

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden konventionelle Methoden der Abwasserbehandlung sowie der Trinkwasseraufbereitung mit der photokatalytischen Umsetzung im Labormaßstab verglichen. Die photokatalytische Umsetzung, unter Verwendung von zwei neu entwickelten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid, wurde der Chlorung, UV-Bestrahlung und der Ozonung gegenübergestellt. Dies erfolgte anhand von Reaktionen ausgewählter Modellanalyten. Als Vergleichskriterien wurden der Abbau der Primärsubstanzen sowie die Entstehung möglicher Transformationsprodukte festgelegt.

Zunächst erfolgte die Entwicklung und Optimierung der Analyseverfahren zur Quantifizierung von Metformin (GC-MS und LC-MS/MS) und Gabapentin (LC-MS/MS). Für die Entwicklung der Photokatalysatoren waren die Auswahl und die Charakterisierung (u. a. Partikelgrößenbestimmung, REM, BET, XRD) geeigneter Rohstoffe notwendig. Ausgehend von diesen Rohstoffen wurden zwei photokatalytisch aktive Materialien auf Basis von Titandioxid mittels Aufbaugranulation generiert und das Verfahren anhand der für diesen Zweck gewählten Modellschubstanz Methylblau optimiert. Die Materialien bestanden zum einen aus einem Siliciumdioxid-Granulat mit Nano-Titandioxid-Beschichtung, und zum anderen aus einem Titandioxid-Siliciumdioxid-Mischgranulat unter Verwendung eines Submikro-Pulvers.

Potentielle oxidative Transformationsprodukte der Modellschubstanz Metformin und Gabapentin wurden durch die Umsetzung in einer elektrochemischen Zelle generiert. Anhand des nachgeschalteten Massenspektrometers (MS) konnten erste Strukturhinweise gewonnen werden. Zusätzlich wurden die Proben mit der Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS) und der Flüssigchromatographie-hochaufgelöste Massenspektrometrie (LC-HRMS) analysiert sowie nach Verfügbarkeit anhand von authentischen Standards identifiziert. Für Metformin konnten das 4-Amino-2-imino-1-methyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (AIMT) und das 1-Methylbiguanid identifiziert und Strukturen und Reaktionsmechanismen für eine Vielzahl von entstandenen Oxidationsprodukten postuliert werden. Für Gabapentin konnte das Laktam des Gabapentins identifiziert sowie verschiedene weitere Transformationsprodukte und Reaktionswege aufgestellt werden. Anschließend wurden die ausgewählten Arzneimittel unter modellhaften Bedingungen der Abwasserbehandlung sowie der Trinkwasseraufbereitung umgesetzt, um die Effektivität der Verfahren zu evaluieren sowie mögliche Transformationsprodukte zu identifizieren. Hierbei erfolgte die Exposition durch energiereiche UV-Strahlung, die Umsetzung mit Ozon sowie unter photokatalytischen Bedingungen bei Verwendung der beiden generierten Katalysatoren. Für Gabapentin erfolgte zusätzlich bei der UV-Bestrahlung eine Zugabe von Wasserstoffperoxid sowie die Umsetzung mit Natriumhypochlorit. Als effektivste Methode für Metformin erwies sich der Abbau unter photokatalytischen Bedingungen mit dem Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischgranulat. Für Gabapentin war die Transformation unter Zusatz von Natriumhypochlorit am effizientesten, jedoch konnten dabei chlorierte Transformationsprodukte detektiert werden.

Abstract

In this work, conventional methods of water treatment were compared with the photocatalytic conversion on a laboratory scale. The photocatalytic reaction using two newly developed catalysts based on titanium dioxide was compared to the chlorination, UV irradiation and ozonation. This was done by reactions of selected model analytes. As comparison criteria, the degradation of the primary substances and the formation of possible transformation products were determined. First of all, the development and optimization of the analytical methods for the quantification of metformin (GC-MS and LC-MS/MS) and gabapentin (LC-MS/MS) were carried out. For the development of the photocatalysts, a selection and characterization (particle size distribution, REM, BET, XRD) of suitable raw materials were done. Based on these raw materials, two photocatalytically active materials based on titanium dioxide were generated by high shear granulation. The production process was optimized on the basis of the model substance methylene blue which was selected for this purpose. The materials consisted, on the one hand, of a silica granulate with a nano-titania coating and, on the other hand, of a titanium dioxide-silicon dioxide mixed granulate using a submicron powder. Potential oxidative transformation products of the model substances metformin and gabapentin were generated by the reaction in an electrochemical cell coupled with a mass spectrometer (MS). This method was used to obtain first structural hints. In addition, the samples were analyzed by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and liquid chromatography high-resolution mass spectrometry (LC-HRMS) and identified on their availability using authentic standards. 4-amino-2-imino-1-methyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazine (AIMT) and 1-methylbiguanide were identified for metformin and various structures and reaction mechanisms for a variety of resulting oxidation products were postulated. The lactam of gabapentin could be identified for Gabapentin as well as various other transformation products and reaction pathways. Subsequently, the selected drugs were transformed under model water treatment conditions to evaluate the effectiveness of the procedures and identify possible transformation products. The exposure was carried out with high-energy UV radiation and the reaction with ozone and under photocatalytic conditions using the two generated catalysts. UV irradiation with the addition of hydrogen peroxide and the reaction with sodium hypochlorite were also performed for Gabapentin. Degradation under photocatalytic conditions with silica-titanium dioxide mixed granules proved to be the most effective method for metformin. The transformation was most efficient for gabapentin with the addition of sodium hypochlorite, but chlorinated transformation products were detected.