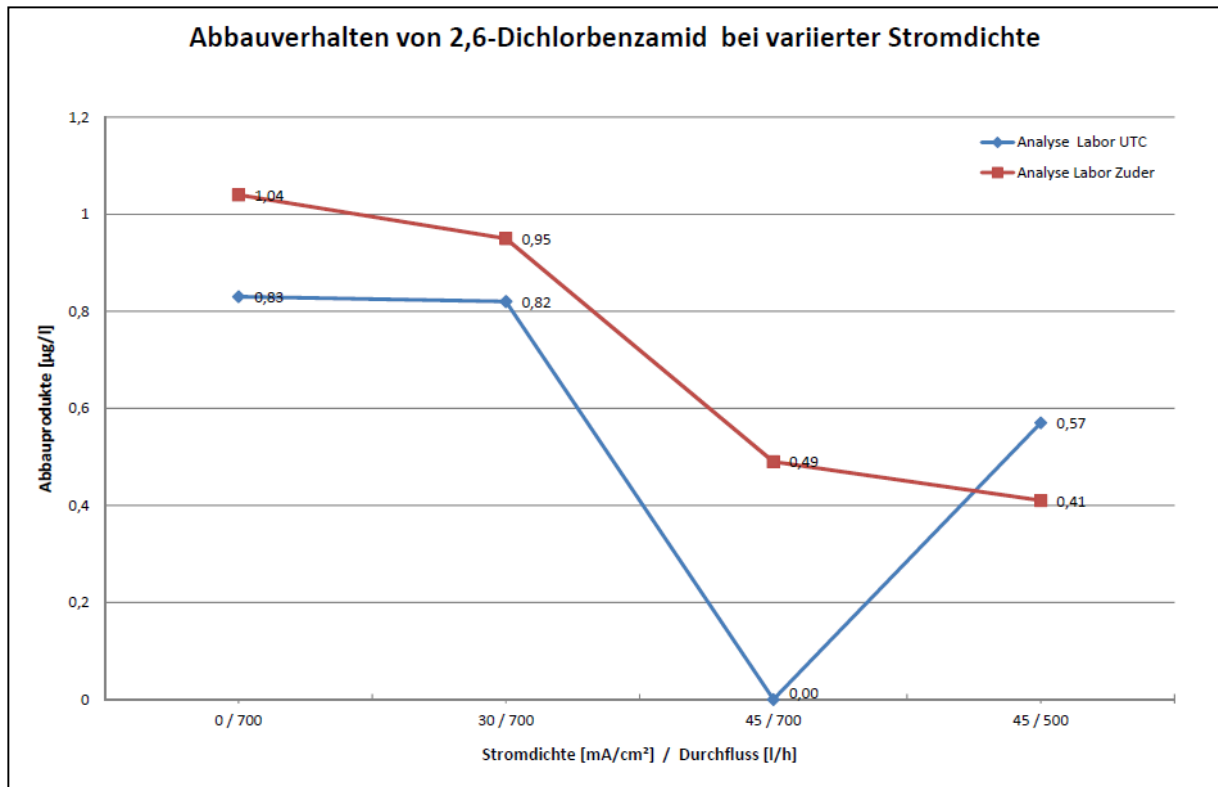


Abbildung 47: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid am 28.10.2010

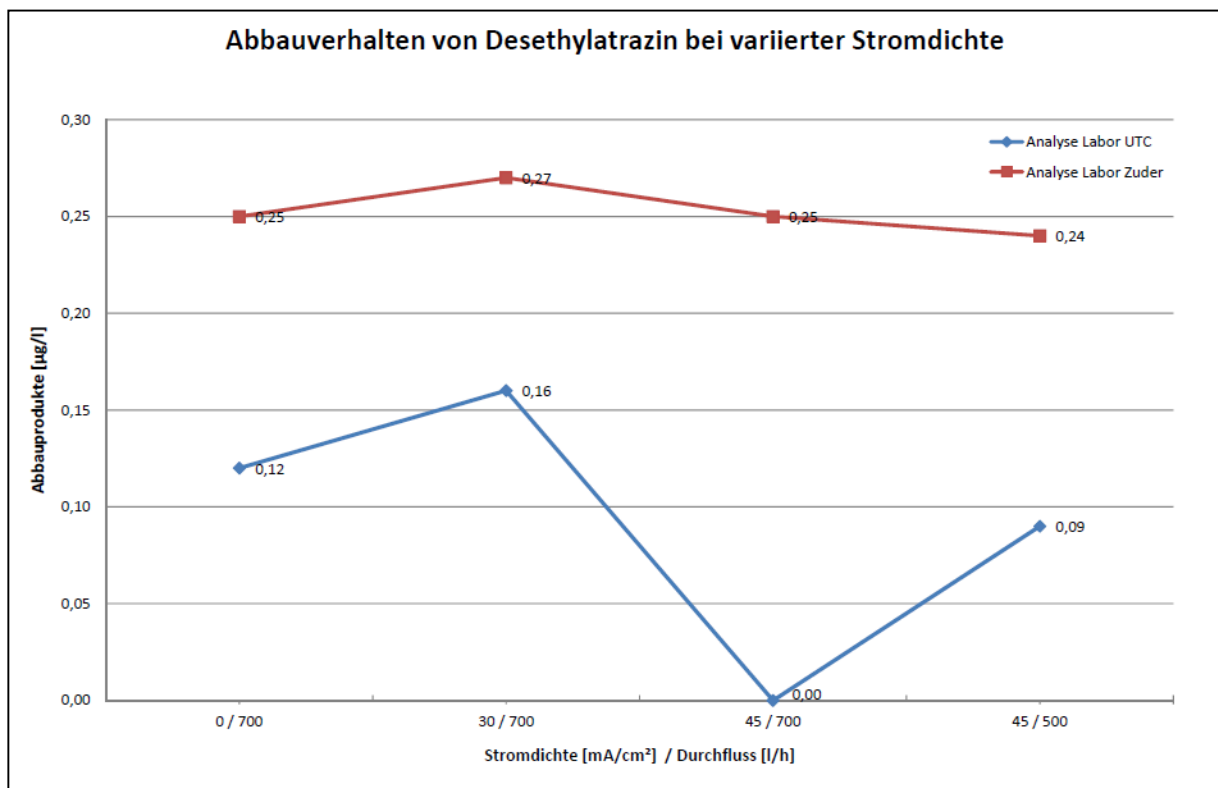


Abbildung 48: Graphische Darstellung von Desethylatrazin am 28.10.2010

6.4.7 Versuchsprogramm vom 11.11.2010

Um den Einfluss des Einfrierens auf die Proben genauer zu untersuchen führte Herr DI Heimo Stadlbauer Versuche an der Quelle durch, die im Labor der FA17C-Technische Umweltkontrolle analysiert wurden. Sämtliche Proben wurden in unterschiedliche Gefäße aus Kunststoff und Glas gefüllt und verschieden gelagert. Dabei unterschied man Proben die sofort, nach einiger Zeit im Kühlschrank, bei Raumtemperatur und nach dem Einfrieren analysiert wurden siehe Tabelle 25. Neben dem Zulauf wurde auch eine Einstellung aus der Versuchsreihe vom 28.10.2010 verwendet. Dabei verwendete man eine Stromdichte von 45 mA/cm² und ein Durchfluss von 700 l/h.

Nachdem die eingefrorenen Proben am 15.11.2010 aufgetaut wurden, konnte man beim Umfüllen einen feinen Niederschlag erkennen.

Tabelle 25: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 11.11.2010

Probe		Lagerungsort	Atrazin	Desethyl- atrazin	2,6-Dichlor- benzamid	Anmerkung
			[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	
G1	1	Sofort	0,042	0,155	0,815	
K1	1	Sofort	0,043	0,142	0,721	
ZG1	1	Sofort	0,055	0,194	1,000	
ZK1	1	Sofort	0,054	0,171	0,910	
G2	2	Im Kühlschrank	0,039	0,137	0,866	
K2	2	Im Kühlschrank	0,044	0,125	0,778	
G3	3	Raumtemperatur	0,037	0,125	0,696	
K3	3	Raumtemperatur	0,041	0,141	0,755	
G4	4	Eingefroren	0,053	0,078	0,512	Aufgetaut, Nd erkennbar
K4	4	Eingefroren	0,056	0,079	0,588	Aufgetaut, Nd erkennbar
ZG2	4	Eingefroren	0,064	0,145	0,770	Aufgetaut, Nd erkennbar
ZK2	4	Eingefroren	0,069	0,162	0,840	Aufgetaut, Nd erkennbar

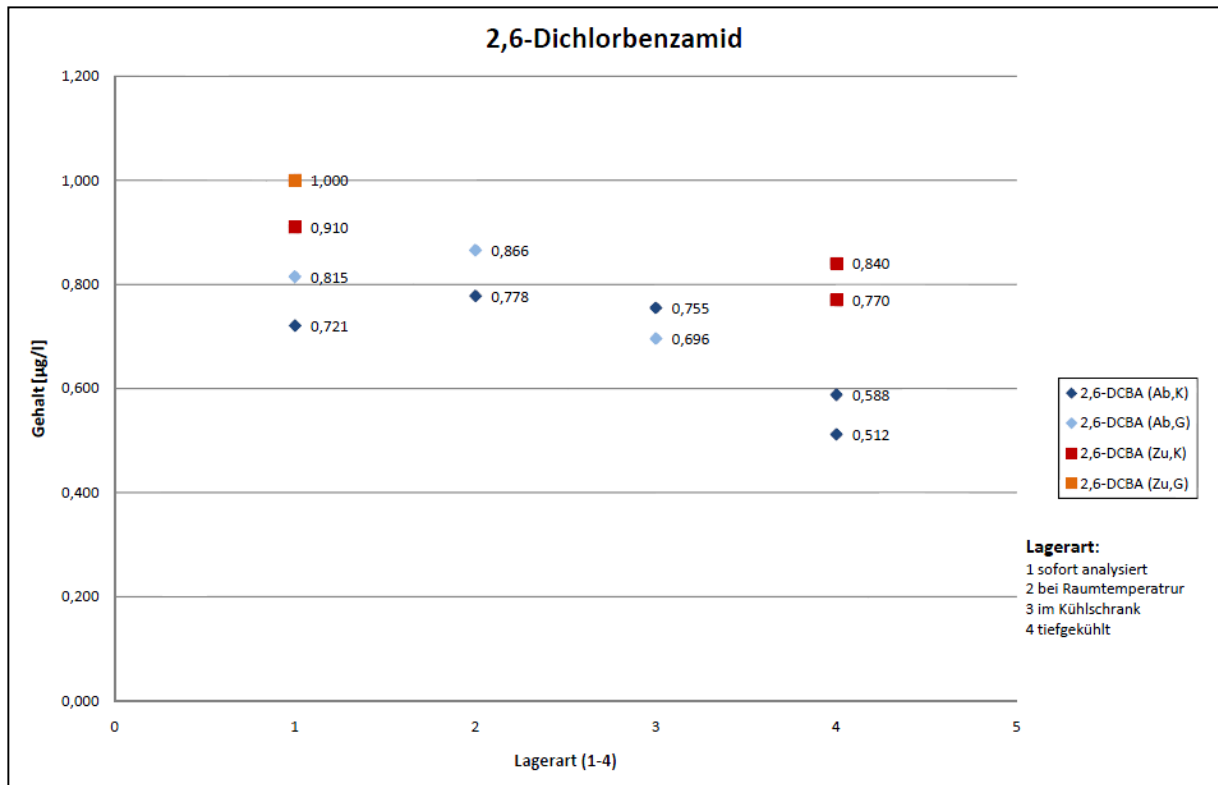


Abbildung 49: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid am 11.11.2010

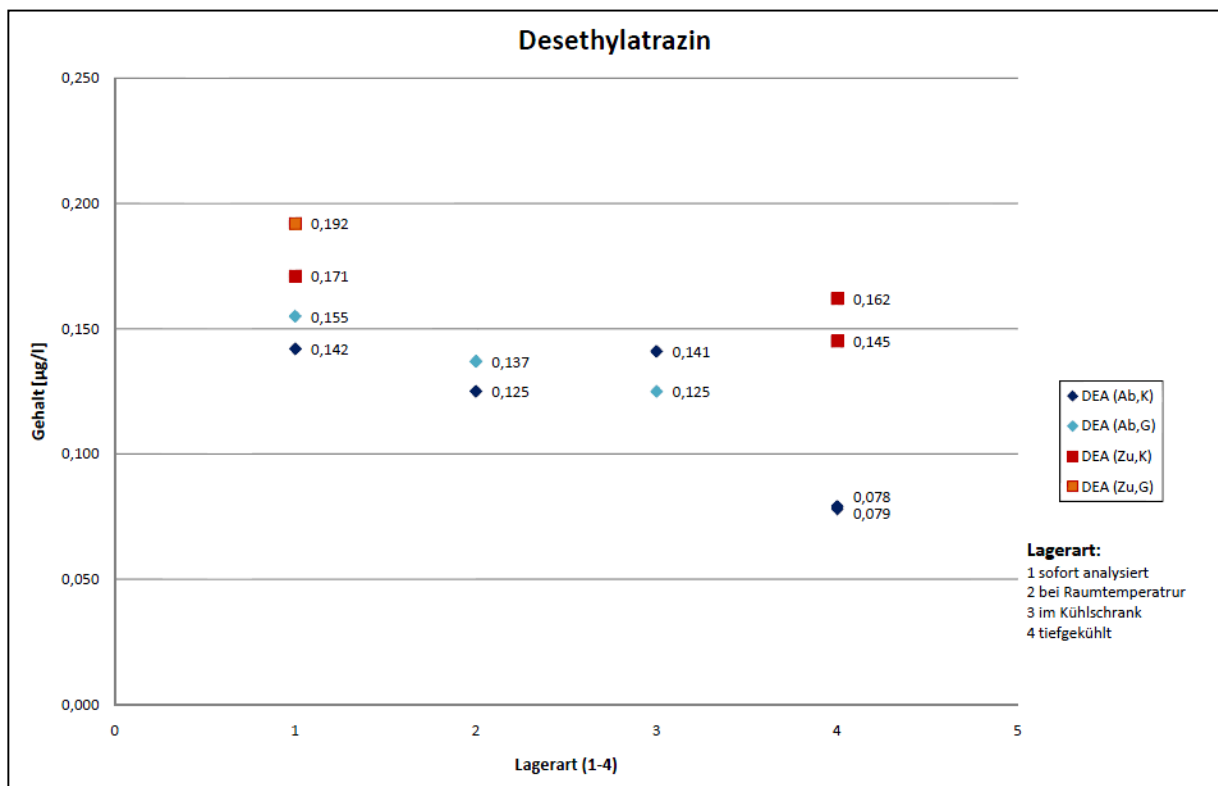


Abbildung 50: Graphische Darstellung von Desethylatrazin am 11.11.2010

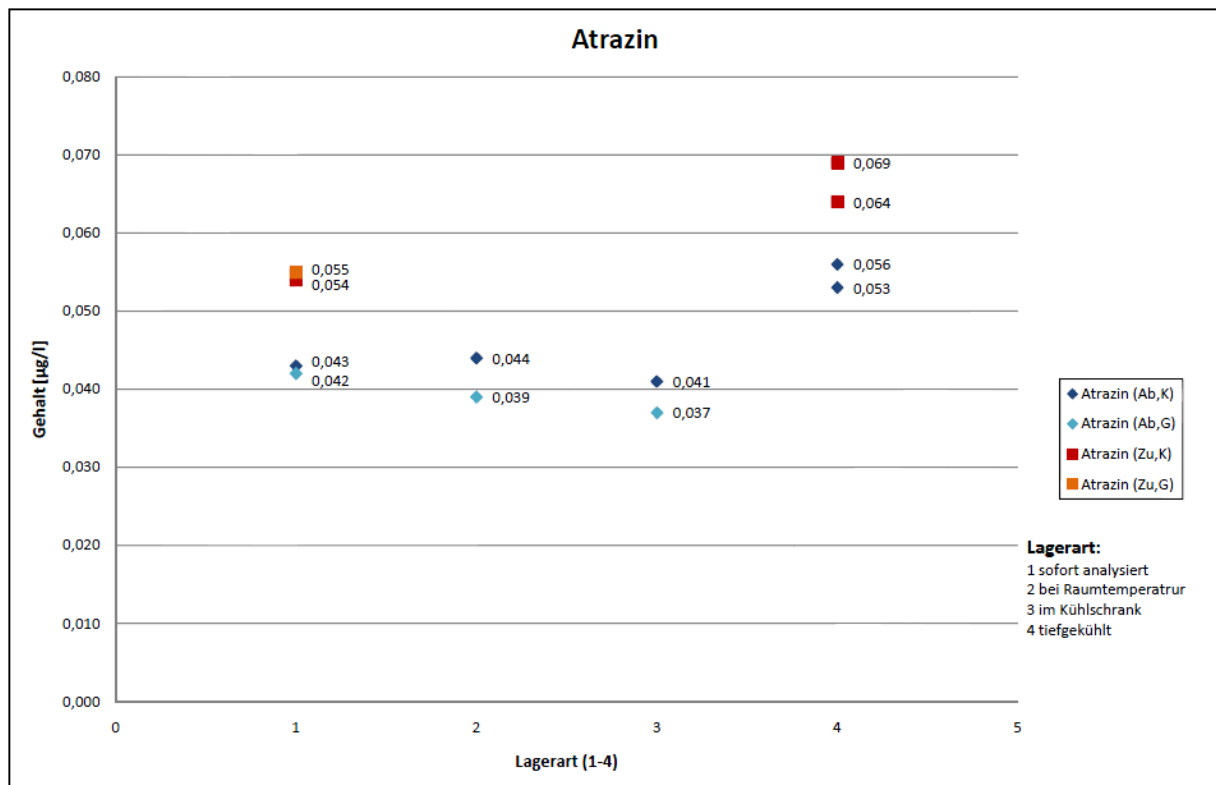


Abbildung 51: Graphische Darstellung von Atrazin am 11.11.2010

6.4.8 Versuchsprogramm vom 02.12.2010

Bei diesen Versuchsreihen wurden die Einstellungen vom 23.09.2010 weiterhin beibehalten und sämtliche Proben im Labor der FA17C-Technische Umweltkontrolle analysiert. Die Quellenstube wurde dieses Mal nur mit dem Wasser der Quelle B gefüllt. Sämtliche Versuche vorher wurden mit einer Mischprobe beider Quellen durchgeführt. Da die Quelle B eine geringere Kontamination an 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin aufweist, erwartet man einen besseren Abbau.

Das Labor der FA17C-Technische Umweltkontrolle forderte als Probenahmegefäße 1 l Glasflaschen.

Die Probenahmegefäße wurden am Ende des Schlauchs gefüllt (siehe Kapitel 6.3.1) und ungekühlt ins Labor transportiert. Sämtliche Proben wurden nicht eingefroren und bei Raumtemperatur zur Analyse geschickt.

Die Ausgangsprobe P0 QS wurde aus der Quellenstube entnommen und die Ausgangsprobe P0 SCH wurde aus dem Schlauch gezogen. Beide Proben wurden nicht eingefroren und bei Raumtemperatur analysiert.

Wie aus Abbildung 52 und Tabelle 26 ersichtlich konnte man bei dieser Versuchsreihe keinen Abbau der Parameter 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin feststellen. Bei dem Versuch P4 wurde zusätzlich nach der Behandlung ein statischer Mischer eingebaut. Der statische Mischer ist aus zwei quaderförmigen Kunststoffsegmenten aufgebaut, die jeweils

eine zentrale Bohrung aufweisen. Die Segmente sind gegeneinander verschiebbar, was zu Querschnittsveränderungen und somit zur Ausbildung von Wirbeln im Flüssigkeitsstrom führt. Durch den Einsatz eines statischen Mixers wird eine bessere Durchmischung des Flüssigkeitsstroms bewirkt. Jedoch konnte man nur geringe Unterschiede zwischen der Probe P3 und P4 feststellen. Man konnte mit keiner Probe den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l erreichen.

Tabelle 26: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 02.12.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0 QS	0,865	0,047	0,154	0	0	0	0
P0 SCH	0,750	0,044	0,143	700	0	0	0
P1	0,783	0,039	0,138	700	30	4,5	186
P2	0,802	0,038	0,148	700	45	6,75	250
P3	0,881	0,039	0,152	500	45	6,75	255
P4	0,806	0,038	0,146	500	45	6,75	255

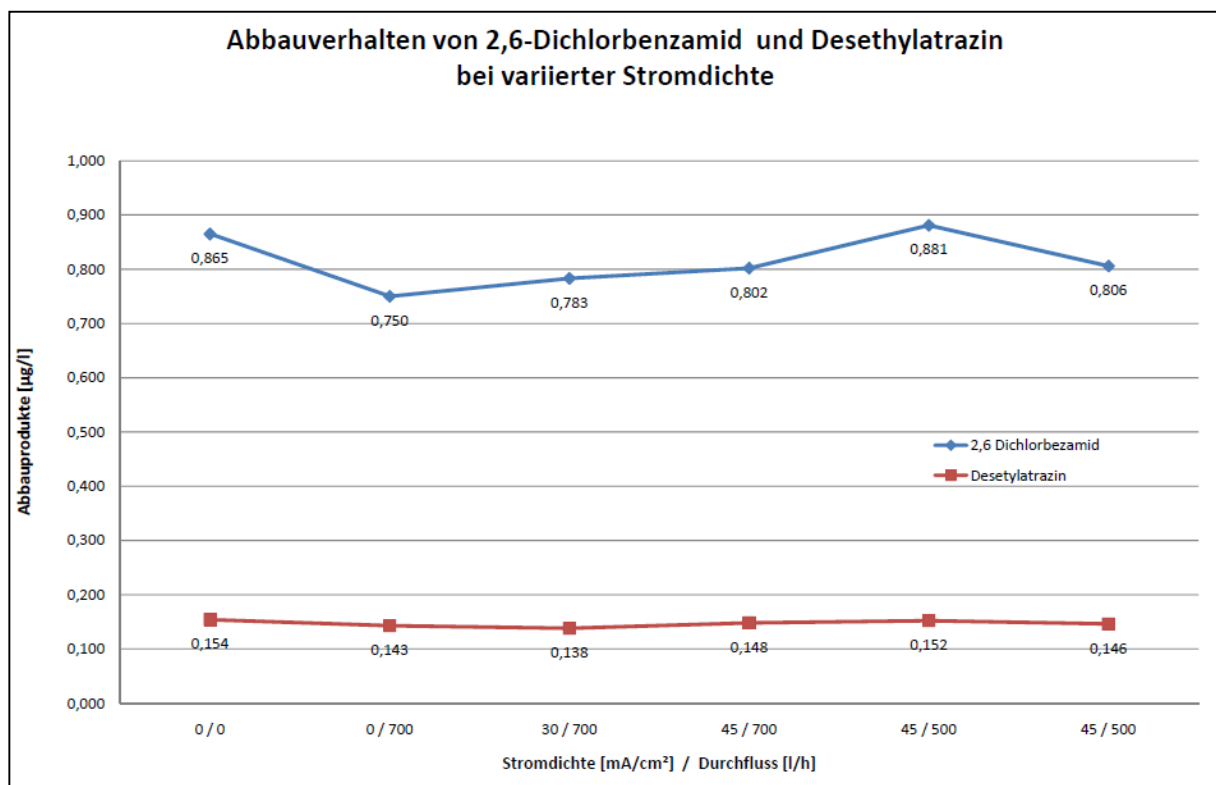


Abbildung 52: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 02.12.2010

6.4.9 Versuchsprogramm vom 16.12.2010

Bei dieser Versuchsreihe variierte man von P1 bis P4 den Durchfluss bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/cm². Dabei wurde die höchst mögliche Einstellung für die Stromdichte verwendet, um das Netzgerät nicht zu überlasten. Zusätzlich zu den üblichen Parametern wurde der Parameter TOC (Total Organic Carbon) mitbestimmt. Der Parameter TOC stellt dabei einen Summenparameter des gesamten organischen Kohlenstoffs in dem Quellwasser dar.

Die Ausgangsprobe P0 wurde bei dieser Versuchsreihe aus dem Schlauch gezogen (siehe Kapitel 6.3.1).

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht und nicht eingefroren. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 53 und Tabelle 27 ersichtlich kam es auch bei dieser Versuchsreihe nur zu einem geringen Abbau der Schadstoffe. Weiters konnte der Parameter TOC nur mit einer geringen Konzentration im Quellwasser nachgewiesen werden. Somit gab es keinen weiteren organischen Kohlenstoff im Wasser, der die Behandlung beeinflussen konnte.

Nur mit dem Versuch P4 wurde beim Parameter Desethylatrazin ein Abbau auf den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von 0,1 µg/l festgestellt. Bei den restlichen Proben konnte man den Grenzwert nicht erreichen.

Tabelle 27: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 16.12.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	TOC	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[mg/l]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0 SCH	0,620	<0,05	0,150	0,900	0	0	0	0
P1	0,520	<0,05	0,140	1,000	700	50	7,5	288
P2	0,560	<0,05	0,130	0,900	500	50	7,5	288
P3	0,560	<0,05	0,110	0,500	300	50	7,5	288
P4	0,410	<0,05	0,100	0,500	100	50	7,5	288

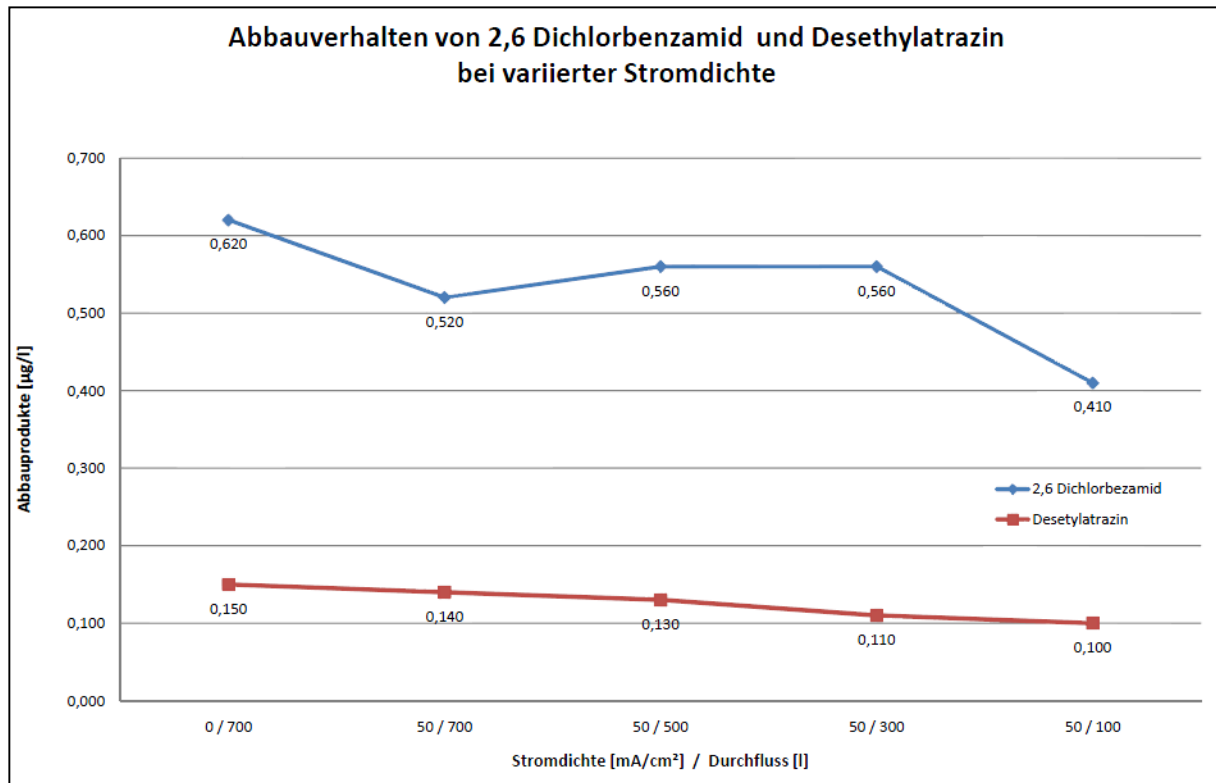


Abbildung 53: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 16.12.2010

6.4.10 Versuchsprogramm vom 28.01.2011

Das Ziel des durchgeführten Untersuchungsprogramms ist die Konzentration von Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid unter den Grenzwert $0,1 \mu\text{g/l}$ zu bringen. Dieser Wert ist im kontinuierlichen Betrieb nur mit dem Parameter Desethylatrazin bei einem geringem Durchfluss und hoher Stromdichte zu erreichen. Aus diesem Grund wird dieser Versuch so angelegt, dass man eine Kreislaufführung, wie in Abbildung 54 dargestellt, simuliert. Da die Quellenstube ein Auffangvolumen von ca. 15 m^3 aufweist, ist eine Behandlung der gesamten Stube zu Zeitaufwendig. Deswegen wird eine Regentonne mit 100 l mit unbehandeltem Quellwasser gefüllt und anschließend eine Kreislaufbehandlung durchgeführt. Das Ziel dabei ist, mehr Oxidationsmittel zu produzieren um die vorhandenen Schadstoffkonzentrationen besser abzubauen. Die Betriebsparameter Durchfluss sowie Stromdichte wurden für diese Versuchsreihe konstant bei 500 l und 45 mA/cm^2 gehalten.

Die Ausgangsprobe P0 wurde bei dieser Versuchsreihe aus dem Schlauch gezogen. Die restlichen Proben P1 bis P4 wurden aus der Regentonne im stündlichen Intervall entnommen. Bei einem Durchfluss der Zelle von 500 l/h und einer Füllmenge der Regentonne von 100 l konnten somit pro Stunde 5 Umläufe simuliert werden. Die gesamte Behandlung des Wassers wurde 4 Stunden durchgeführt. Somit gelangt man zu 20 Gesamtumläufen des Wassers über die Durchflusszelle.

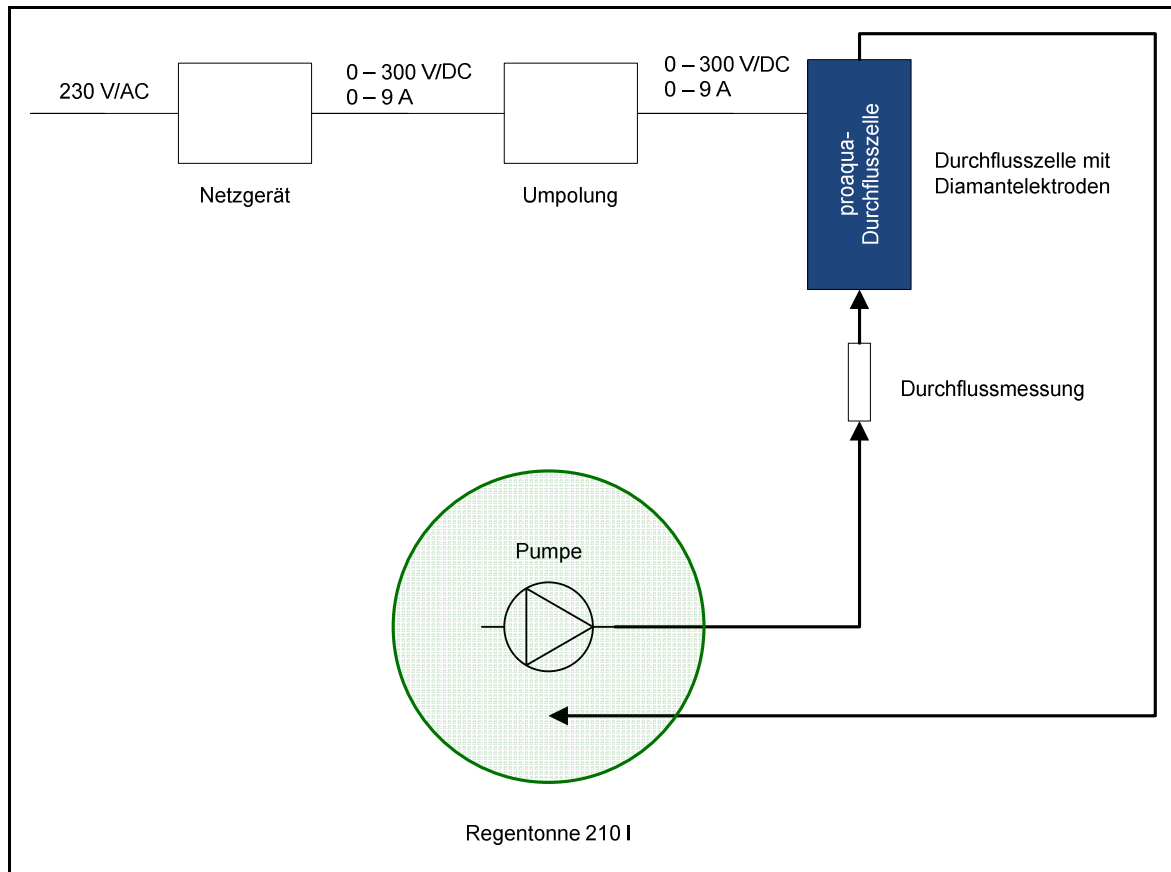


Abbildung 54: Versuchsaufbau für eine Kreislaufführung

Sämtliche Proben wurden nach der Entnahme ins Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik und Technische Chemie GmbH gebracht und nicht eingefroren. Für die Probenahme wurden die vom Labor bereitgestellten 50 ml Tubes verwendet.

Wie aus Abbildung 55 und Tabelle 28 ersichtlich konnte nach einer Stunde bzw. 5 Umläufen der anteilmäßig größte Abbau erzielt werden. Dadurch konnte für den Parameter Desethylatrazin der geforderte Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ erreicht werden. Im weiteren Verlauf des Versuches konnte man nach 4 Stunden Behandlungsdauer bzw. 20 Umläufen sogar die Nachweisgrenze von $0,05 \mu\text{g/l}$ erreichen. Der Parameter 2,6-Dichlorbenzamid hingegen konnte selbst nach 20 Umläufen nicht auf den geforderten Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ abgebaut werden. Die Ausgangstemperatur der 100 l in der Regentonne wurde mit $7,8 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Das Wasser wurde durch die Kreislaufführung stets erwärmt und erreichte nach 20 Umläufen eine Temperatur von $34,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die vermehrte Produktion an Oxidationsmittel konnte man auch einen starken Chlorgeruch wahrnehmen.

Tabelle 28: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 28.01.2010

Probe	2,6-Dichlorbenzamid	Atrazin	Desethylatrazin	Durchfluss	Stromdichte	Strom	Spannung
	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[l/h]	[mA/cm ²]	[A]	[V]
P0 SCH	0,740	<0,05	0,160	500	0	0	0
P1	0,480	<0,05	0,100	500	45	6,75	240
P2	0,400	<0,05	0,080	500	45	6,75	235
P3	0,350	<0,05	0,060	500	45	6,75	230
P4	0,320	<0,05	0,050	500	45	6,75	230

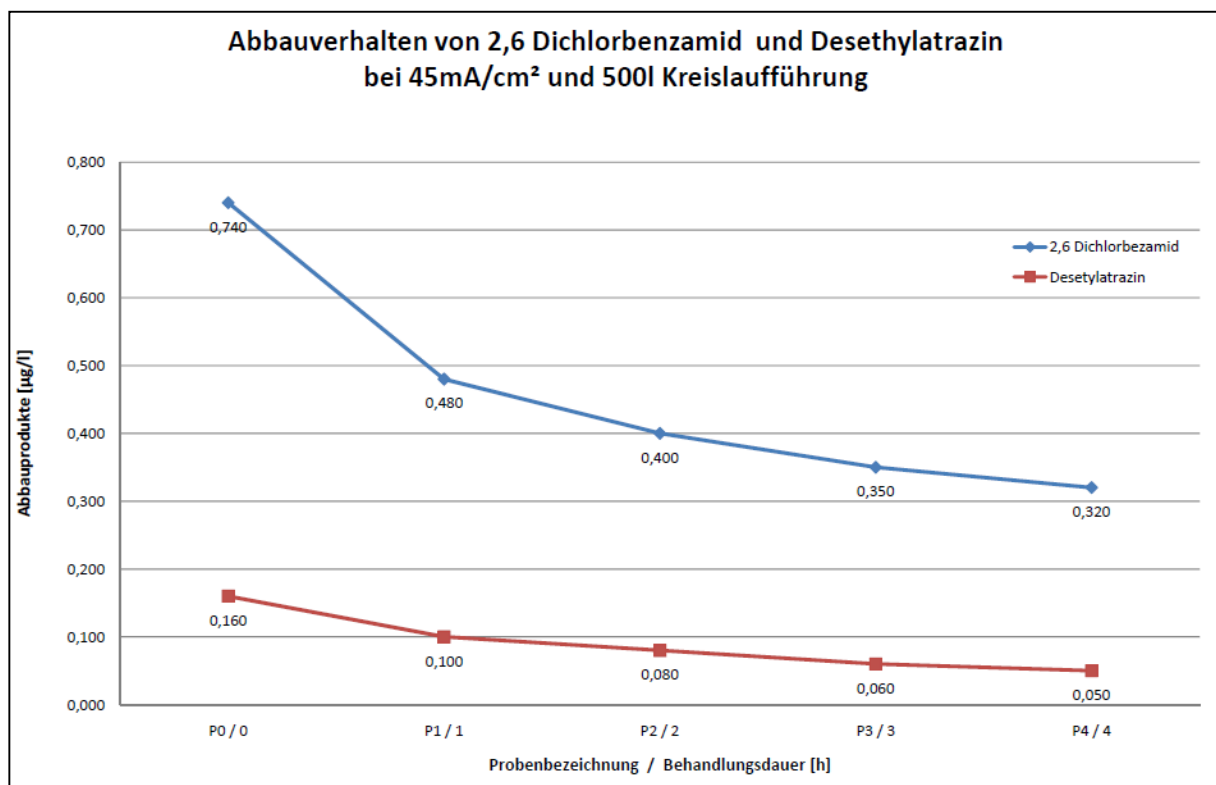


Abbildung 55: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 28.01.2011

6.5 Analytik der mit Pestiziden verunreinigten Proben

Werden die Ausgangsproben der einzelnen Versuchsreihen betrachtet, schwanken diese für den Parameter Desethylatrazin in einem Bereich von 1,04-0,62 $\mu\text{g/l}$ und für den Parameter 2,6-Dichlorbenzamid in einem Bereich von 0,21-0,15 $\mu\text{g/l}$. Dies kann vor allem durch Niederschläge und dem Auswaschen dieser Parameter aus dem Boden ins Quellwasser erklärt werden. Allerdings ist auch zu beachten, dass bei so geringen Konzentrationen die Analytik eine große Rolle spielt. Um dies zu veranschaulichen ist das Versuchsprogramm vom 28.10.2010 bestens geeignet. Die am Versuch beteiligten Labors erhielten für jede Probe unterschiedliche Messwerte. Aus diesem Grund wird mit Hilfe einer

Gegenüberstellung in Tabelle 29 versucht die einzelnen Labors und ihre Messmethoden miteinander zu vergleichen. Zwei der Labors verwenden als Bestimmungsverfahren eine Gaschromatographie, die mit einer Massenspektrometrie gekoppelt ist. Bei den Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheiten wurde nur vom Labor der Fachabteilung 17C der Technischen Umweltkontrolle des Landes Steiermark, eine Parameterspezifische Auskunft erteilt. Dabei ist anzumerken, dass dieses Labor sämtliche Analysen selbst durchführt, während die restlichen Labors die gezogenen Proben zur Analyse fremdvergeben. Die Messunsicherheit ist dabei mit Werten von 20-26 % sehr hoch und erklärt die unterschiedlichen Messwerte zwischen den beteiligten Labors.

Tabelle 29: Gegenüberstellung der beteiligten Labors

Labor	Verfahren	Bestimmungsgrenze	Messunsicherheit
		[µg/l]	[%]
Umweltlabor UTC Technisches Büro für Umwelttechnik	SOP HM MA-M U-2-4 Direktinjektion HPLC-MS / MS	0,05	k.A.
Labor B.a.r.b.a.r.a. Engineering Consulting Research & Service GmbH	ÖNORM EN ISO 11369 GC-MS	0,01	k.A.
Labor der FA17C- Technische Umweltkontrolle	ÖNORM EN ISO 10695 GC-MS	Atrazin: 0,05 DEA: 0,05 2,6-DCBA: 0,10	Atrazin: 20 DEA: 24 2,6-DCBA: 26

Sämtliche Proben aus dem Vorprojekt wurden im BIUTEK-Zivilingenieurbüro DIPL. ING. Dr. H. Effenberger analysiert. Die gezogenen Proben wurden auch hier zur Auswertung fremdvergeben und nach dem SOP GW058 Verfahren durch HPLC-MS analysiert. Die Bestimmungsgrenze des angewendeten Verfahrens ist laut Prüfbericht mit 0,05 µg/l angegeben.

Für sämtliche Pestizide und deren Abbauprodukte gilt in Österreich laut Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 0,1 µg/l. Zur Überprüfung von solch niedrigen Werten sind sehr leistungsfähige Analyseverfahren notwendig. Da sämtliche Triazine in ihrer chemischen Struktur Stickstoff aufweisen, bieten sich zur Analyse dieser Stoffe neben der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) Methoden auch gaschromatographische Verfahren (GC) mit einem NP Detektor an. Dieser Detektor besitzt eine hohe Selektivität und führt zu Chromatogrammen mit wenig Peaks. Bei Absicherungsverfahren von positiven Pestizidbefunden konnte jedoch nachgewiesen werden, dass es sich bei den Peaks nicht um ein Pestizid, sondern um Tris(2-chlorethyl)phosphat handelt. Dieser Stoff ist ein Flammschutzmittel in Farben und Lacken und koeluiert nahezu auf unpolaren Trennphasen mit Simazin und Atrazin. In Abbildung 56 wird die gaschromatographische Auftrennung der Substanzen an einer 30 m DB-5 Kapillarsäule dargestellt. Aus diesem Chromatogramm ist ersichtlich, dass Tris(2-chlorethyl)phosphat das Vorhandensein von Triazin-Verbindungen vortäuscht. [25]

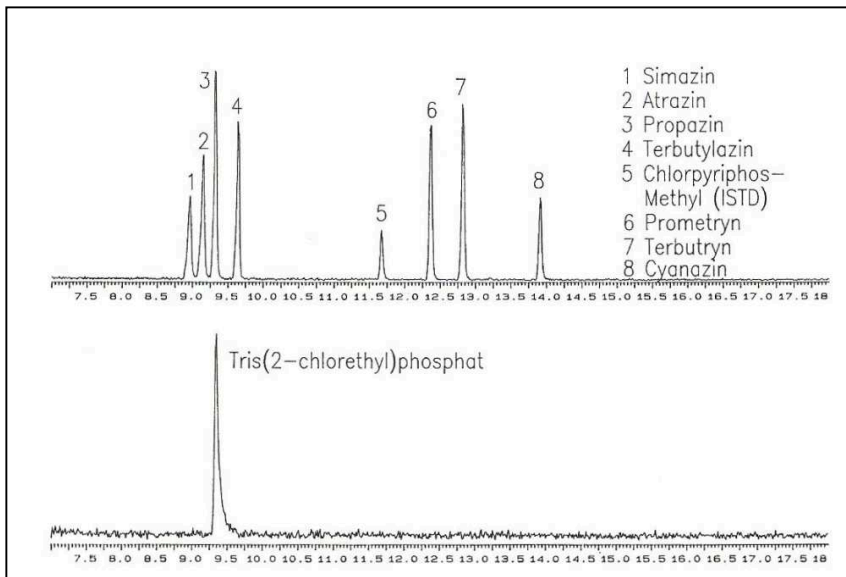


Abbildung 56: Gaschromatographische Auftrennung von Triazinen und Tris(2-chlorethyl)phosphat [25]

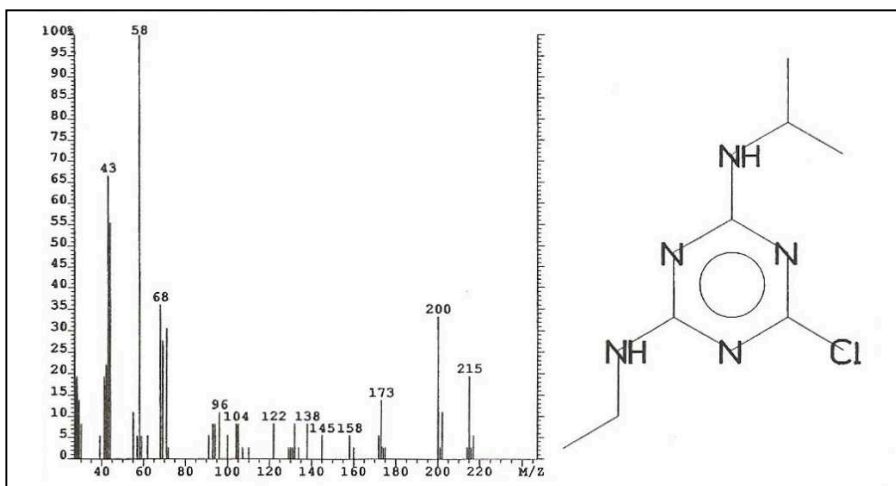


Abbildung 57: Massenspektrum von Atrazin [25]

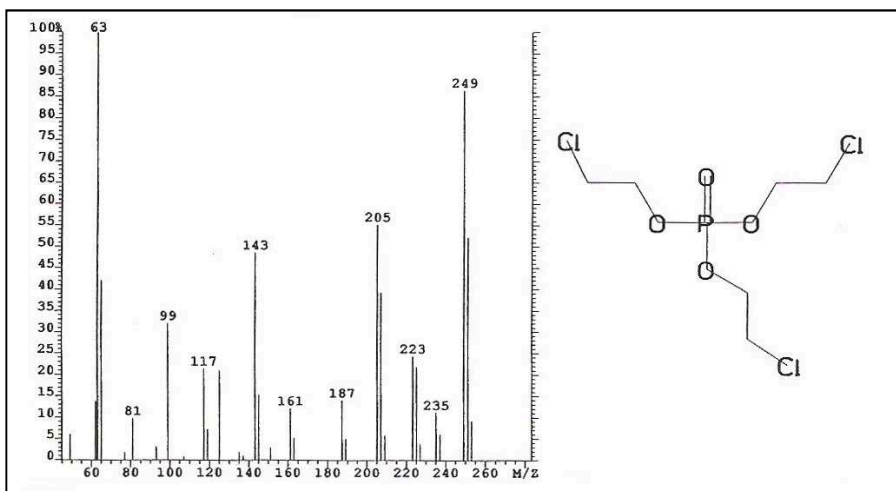


Abbildung 58: Massenspektrum für Tris(2-chlorethyl)phosphat [25]

Eine Absicherung der Analysen auf einer Säule mit unterschiedlicher Polarität oder der Einsatz eines anderen Detektors sind notwendig um einen tatsächlichen positiven Befund zu bestätigen. Das Verfahren der GC-MS ermöglicht ein genaueres Unterscheiden der Substanzen, da sich die Massenspektren für Atrazin (siehe Abbildung 57) und Tris(2-chlorethyl)phosphat (siehe Abbildung 58) erheblich voneinander unterscheiden. [25]

Das Verfahren der Gaschromatographie mit nachfolgender Massenspektrometrie ermöglicht eine Aufklärung der Struktur von unbekanntem Substanzen in der Probe sowie die Identifizierung und mengenmäßige Erfassung von bekannten Substanzen in komplexen Matrizen. Das Massenspektrometer spaltet das Molekül und zeichnet in Massenspektren die spezifische Molekülstruktur auf. Für diese Art der Kopplung wird das Eluat über ein Interface in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Um detaillierte Massenspektren zu erhalten erfolgt diese Einleitung unter einem Hochvakuum. Bei der Gaschromatographie können gepackte Säulen sowie auch Kapillarsäulen verwendet und mit der Massenspektrometrie gekoppelt werden. Der Einsatz von gepackten Säule setzt jedoch einen Separator zur Reduktion des Trägergases voraus. [26] Die Abbildung 59 zeigt den Aufbau des Verfahrens der Gaschromatographie mit nachfolgender Massenspektrometrie.

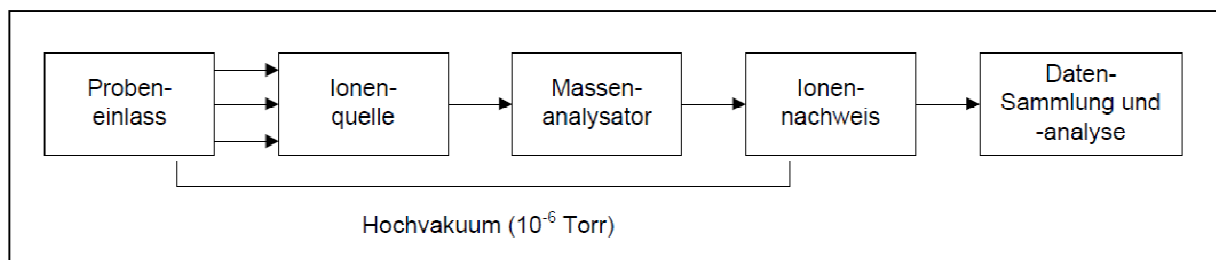


Abbildung 59: Aufbau eines Massenspektrometers mit Gaschromatographie Einlass [27]

Die Moleküle werden im gasförmigen Zustand mit Elektronen beschossen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Bei dieser Elektronenstoßionisation wird beim Auftreffen ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen und es entsteht dabei ein positiv geladenes Molekülion. Die dabei entstehende Überschussenergie im Molekül löst sämtliche chemischen Bindungen im Molekülion auf. Die positiv geladenen Bruchstücke werden in ein Magnetfeld geleitet und beschleunigt. Im Magnetfeld bewegen sie sich auf gekrümmten Bahnen, deren Radien proportional zu den Quadratwurzeln der Ionenmasse sind. Dieses Prinzip beschreibt die Lorenz-Kraft. [26]

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot r^2}{2 \cdot V}$$

m/e.....Masse zu Ladung Verhältnis

Hmagnetische Feldstärke

RRadius der Kreisbahn

VBeschleunigungsspannung

Der abgesonderte Ionenstrahl beinhaltet im konstanten Magnetfeld Ionen, die ein identisches Masse- zu Ladungsverhältnis aufweisen. Beim Auftreffen auf den Kollektor entladen sich die Ionen und geben einen Strom, der proportional zu zur vorhandenen relativen Ionenmenge

der entsprechenden Masse ist. Die Änderung des Magnetfeldes bewirkt, dass mit der Zeit alle Masse- zu Ladungsverhältnisse am Kollektor auftreffen. Dabei wird der entstehende Strom aufgezeichnet und führt zum gewünschten Massenspektrum. Die Abbildung 60 zeigt das Prinzip eines Magnetfeld Massenspektrometers. [26]

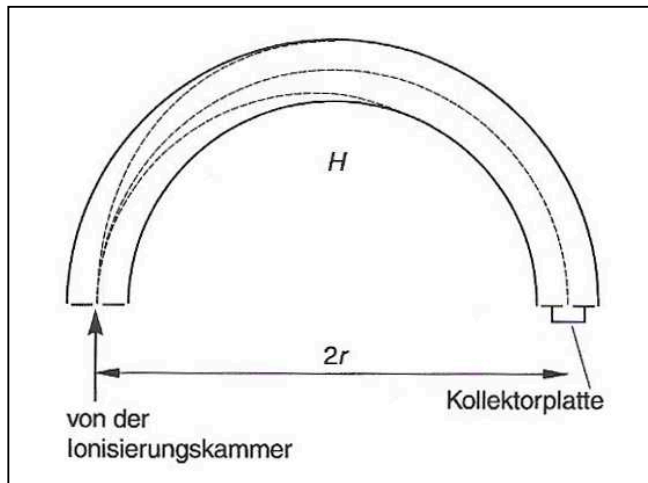


Abbildung 60: Prinzip eines Magnetfeld Massenspektrometers [26]

Beim Betrieb der GC-MS Analyse erfolgt ein Scan über den gesamten Massenbereich. Der Computer vergleicht die aufgezeichneten Peaks des Massenspektrums in der Spektrenbibliothek und identifiziert somit die zu analysierende Substanz. Anschließend erfolgt die qualitative Analyse durch eine Einzelionenregistrierung. Im selected ion monitoring Betrieb wird ein Chromatogramm erstellt, wobei ein Messen nur bei bestimmten signifikanten Massen erfolgt. Dadurch erreicht man, dass alle anderen Substanzen nicht mehr vom Detektor erfasst werden. Durch die gesteigerte Empfindlichkeit um den Faktor 1000 wird das Chromatogramm peakärmer. Addiert man sämtliche Einzelscans über die Retentionszeit, erhält man ein Gesamtionenchromatogramm. Der Computer steuert dabei sämtliche Prozesse und speichert die aufgezeichneten Daten. Pro Sekunde werden viele Massenspektren aufgezeichnet, was eine hohe Rechnerleistung und viel Speicherplatz bedarf. [26]

Die Magnetfeld-Massenspektrometer zeichnen sich durch eine hervorragende Auflösung der Massen aus. Allerdings sind sie sehr groß und in der Anschaffung sehr teuer. In der Praxis ist für die Analytik der GC-MS Kopplung eine genaue Massenaufschlüsselung nicht erforderlich, weshalb einfachere und somit günstigere Detektoren zum Einsatz kommen. [26]

7 Zusammenfassung und Diskussion

Das Ziel des durchgeführten Untersuchungsprogramms ist die Konzentration von Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid unter den Grenzwert $0,1 \mu\text{g/l}$ zu bringen. Dieser Grenzwert konnte bei einigen Versuchsreihen erreicht werden, jedoch bedarf dies einer genaueren Betrachtung.

Die ersten durchgeführten Versuchsreihen wurden auf die positiven Ergebnisse aus dem Vorprojekt abgestimmt. Dabei konnten bei den Versuchsreihen am 13.07.2010 und am 04.08.2010 zwar ein Abbau der Parameter festgestellt werden, jedoch blieb man mit den Ergebnissen über dem Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$.

Aus diesem Grund wurde mit dem Versuchsprogramm vom 08.09.2010 der Einfluss der Kühlung auf die Proben untersucht. Bei jeder Versuchseinstellung (Stromdichte und Durchfluss) wurden zwei gleiche Proben genommen, jedoch unterschiedlich aufbewahrt. Eine der Proben wurde gekühlt ins Labor transportiert und dort sofort eingefroren. Der Transport, die Aufbewahrung und die Analysen der ungekühlten Proben erfolgten bei Raumtemperatur. Bei sämtlichen Analyseergebnissen der eingefrorenen Proben konnte ein verstärkter Abbau der Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid festgestellt werden. Bei einer Einstellung von 60 mA/cm^2 wurden beide Parameter unter den Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ abgebaut. Die Analysen der Proben die nicht eingefroren wurden, zeigten ebenfalls einen Abbau, jedoch konnte hier der Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ nicht erreicht werden. Mit dem Versuchsprogramm vom 23.09.2010 konnten die Ergebnisse und der verbesserte Abbau beim Einfrieren der Probe bestätigt werden. Genauere Analysen, die den Einfluss des Einfrierens der Proben untersuchen sollten, erfolgten am 11.11.2010 durch das Labor der Fachabteilung 17C-Technische Umweltkontrolle in Graz. Neben dem verbesserten Abbaueffekt beim Einfrieren der Proben, wurde auch der Unterschied der Probenahmegefäße untersucht. Das Labor konnte nach dem Auftauen der eingefrorenen Proben einen feinen Niederschlag im Probengefäß erkennen. Es wird vermutet, dass eine Adsorption der Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid an diesen Niederschlag stattfindet, was zu einer Verfälschung der Analyseergebnisse führt. Aus dem Versuchsprogramm des Labors der Fachabteilung 17C-Technische Umweltkontrolle ist ebenfalls ersichtlich, dass die Proben der Kunststoffgefäße eine geringere Kontamination an Schadstoffen aufweisen, als dieselben Proben bei Glasgefäßen. Auch dieser Effekt kann mit Hilfe der Adsorption der Parameter Desethylatrazin und 2,6-Dichlorbenzamid auf der Innenseite der Kunststoffgefäße erklärt werden.

Um den Einfluss von anderen organischen Verunreinigungen im Quellwasser auszuschließen, wurde bei der Versuchsreihe am 16.12.2010 der Parameter TOC mitbestimmt. Es konnten aber nur geringe Konzentrationen von organischem Kohlenstoff im Quellwasser nachgewiesen werden, welche die Behandlung der Anodischen Oxidation nicht beeinflusst. Bei einem Durchfluss von 100 l/h und einer Stromstärke von 50 mA/cm^2 wurde ein starker Abbau beider Parameter ohne Einfrieren der Proben festgestellt. Bei dem Parameter Desethylatrazin konnte ein Abbau auf den laut Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ erreicht werden.

Im kontinuierlich durchgeführten Untersuchungsprogramm konnte nur bei niedrigen Durchflüssen und hohen Stromdichten ein Abbau des Parameters Desethylatrazin auf den Grenzwert von 0,1 µg/l festgestellt werden. Um zusätzliche Erkenntnisse hinsichtlich der Behandlung zu gewinnen, wurde der Versuchsaufbau verändert und eine Kreislaufführung simuliert. Dabei wurde ein Probevolumen von 100 l mit der gleichen Durchflusszelle vier Stunden behandelt. Durch das Umwälzen der Probe wurden mehr Oxidationsmittel produziert, was zu einem verstärkten Abbau der Kontaminationen führte. Für den Parameter Desethylatrazin konnte nach einer Stunde Behandlung der Grenzwert von 0,1 µg/l erreicht werden, nach vier Stunden Behandlungsdauer wurde die Nachweisgrenze von 0,05 µg/l erreicht. Der Parameter 2,6-Dichlorbenzamid erwies sich als resistenter und konnte nach vier Stunden Behandlungsdauer auf eine Konzentration von 0,32 µg/l abgebaut werden. Durch den Versuchsablauf mit der Kreislaufführung konnte somit ein Totalabbau des Parameters Desethylatrazin erreicht werden.

Betrachtet man sämtliche Versuchsreihen, wird ersichtlich, dass diese in großen Zeitabständen erfolgten. Da die Proben zur Analyse der Herbizide vom Untersuchungslabor an ein weiteres Labor in Deutschland abgegeben wurden, kamen die Untersuchungsergebnisse in einem Zeitraum von zwei bis vier Wochen an. Bei der Laborgegenüberstellung in Kapitel 6.5 sind die unterschiedlichen Untersuchungsverfahren aufgelistet. Es wurden bei den Analysen HPLC-MS sowie GC-MS Analysen angewandt, jedoch gibt es kein von der europäischen Union genormtes Untersuchungsverfahren zur Bestimmung von Pestiziden. Somit sind Messunsicherheiten von 20-26 % für einzelne Parameter bei den Analyseverfahren angegeben.

Durch das Verfahren der Anodischen Oxidation lassen sich Herbizidkontaminationen in Quell- und Brunnenwasser abbauen. Der Abbaugrad ist dabei durch den Durchfluss und die Stromstärke geregelt. Sämtliche Versuchsreihen zeigen dabei, dass ein niedriger Durchfluss eine längere Kontaktzeit der Diamantelektroden mit dem zu behandelnden Medium bedeuten, was zu einer höheren Produktion an Oxidationsmittel führt. Eine hohe Stromstärke bei der Behandlung bedeutet aber auch mehr Stromverbrauch was sich unmittelbar auf die Kosten auswirkt. Durch die erhöhte Produktion an Oxidationsmittel ist ebenfalls ein verstärkter Chlorgeruch wahrnehmbar.

Angesichts der unzureichenden Behandlungsergebnisse sowie durch den niedrigen Kenntnisstand der Wirkungsweise von Oxidationsmittel auf komplexe organische Substanzen, kann das Verfahren der Anodischen Oxidation unter den getesteten Rahmenbedingungen im Bereich des Herbizidabbaus im Quell- und Brunnenwasser, welches zur Trinkwasserversorgung genutzt wird, nicht eingesetzt werden.

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: RICHTLINIE 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik., vol. Amtsblatt: Nr. L327 vom 22/12/2000, 2000.
- [2] B. Streit: Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [3] W. Eilmsteiner, G. Lorbeer: Pestizide, Chlorkohlenwasserstoffe und anorganische Inhaltsstoffe im Niederschlag, Wien, Umweltbundesamt GmbH, 1996.
- [4] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft Umwelt und Wasserwirtschaft: Grüner Bericht 2010, Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2010.
- [5] R. Sattelberger: Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten im nicht Land- und Forstwirtschaftlichen Bereich, Wien, Umweltbundesamt GmbH, 2001.
- [6] J. Falbe, M. Regitz: Römpf-Chemie Lexikon, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1990.
- [7] W. Kusharyoto: Strukturelle Untersuchungen an Atrazin- und 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure spezifischen Antikörperfragmenten mittels molecular modelling und ortspezifischer Mutagenese, Stuttgart, Dissertation am Institut für Technische Biochemie der Universität Stuttgart, 2001.
- [8] Umweltbundesamt: Parameterinformationsblatt Atrazin und Desethylatrazin, Wien, Umweltbundesamt GmbH, 2005.
- [9] T. Hillenbrand, F. Marscheider-Weidemann, M. Strauch, J. Matthes: Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie Datenblatt Atrazin, Deutschland, 2006.
- [10] R. Goodchild: Atrazin Concentrations in Austrias Surface Waters 1992 - 1998, Wien, Umweltbundesamt GmbH, 1999.
- [11] Chemical Book [URL]: http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx., Stand April 2011.
- [12] K. Wruss, et al.: Name des Posters: Beurteilung der Atrazin- und Desethylatrazinkonzentrationen im Grundwasser, Wien, ESW Consulting WRUSS ZT GmbH, Abteilung Wasserwirtschaft WA2, Amt der NÖ Landesregierung, Department für Umweltgeowissenschaften, Universität Wien.

- [13] European Food Safety Authority: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dichlobenil, Parma, EFSA Journal, 2010.
- [14] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wassergüte in Österreich - Jahresbericht 2006, Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Sektion VII Nationale Wasserwirtschaft, 2006.
- [15] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wassergüte in Österreich - Jahresbericht 2010, Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Sektion VII Nationale Wasserwirtschaft, 2010.
- [16] W. Roeske: Trinkwasserdesinfektion, München, Oldenburg Industrieverlag GmbH, 2007.
- [17] H. Menapace, R. Hermann: Vergleich elektrochemischer und physikalischer Verfahren zur (Ab)wasserbehandlung und Desinfektion, Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [18] D. Allgoewer, et al.: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Berlin, Wilhelm Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, 1985.
- [19] pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH [URL]: <http://www.proaqua.cc/produkte/index.html>., Stand 04.05.2011.
- [20] H. Menapace, et al.: Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern, Leoben, Montanuniversität Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, 2009.
- [21] I Tröster, et.al.: Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes, Braunschweig, Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, 2002.
- [22] A. Kraft: Dotierte Diamantelektroden neue Trends und Entwicklungen, Galvanotechnik., Eugen G. Leuze Verlag, 2008.
- [23] Condias Conductive Diamond Products [URL]: http://condias.de/cms/front_content.php?idcat=4., Stand 10.05.2011.
- [24] H. Menapace, J. Adam: Behandlung von pestizidbehandeltem Quellwasser mittels Anodischer Oxidation, Leoben, Montanuniversität Leoben am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, 2009.

- [25] L. Matter: Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Kappilar-GC, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [26] J. Böcker: Chromatographie industrielle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, Würzburg, Vogel Verlag und Druck GmbH & Co. KG, 1997.
- [27] P.J. Baugh: Gaschromatographie eine anwenderorientierte Darstellung, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1997.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
a	Jahr
A	Ampere
AC/DC	Alternating Current/Direct Current
ADI	Acceptable Daily Intake
AOP	Advanced Oxidation Process
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BGBI.	Bundesgesetzblatt
bw	bodyweight
ca.	zirka
CAS	Chemical Abstracts Service
COD	Chemical Oxygen Demand)
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	day
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EAOP	Electrochemical Advanced Oxidation Process
EN	Europäische Norm
etc.	et cetera
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
FA	Fachabteilung
GC	Gaschromatographie
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ha	Hektar

HFCVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
HGG	Hydrographiegesetz
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HTHP	High Temperature High Pressure
kg	Kilogramm
km ²	Quadratkilometer
l	Liter
LD50	Mittlere Lethale Dosis
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
mg	Milligramm
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NP Detektor	Nitrogen Phosphorous Detektor
Nr.	Nummer
Ö-Norm	Österreichische Norm
PSM	Pflanzenschutzmittel
RNA	Ribonukleinsäure
R-Satz	Risiko Satz
SOP	Standard Operating Procedure
S-Satz	Sicherheits Satz
t	Tonne
TOC	Total Organic Carbon
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung
V	Volt
WGEV	Wassergüte-Erhebungsverordnung
z.B.	zum Beispiel
°C	Grad Celsius
a	Jahr
abh.	abhängig
etc.	et cetera
UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
v.a.	vor allem
z.Z.	zur Zeit
Zn	Zink

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Pestizide nach der Unterteilung auf Zielorganismen [2]	5
Tabelle 2: Menge der eingesetzten Pestizide in Österreich von 1994 bis 2009 [4]	7
Tabelle 3: Pflanzenschutzmitteleinsatz von Organismen bzw. deren Inhaltsstoffen 2009 [4]	9
Tabelle 4: Stoffeigenschaften von Atrazin	16
Tabelle 5: Stoffeigenschaften von Desethylatrazin [11]	16
Tabelle 6: Stoffeigenschaften von Dichlobenil [11]	18
Tabelle 7: Stoffeigenschaften von 2,6-Dichlorbenzamid [11]	18
Tabelle 8: Vorteile und Nachteile der UV-Desinfektion [17]	26
Tabelle 9: Vorteile und Nachteile des Aktivkohlefilters	29
Tabelle 10: Vorteile und Nachteile des Membranverfahrens [17]	32
Tabelle 11: Vorteile und Nachteile des Ozonverfahrens [17]	35
Tabelle 12: Vorteile und Nachteile der Anodischen Oxidation [17]	37
Tabelle 13: Bewertung der Verfahren	37
Tabelle 14: Oxidationsmittel und ihr elektrochemisches Potential [21]	39
Tabelle 15: Technische Daten des verwendeten Durchflussreaktors aus dem Vorprojekt	46
Tabelle 16: Technische Daten des verwendeten Durchflussreaktors aus dem aktuellen Projekt	46
Tabelle 17: Technische Daten - Netzgerät	47
Tabelle 18: Technische Daten - Tauchpumpe	47
Tabelle 19: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 13.07.2010	51
Tabelle 20: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 04.08.2010	52
Tabelle 21: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 26.08.2010	54
Tabelle 22: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 08.09.2010	55
Tabelle 23: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 23.09.2010	58
Tabelle 24: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 28.10.2010	61
Tabelle 25: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 11.11.2010	63
Tabelle 26: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 02.12.2010	66
Tabelle 27: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 16.12.2010	67
Tabelle 28: Ergebnisse und Versuchsprogramm vom 28.01.2010	70
Tabelle 29: Gegenüberstellung der beteiligten Labors	71

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Wirkstoffmengen in Verkehr gebrachter Pflanzenschutzmittel [4].....	8
Abbildung 2: Vertreter der s-Triazine und deren Derivate [7]	12
Abbildung 3: Chemische Strukturformel von Atrazin [11].....	13
Abbildung 4: Abbau von Atrazin im Boden [12].....	14
Abbildung 5: Chemische Strukturformel von Desethylatrazin [11].....	15
Abbildung 6: Chemische Strukturformel von Dichlobenil [11].....	17
Abbildung 7: Chemische Strukturformel von 2,6-Dichlorbenzamid [11].....	17
Abbildung 8: Mittelwerte der Messstellen für Atrazin und Desethylatrazin von 1992 – 2004 [14].....	20
Abbildung 9: Atrazin – Entwicklung der jährlichen Schwellenwertüberschreitungen von Poren-, Karst- und Kluftgrundwassermessstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der verfügbaren Messstellen in oberflächennahen Grundwasserkörpern und -Gruppen (1.1.1997 bis 31.12.2009). [15].....	20
Abbildung 10: Desethylatrazin – Entwicklung der jährlichen Schwellenwertüberschreitungen von Poren-, Karst- und Kluftgrundwassermessstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der verfügbaren Messstellen in oberflächennahen Grundwasserkörpern und -Gruppen (1.1.1997 bis 31.12.2009) [15].....	21
Abbildung 11: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Burgenland, Kärnten und Steiermark [14].....	22
Abbildung 12: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Burgenland, Kärnten und Steiermark [14].....	22
Abbildung 13: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Wien, Niederösterreich und Oberösterreich [14].....	23
Abbildung 14: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Wien, Niederösterreich und Oberösterreich [14].....	23
Abbildung 15: Atrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Salzburg, Tirol und Vorarlberg [14].....	24
Abbildung 16: Desethylatrazin belastete Porengrundwassermessstellen der Bundesländer Salzburg, Tirol und Vorarlberg [14].....	24
Abbildung 17: Fließbild einer UV-Desinfektionsanlage [16]	25
Abbildung 18: Adsorptions-Isotherme nach Freundlich [18].....	28
Abbildung 19: Zylinderförmiger Druckbehälter aus Stahl nach Pomona System [18].....	29
Abbildung 20: Prinzip der Membranfiltration [16]	30
Abbildung 21: Einteilung der Membranverfahren nach Partikel- und Molekülgröße [16]	30

Abbildung 22: Darstellung einer Membran aus gebündelten Hohlfasern [16].....	31
Abbildung 23: Ozonbildung im elektrischen Wechselfeld durch Röhren- und Plattenbau [16]	34
Abbildung 24: Fließbild einer Ozonerzeugung mit Luft oder Sauerstoff [16].....	35
Abbildung 25: Aufbau und Funktionsweise des Reaktors der Anodischen Oxidation [19].....	36
Abbildung 26: Einsatzmaterialien für Elektroden und deren Potential [21].....	40
Abbildung 27: Diamantelektrodenherstellung auf einem Titanträger [20].....	41
Abbildung 28: Passivierungseffekt bei eingesetztem Titanträger [20].....	42
Abbildung 29: Diamantelektrodenherstellung auf einem Kunststoffträger [20].....	42
Abbildung 30: Desethylkonzentration in Abhängigkeit von der Durchflussrate aus dem Vorprojekt [24].....	44
Abbildung 31: Versuchsaufbau im Quellschutzhaus.....	48
Abbildung 32: Links: Schlauch von Pumpe zur Durchflussmessung (1), Durchflussmessung (2), Durchflusszelle (3), Schlauch nach Durchflusszelle (Probenahme) (4), Stromanschluss (5), Rechts: Umpoleinrichtung (6), Netzgerät (7).....	48
Abbildung 33: Geflieste Quellenstube im Quellhaus.....	49
Abbildung 34: Probenahme aus dem Schlauch (links) und aus der Tonne (rechts).....	50
Abbildung 35: Kühltisch mit Kühlboxen für den Transport der Proben.....	50
Abbildung 36: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 13.07.2010.....	51
Abbildung 37: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 04.08.2010.....	53
Abbildung 38: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom 26.08.2010.....	54
Abbildung 39: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 700 l/h am 08.09.2010	56
Abbildung 40: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 400 l/h am 08.09.2010	56
Abbildung 41: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 700 l/h am 08.09.2010.....	57
Abbildung 42: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 400 l/h am 08.09.2010.....	57
Abbildung 43: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 700 l/h am 23.09.2010	59
Abbildung 44: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid bei 500 l/h am 23.09.2010	59
Abbildung 45: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 700 l/h am 23.09.2010.....	60
Abbildung 46: Graphische Darstellung von Desethylatrazin bei 500 l/h am 23.09.2010.....	60
Abbildung 47: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid am 28.10.2010.....	62
Abbildung 48: Graphische Darstellung von Desethylatrazin am 28.10.2010.....	62
Abbildung 49: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid am 11.11.2010.....	64
Abbildung 50: Graphische Darstellung von Desethylatrazin am 11.11.2010.....	64

Abbildung 51: Graphische Darstellung von Atrazin am 11.11.2010	65
Abbildung 52: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 02.12.2010	66
Abbildung 53: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 16.12.2010	68
Abbildung 54: Versuchsaufbau für eine Kreislaufführung	69
Abbildung 55: Graphische Darstellung von 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylatrazin am 28.01.2011	70
Abbildung 56: Gaschromatographische Auftrennung von Triazinen und Tris(2- chlorethyl)phospat [25]	72
Abbildung 57: Massenspektrum von Atrazin [25].....	72
Abbildung 58: Massenspektrum für Tris(2-chlorethyl)phospat [25].....	72
Abbildung 59: Aufbau eines Massenspektrometers mit Gaschromatographie Einlass [27] ...	73
Abbildung 60: Prinzip eines Magnetfeld Massenspektrometers [26]	74

