

ZUSAMMENFASSUNG

Der pharmazeutische Wirkstoff Carbamazepin (CBZ) erreicht über gereinigtes Abwasser die Oberflächengewässer, gelangt von dort über die Uferfiltration ins Grundwasser und ist in Spuren noch im Trinkwasser nachweisbar. Obwohl er unter Umweltbedingungen als persistent gilt, wurde während der anaeroben Bodenpassage eine Elimination festgestellt, sodass sich daraus Entfernungspotentiale unter reduzierenden Bedingungen im Untergrund ableiten lassen. Das Verhalten und der Verbleib von CBZ im reduktiven Milieu sind noch weitgehend unbekannt und stehen im Fokus der vorliegenden Arbeit. Ziel ist es, durch die Identifikation möglicher reduktiver Transformationspfade das Verständnis für Abbau- und Umsetzungsvorgänge im Anaeroben zu vertiefen. Der abiotische und biologische Einfluss auf die reduktive Transformation sind dabei zentrale Fragestellungen. Mittels naturnaher Bodensäulen wird der Uferfiltrationsprozess im Labormaßstab simuliert. Begleitende Batch-Experimente (katalytische Hydrierung, Redoxchemie, biologischer Abbau, Sorption) untersuchen, inwiefern die Mikrobiologie und/oder abiotische Umsetzungsprozesse für die Entfernung im Untergrund verantwortlich sind.

Sowohl in abiotischen als auch biologischen Testsystemen konnte CBZ erfolgreich reduziert werden. Mittels katalytischer Hydrierung wurden zwei reduktive Transformationspfade und deren Produkte identifiziert – darunter der Hauptpfad zum 10,11-Dihydro-Carbamazepin (DiH-CBZ), welches auch quantifiziert werden konnte. In anaeroben, biologisch aktiven Abbauversuchen kommt es neben der Bildung von DiH-CBZ zur einer Abspaltung bzw. Anlagerung funktioneller Gruppen, was typisch für Phase-II-Reaktionen in mikrobiellen Prozessen ist. Dies weist auf den biologischen Einfluss bei der reduktiven Umsetzung von CBZ hin. Die Transformation zu DiH-CBZ kann in diesem Testsystem auch abiotisch gekoppelt ablaufen.

Im Ablauf der anaeroben Bodensäulen konnte DiH-CBZ ausschließlich im sulfatreduzierenden z.T. methanogenen Milieu nachgewiesen werden. Weiterhin wurde hier eine Teilhydrierung bis zum (8H)-CBZ beobachtet, die nicht in den begleitenden Abbautests nachgewiesen wurde, sodass deren Bildung wahrscheinlich abiotisch erfolgt. Die hohe Stabilität des Wirkstoffs in abiotischen Versuchen im Redoxsystem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bestätigen, dass erst sulfatreduzierende Bedingungen die Reduktion des Wirkstoffs ermöglichen. Weiterhin scheint die Transformation nicht in der freien Phase sondern an einer Oberfläche stattzufinden. Daher ist eine Adsorption des Moleküls an die Bodenmatrix nötig, wobei ein hoher C_{org} -Gehalt der Untergrundmatrix vorteilhaft ist. Die elektrochemische Umsetzung und katalytische Hydrierung zeigten hohe Umsetzungsraten zu DiH-CBZ im Bereich von 75-90 %. In biologisch aktiven Testsystemen dagegen erfolgt die Umsetzung weitaus langsamer und im Bereich weniger Prozentpunkte. Um die Umweltrelevanz der reduktiven Umsetzung von CBZ zu prüfen, wurden Feldproben von anaeroben Uferfiltrationsstandorten auf mögliche reduzierte Transformationsprodukte analysiert. Es zeigte sich, dass im Feld neben der hier untersuchten reduktiven Umsetzung noch weitere Eliminationsprozesse von Bedeutung sind.

Die vorliegende Studie zeigt detailliert verschiedene reduktive Transformationspfade und deren Produkte von CBZ sowie biotische und abiotische Einflüsse auf. Dennoch kann das in der Praxis beobachtete hohe Entfernungspotential des Wirkstoffes unter anaeroben Bedingungen im Labor nicht vollständig abgebildet und daher nicht abschließend geklärt werden.

ABSTRACT

The antiepileptic drug carbamazepine (CBZ) reaches the water cycle via the effluent of waste water treatment plants and is ubiquitously present in the anthropogenic water cycle. Therefore, the substance may pose a potential risk for the local potable water supply. Despite of its persistent behavior in the aquatic environment under anaerobic redox conditions at (river) bank filtration sites a removal of CBZ was frequently observed. Relevant transformation paths and products (TP) as well as the biological and abiotic impact on this effect is widely unknown and therefore focused in this study. The reductive transformation of CBZ was studied, using abiotic systems (catalytic hydrogenation, redoxchemistry, sorption) as well as biologically active systems (columns systems, degradation tests).

In biotic as well as abiotic test systems the compound was reduced successfully. By catalytic hydrogenation two reduction paths, in which CBZ is gradually hydrogenated, were identified. 10,11-dihydro-carbamazepine (DiH-CBZ) was quantifiable and the major stable product in this surface catalyzed reduction. Besides the formation of DiH-CBZ in anaerobic degradation tests the secession and addition of functional groups was observed, resulting in the formation of four phase-II-metabolites, which are typical for biological transformation.

In the effluent of soil column systems DiH-CBZ was detected only at sulfate-reducing/methanogenic conditions. Furthermore, a partly hydrogenation to (8H)-CBZ was observed. The latter TP were not found in anaerobic degradation tests, assuming that in the soil columns the product must be formed abiotically. The strong influence of the local redox conditions is emphasized. Since the results imply that the reduction takes place at a surface structure the sorption onto the soil matrix is necessary and is promoted by a high organic carbon content. The electrochemical transformation and catalytic hydrogenation are characterized by high conversion rates of 75-90%. Contrarily, the biological test systems show less transformation potential ranging within few percent.

To evaluate the environmental relevance of the reductive transformation of CBZ in the anaerobic subsoil of bank filtration processes, samples of anaerobic field sites were analysed regarding selected suggested TP. The measuring campaigns revealed that besides the reductive pathway other conversion and removal processes are of concern. This study gives a deeper understanding regarding the biotic and abiotic reduction of CBZ but cannot fully elucidate the removal and fate of the pharmaceutical carbamazepine within anaerobic bank filtration.