

Mikrobieller Abbau von Spurenstoffen im Wasserkreislauf

07. November 2018

Fortbildungstagung für Wasserfachleute, WaBoLu, Berlin

Anna-Lena Schneider, Andreas Tiehm



WAS SIND SPURENSTOFFE ? (ODER MIKROVERUNREINIGUNGEN)

- unterschiedliche Definitionen
- Definition (UBA, 2018):

Stoffe, die in der Regel in geringen Konzentrationen (meist $\mu\text{g/L}$ - ng/l) in den Gewässern vorkommen und in diesen Konzentrationen negative Auswirkungen auf Mensch, Umwelt oder die Trinkwassergewinnung haben können
- Unterscheidung in:
 - geogene, organische, anorganische oder anthropogene Spurenstoffe;
 - bei PSM: relevante und nicht relevante Metabolite
 - nach WRRL (EU): prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe

UMWELTRELEVANTE SPURENSTOFF-GRUPPEN

Analgetika / Antiphlogistika:

Pentoxifyllin

Diclofenac

Ibuprofen

Naproxen

Phenazon



<http://images.google.de/images?gbv=2&hl=de&sa=1&q=Diclofenac&aq=f&oeq=5&start=0>

Röntgenkontrastmittel:

Amidotrizoesäure

Iohexol

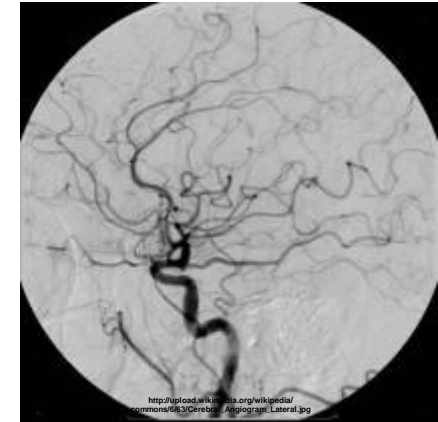
Iomeprol

Iopamidol

Iopromid

Iotalaminsäure

Ioxitalaminsäure



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/63/Contrast_Angiogram_Lateral.jpg

Beta Blocker:

Atenolol

Propranolol

Sotalol

Metoprolol



<http://www.albert-schweitzer-apotheke.de/bilder/betablocker2.gif>

Antiepileptikum:

Carbamazepin

Lipidsenker:

Gemfibrozil

Bezafibrat

Clofibrinsäure

Etofibrat

Fenofibrinsäure

Fenofibrat



<http://blogs.jwatch.org/niv-id-observations/wp-content/uploads/2009/03/cheeseburger.jpg>

UMWELTRELEVANTE SPURENSTOFF-GRUPPEN

Endokrine Disruptoren:

Industriechemikalien:

Octylphenol

Nonyphenol

Bisphenol A



Trialkylphosphate:

Triethylphosphat

Tri-n-butylphosphat

Trikresylphosphat

Triphenylphosphat

Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat

Tris-(2-chlorethyl)-phosphat

Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat

Estrogene (natürliche & synthetische):

Estron

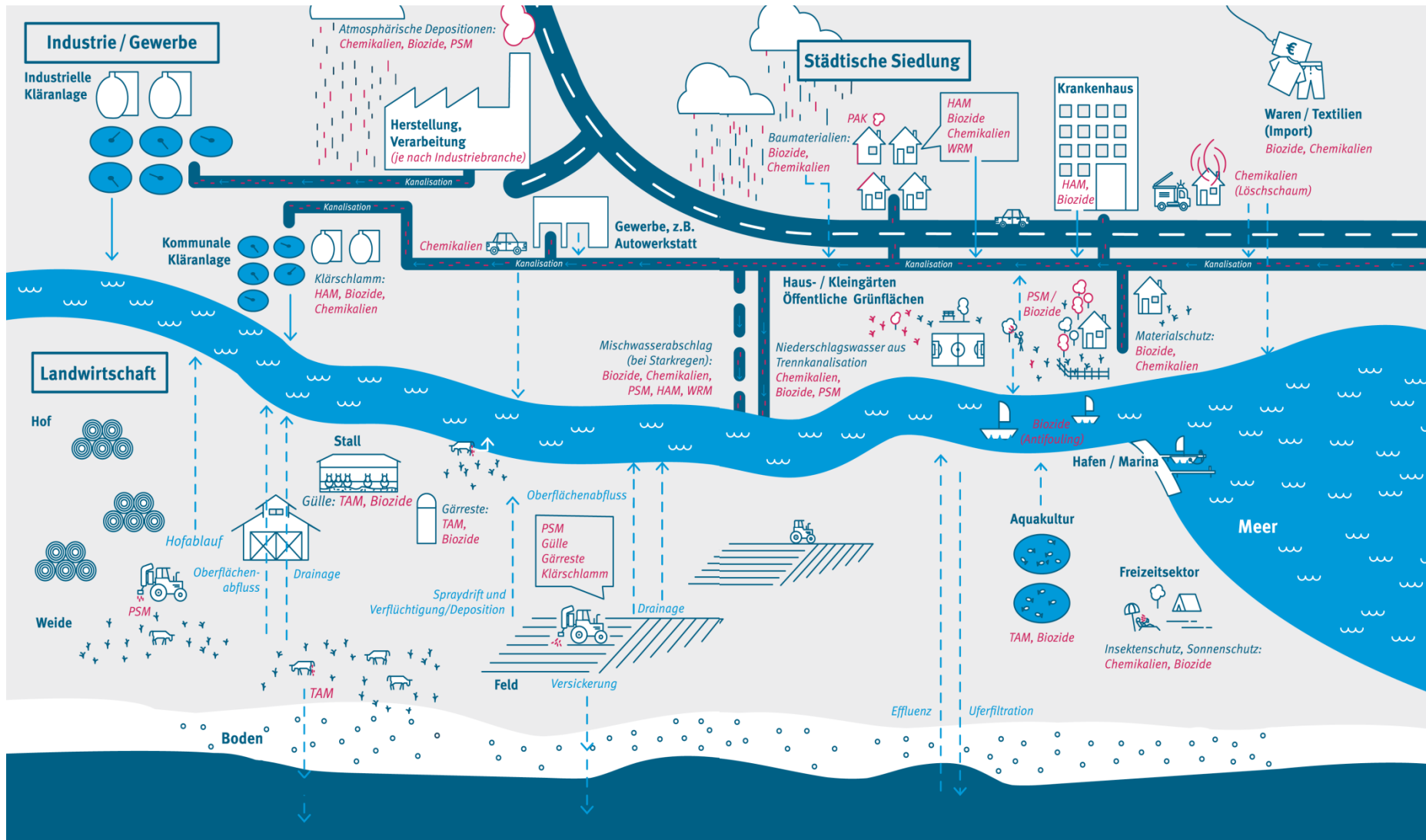
17- β -Estradiol

Estriol

17- α -Ethinylestradiol



EINTRAGSPFADE IN DEN WASSERKREISLAUF



(UBA, 2018)

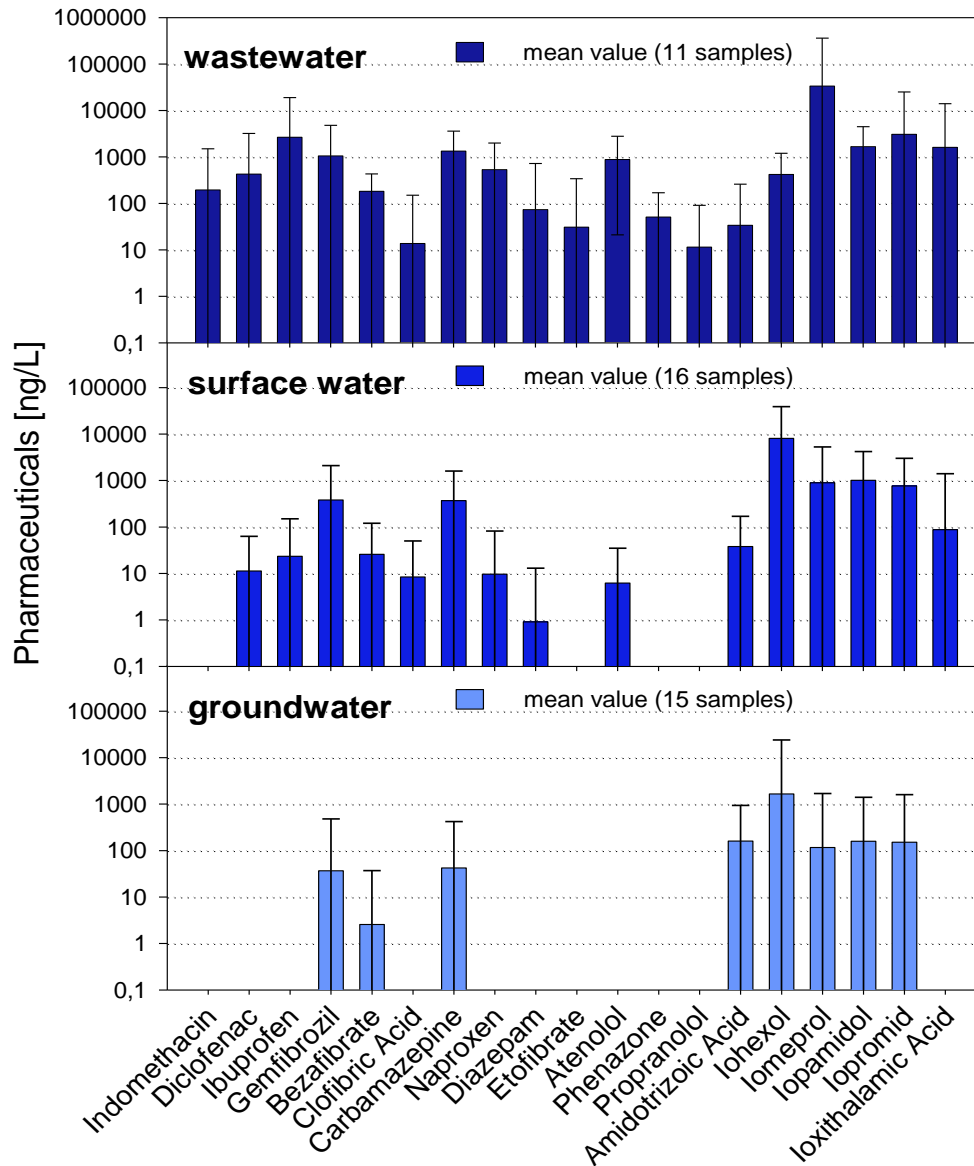
VORKOMMEN VON SPURENSTOFFEN

Wirkstoff	Umweltbefunde		
	OW	GW	TW
	+++	> 1 µg/l	
	++	0,1 - 1 µg/l	
	+	< 0,1 µg/l	
Ibuprofen	+++	++	+
Paracetamol	+++	<BG	
lomeprol	+++	+	+
Metoprolol	+++	++	
Amoxicillin	++	++	
Acetylcystein	+++		
Mesalazin			
Valproinsäure	+		
Diclofenac	+++	+++	+
Gabapentin			
Carbamazepin	+++	+++	+
Amidotrizoesäure	+++	+++	++
Glutaral			
Iopromid	+++	++	+
Simvastatin	<BG	<BG	
Piperacillin	+		
Sulfamethoxazol	+++	++	+
Clindamycin	+++		
Eprosartan			
Ciprofloxacin	+	<BG	
Tilidin			
Cefuroximeaxetil			
Sulbactam			
Iohexol	+++	+	+
Pantoprazol			
Iopamidol	+++	+++	++

Antiphlogistika
Röntgenkontrastmittel
Betablocker
Antiepileptikum

Pharmazeutische Reststoffe in
 OW=Oberflächenwasser
 GW=Grundwasser
 TW=Trinkwasser

VORKOMMEN IN WASSERPROBEN AUS JORDANIEN



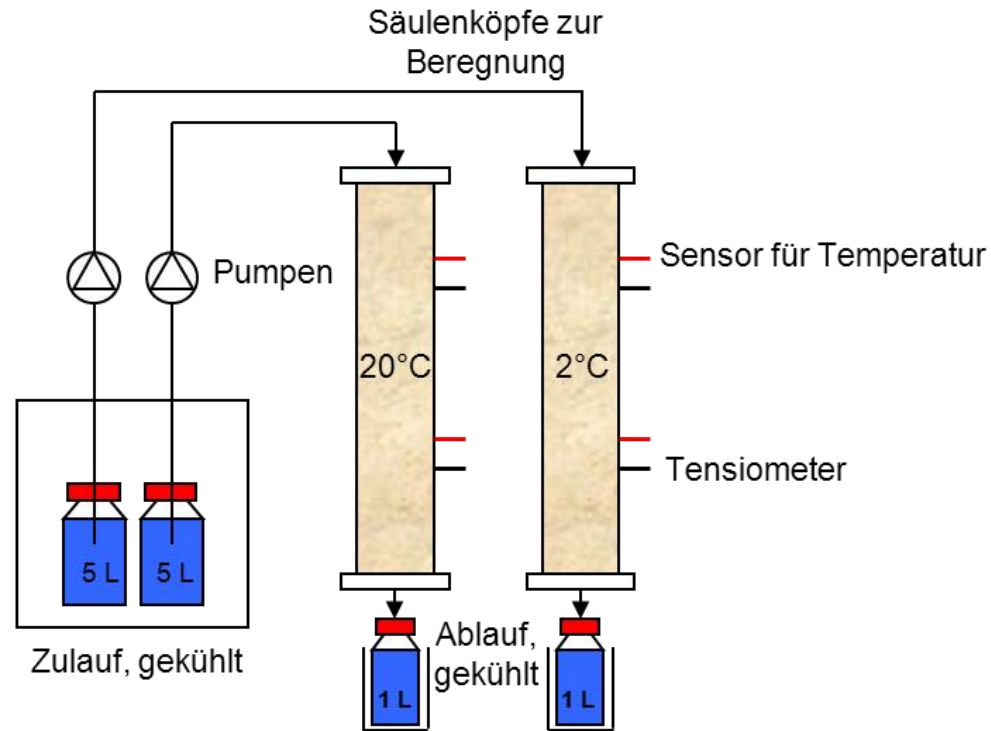
Tiehm et al.,
Water Resources Management
 (2011)

➤ Konzentrationen und
 Stoffspektren
 vergleichbar in
 verschiedenen Ländern

ELIMINATION VON SPURENSTOFFEN IM WASSERKREISLAUF

- Physikalische Verfahren (z. B. Nanofiltration)
- Adsorptive Verfahren (z.B. Aktivkohle)
- Oxidative Verfahren (z.B. Ozonung)
- Biologische Verfahren (z.B. Sandfilter)

UNTERSUCHUNGEN ZUR BODENPASSAGE/GW-ANREICHERUNG



Füllung: Sediment aus ungesättigter Bodenzone

Zulauf: Kläranlagenablauf der Kläranlage Neureut

2x 2°C: biologisch inhibiert , 2x 20°C: biologisch aktiv, unterschiedliche Konzentrationen

UNTERSUCHUNGEN ZUR BODENPASSAGE/GW-ANREICHERUNG

Ergebnisse des 2 ½ -jährigen Untersuchungsprogramms

		20°C					20°C		
		Ammonium [mg/L]					Ammonium [mg/L]		
		2	10	0			2	10	0
Estrogene, Alkylphenole und Bisphenol A	17α-Ethinylestradiol (EE2)	++	++	++	Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	0	0	0
	17β-Estradiol (E2)	++	++	++		Iohexol	++	++	++
	Estriol (E3)	++	++	++		Iomeprol	++	++	++
	Estron (E1)	++	++	++		Iopamidol	0	0	0
	4-iso-Nonylphenol	++	n.n.	++		Iopromid	++	++	++
	4-tert-Oktylphenol	++	++	++		Iotalaminsäure	0	0	0
	Bisphenol A	++	++	++		Ioxitalaminsäure*	++	++	++
		n=2	n=1	n=1		n=2	n=2	n=2	
Betablocker	Atenolol	++	++	++	Lipidsenker	Bezafibrat	++	++	++
	Metoprolol	++	++	++		Clofibrinsäure	0	0	0
	Propranolol	++	++	++		Etofibrat	++	++	++
	Sotalol	++	++	++		Fenofibrat	++	++	++
			n=2	n=2		n=2	Fenofibrinsäure	++	++
Antiepileptikum	Carbamazepin	+	+	0		Gemfibrozil	++	++	++
			n=2	n=2		n=2		n=2	n=2
Analgetika	Diclofenac	++	++	++	Trialkyl- phosphate	Triethylphosphat	++	++	++
	Ibuprofen	++	++	++		Tri-n-butylphosphat	++	++	++
	Naproxen	++	++	++		Trikresylphosphat (o-, m- u. p-Isomer)	++	++	++
	Pentoxifyllin	++	++	++		Triphenylphosphat	++	++	++
	Phenazon	+	++	++		Tris(2-ethylhexyl)phosphat	++	++	++
			n=2	n=2		n=2	Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)	0	0
					Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP)	0	0	+	
		n=2	n=2	n=2		n=2	n=1	n=2	

0 = < 50%, + = 50% - 90%, ++ = > 90%, * 0 mg/L Ammonium: n=1, n.n. = nicht nachweisbar

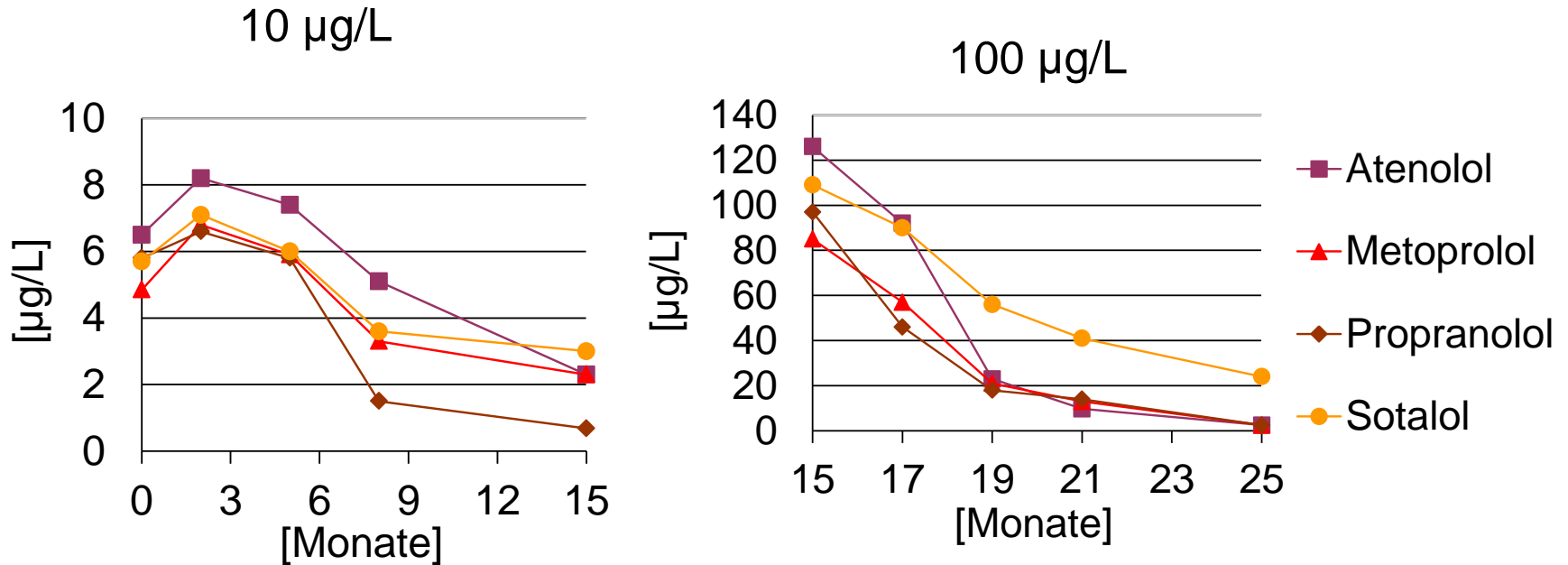
UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN (UFERFILTRAT)

- Anaerobe und aerobe Uferfiltratproben
- Zugabe von (i) 10 $\mu\text{g/L}$ und (ii) 100 $\mu\text{g/L}$ einer Mischung von Arzneimitteln und endokrinen Disruptoren
- Inkubation unter aeroben und anaeroben Bedingungen (SO_4^{2-} , Fe(III), Mn(IV), NO_3^-)



UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN (UFERFILTRAT)

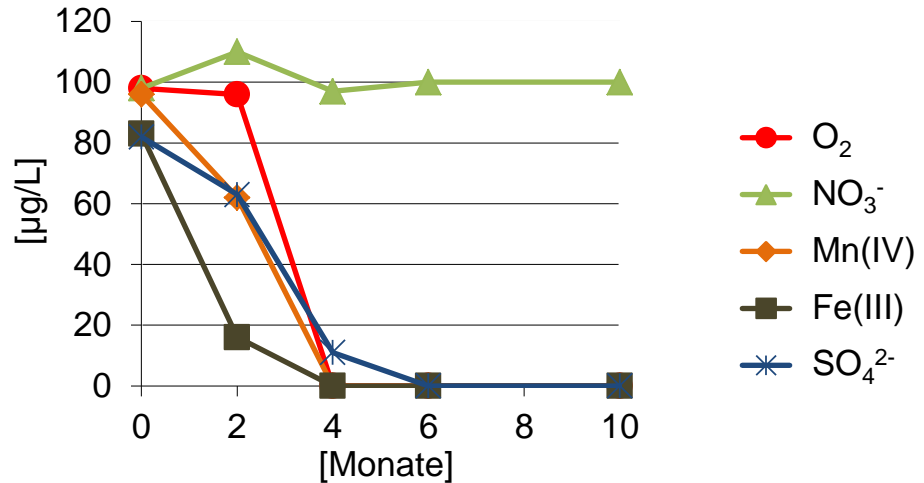
Betablocker, aerob:



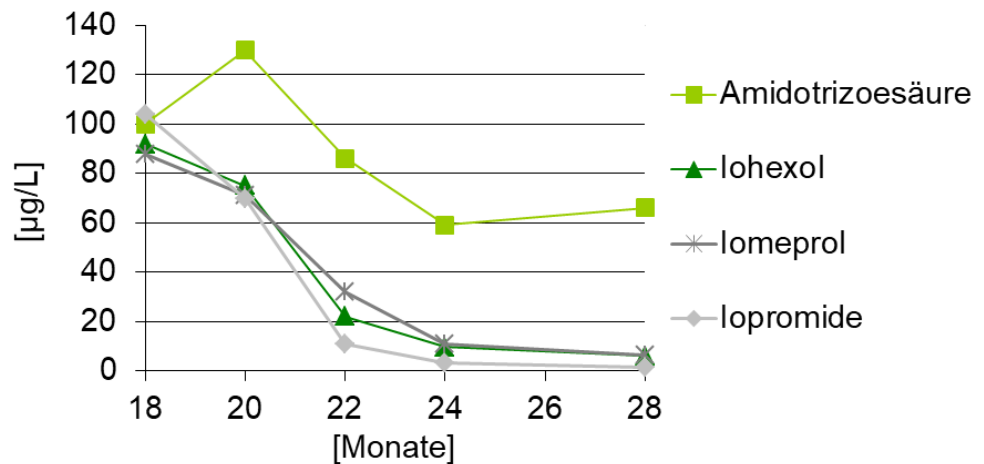
Schmidt et al., *Journal of Contaminant Hydrology* (2017)

UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN (UFERFILTRAT)

Abbau von Naproxen
unter verschiedenen
Redoxbedingungen



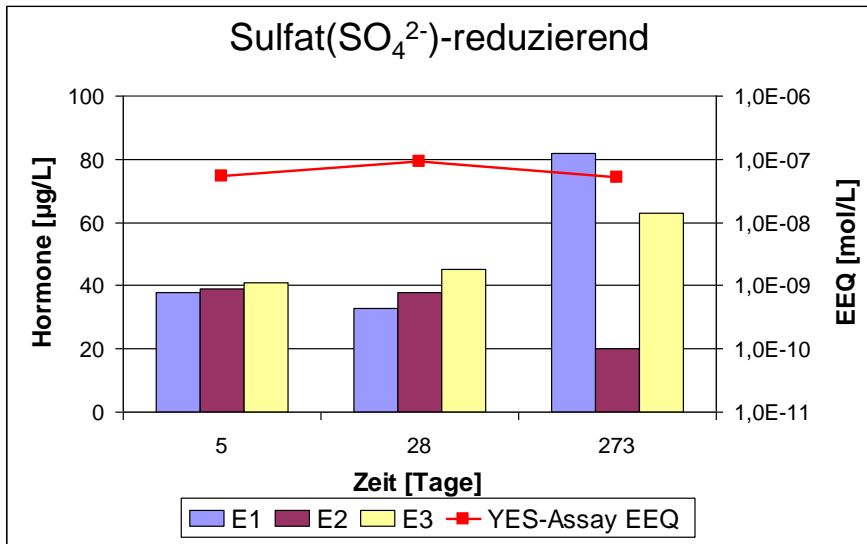
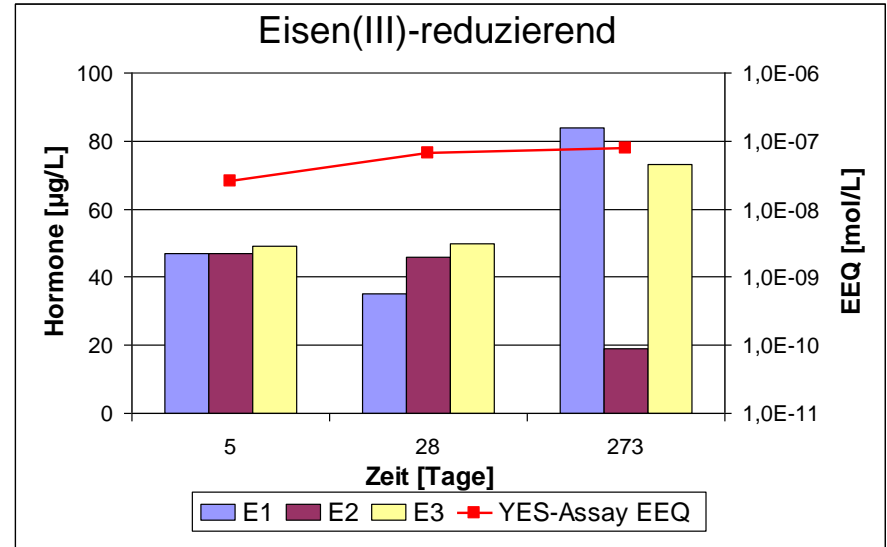
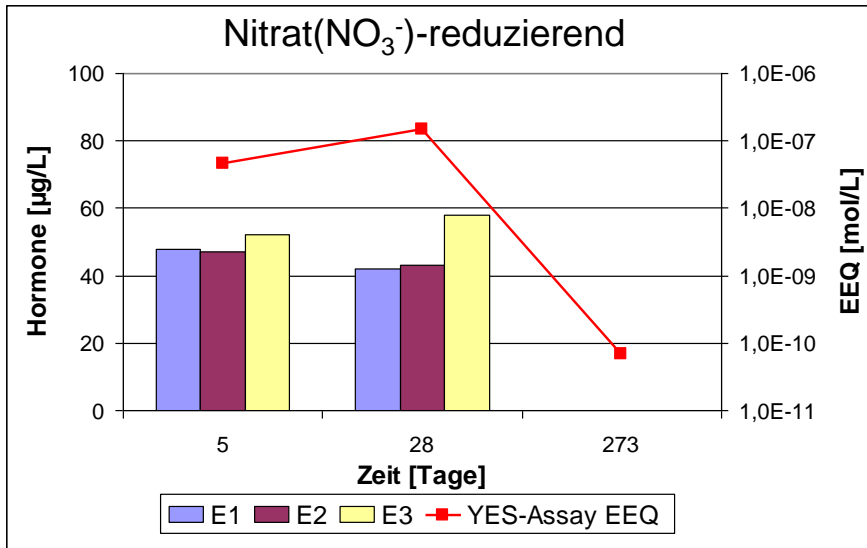
Verhalten verschiedener
Röntgenkontrastmittel unter
aeroben Bedingungen



Schmidt et al., *Journal of Contaminant Hydrology* (2017)

UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN

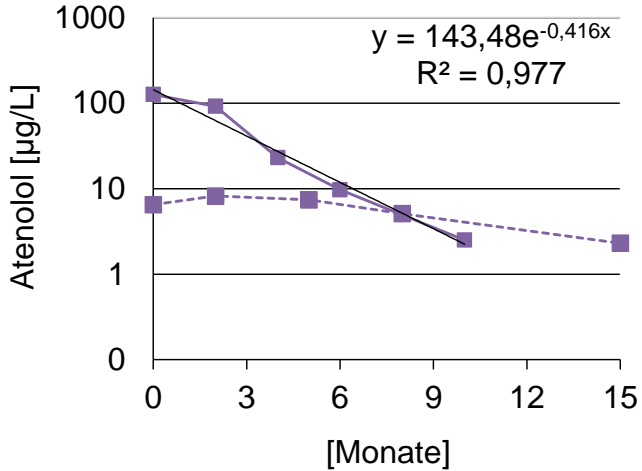
Anaerober Abbau natürliche Hormone (Estriol, 17 β -Estradiol, Estron)



- Abbau unter nitratreduzierenden Bedingungen
- Transformation unter eisen(III)-reduzierenden Bedingungen
- Transformation unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen

UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN

Ermittlung von Halbwertszeiten und Abbauraten



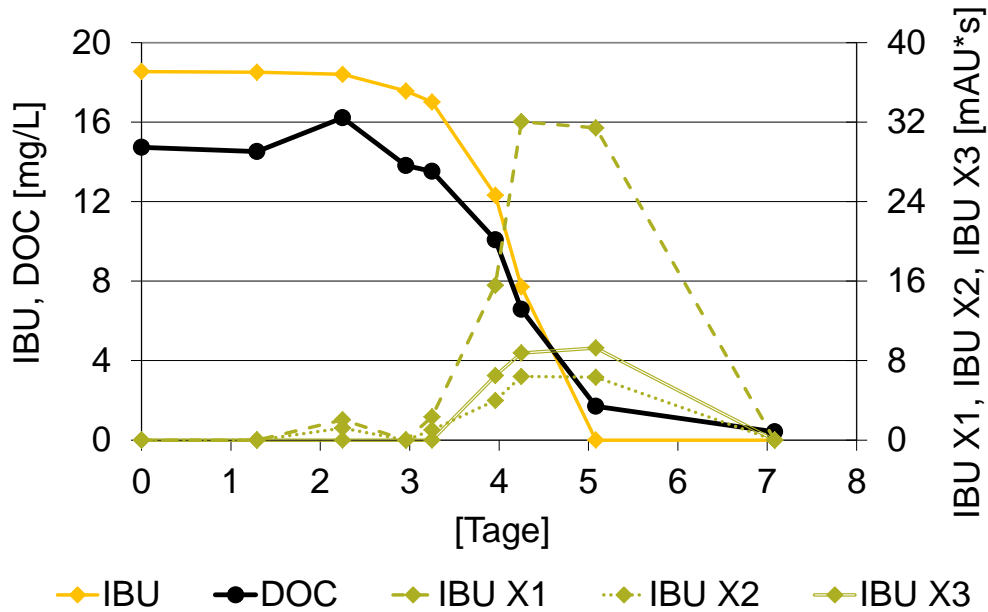
➤ Halbwertszeit Atenolol: 50 Tage

		TEA	$t_{1/2}$	λ	R^2	
			[months]	[month^{-1}]	[%]	
Analgesics	Pentoxifylline	O_2	6.7	0.10	92	
		NO_3^-	10.9 ^a	0.05 ^a	78	
	Naproxen	O_2	2.5 ^a	0.20 ^a	72	
		Mn(IV)	2.2 ^a	0.23 ^a	97	
		Fe(III)	0.8	0.87	100	
Lipid-lowering agent	Gemfibrozil	SO_4^{2-}	2.9 ^a	0.17 ^a	93	
		O_2	7.6 ^a	0.07 ^a	99	
Beta blockers	Sotalol	O_2	4.5	0.15	99	
		O_2	2.0	0.34	98	
	Metoprolol	O_2	1.9	0.36	99	
		NO_3^-	8.6 ^a	0.06 ^a	93	
	Atenolol	O_2	1.7	0.40	97	
		NO_3^-	6.4 ^a	0.08 ^a	80	
		Fe(III)	12.7 ^a	0.04 ^a	74	
		O_2	2.3	0.30	92	
	X-ray contrast media	Iohexol	O_2	2.5	0.28	94
			O_2	1.5	0.47	92
Iopromide		O_2	2.4 ^a	0.20 ^a	99	
Endocrine disruptors	Estrone (E1)	NO_3^-	1.2	0.60	94	
		SO_4^{2-}	4.0 ^a	0.13 ^a	73	
	17 β -Estradiol (E2)	O_2	< 0.5 ^b	-	-	
		NO_3^-	0.8	0.91	77	
		Fe(III)	1.6	0.43	85	
		SO_4^{2-}	2.6 ^a	0.19 ^a	88	
	Estriol (E3)	O_2	0.4	1.84	99	
		NO_3^-	0.7	1.01	95	
	Bisphenol A	O_2	< 0.5 ^b	-	-	

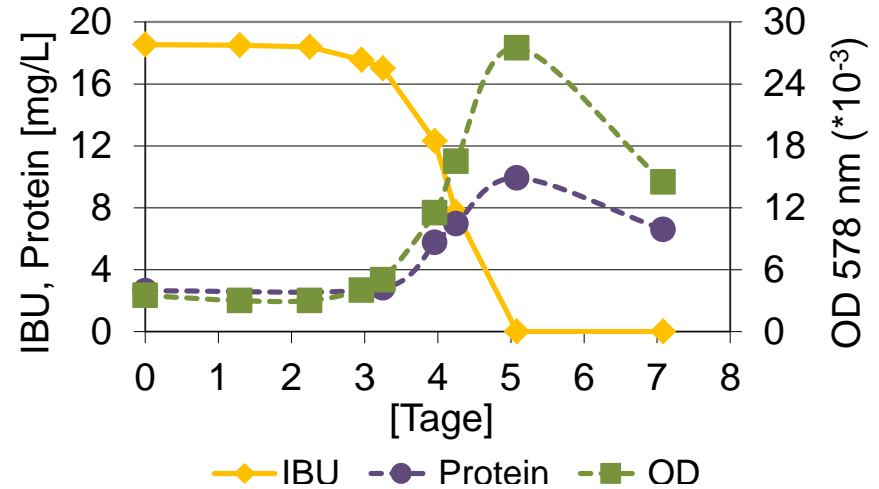
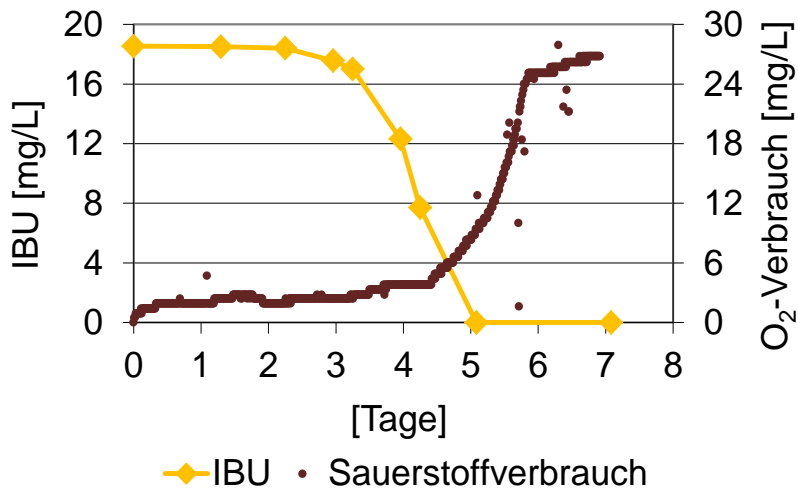
^a Linear degradation.

^b Two data points only.

UNTERSUCHUNGEN - MIKROKOSMEN



Produktiver Abbau von Ibuprofen (IBU)



KLASSIFIZIERUNG

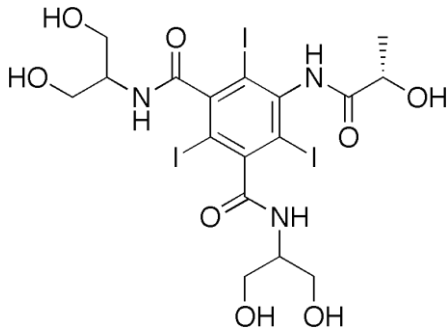
		Ia	IIa	IIIa	IIb	IIIb
Analgetika/ Antiphlogistika	Diclofenac		■			
	Ibuprofen			■		
	Naproxen				■	
	Pentoxifyllin					■
	Phenazon		■			
Antiepileptikum	Carbamazepin	■				
Hormone und Bisphenol A	Bisphenol A					■
	17β-Estradiol					■
	Estriol					■
	Estron					■
	17-α-Ethinylestradiol			■		
Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	■				
	Iohexol				■	
	Iomeprol				■	
	Iopamidol	■				
	Iopromid				■	
	Iotalaminsäure	■				
	Ioxitalaminsäure		■			

Ia: persistent

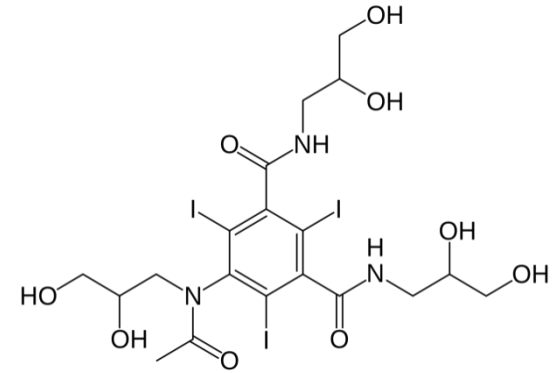
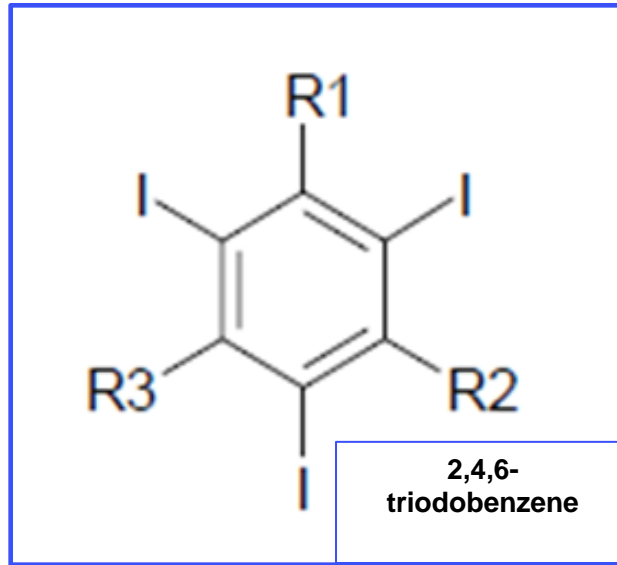
IIIb: gut abbaubar

Säulenversuche: I = Elimination <50%,
II = Elimination >90% in Abhängigkeit von
Temperatur und/oder Konzentration, III =
Elimination >90% ohne nachweisbare
Adaptionsphase
Batchansätze : b = Abbau, a = kein Abbau

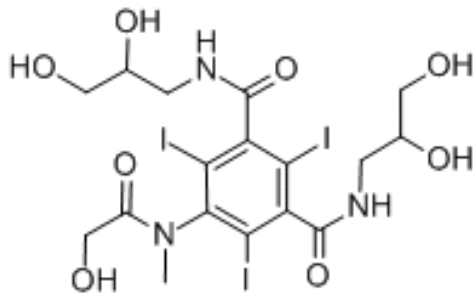
IODIERTE RÖNTGENKONTRASTMITTEL



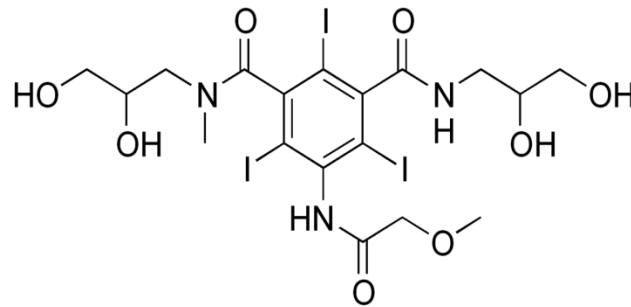
Iopamidol



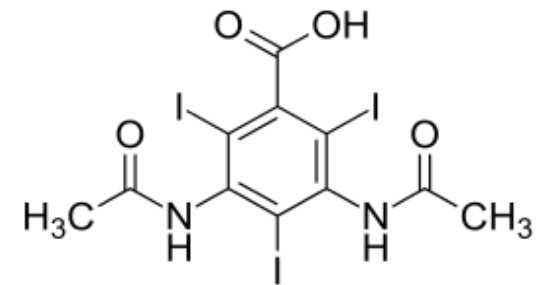
Iohexol



Iomeprol



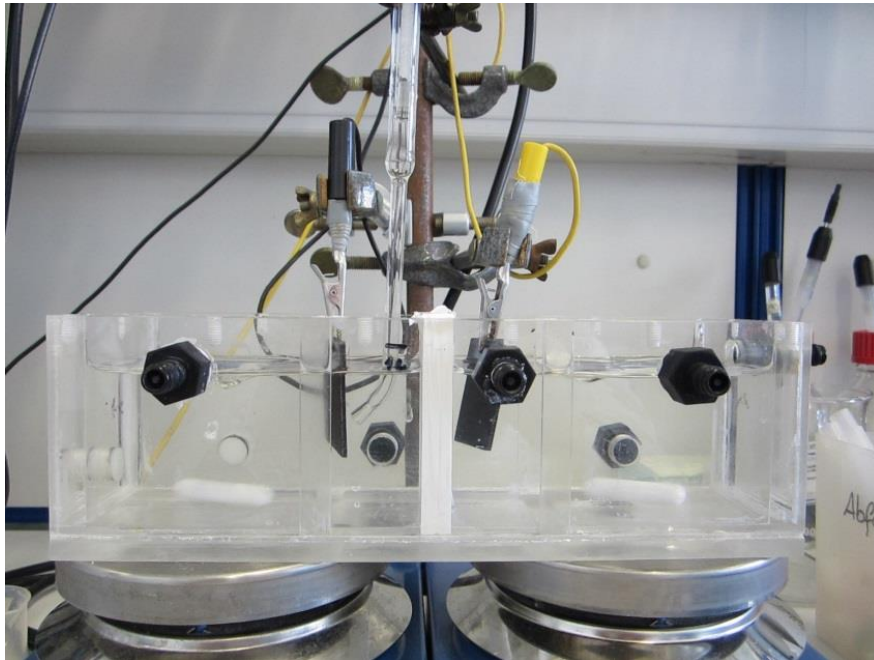
Iopromide



Amidotrizoesäure

KOMBINATIONSVERFAHREN ELEKTROCHEMIE/MIKROBIOLOGIE

Entfernung der Röntgenkontrastmittel aus dem Abwasser durch elektrochemische Behandlung in Kombination mit biologischem Abbau

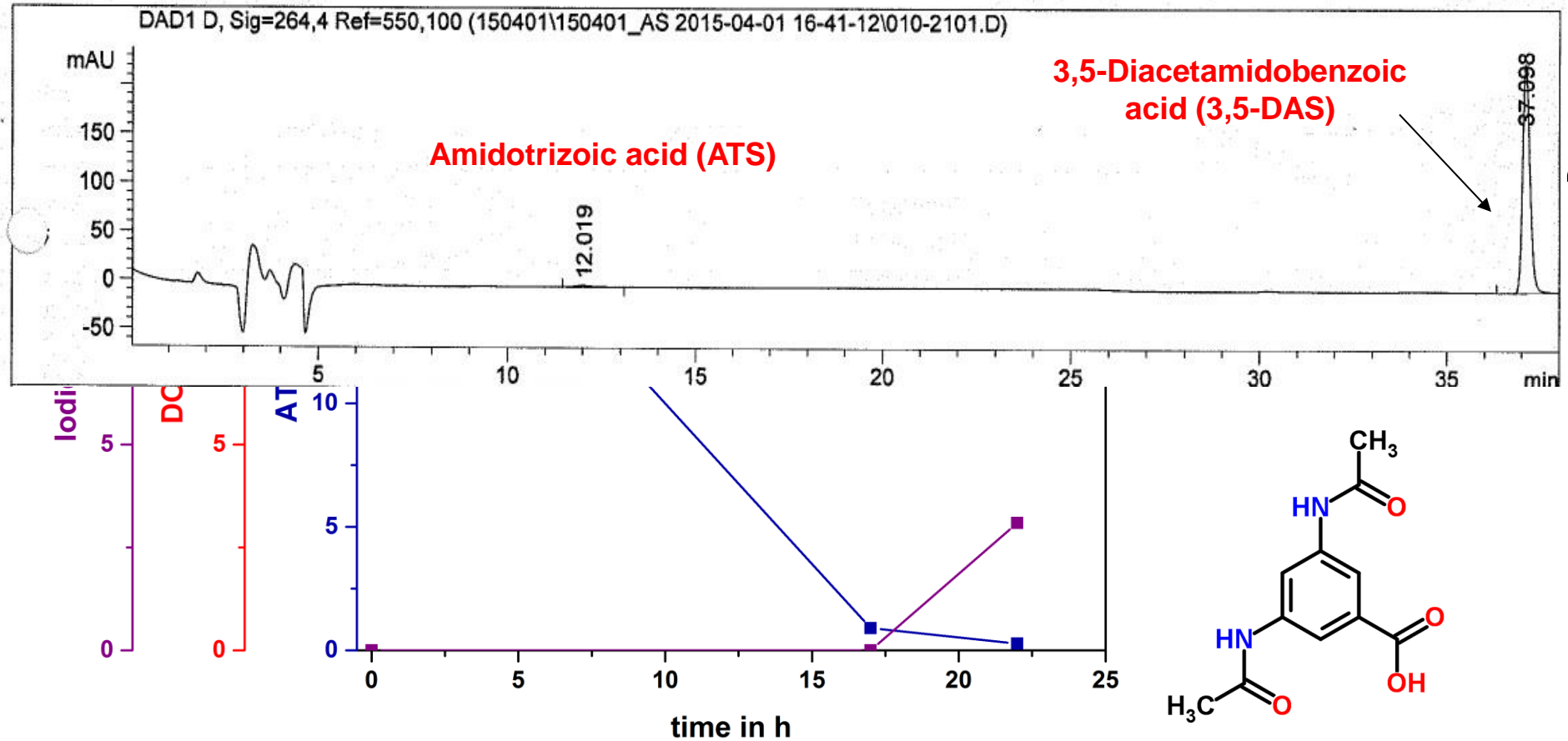


Elektrolyse



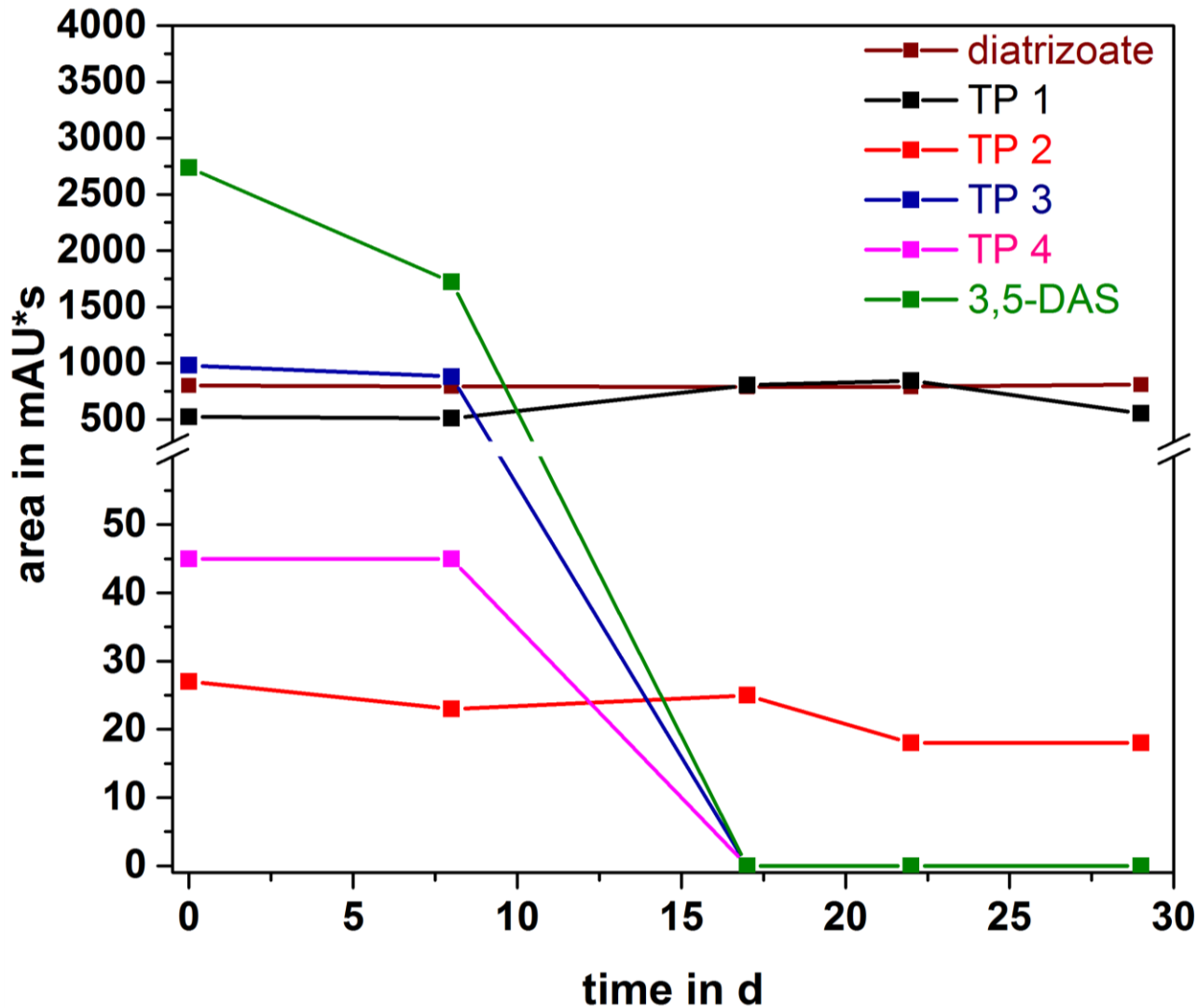
Mikroorganismen

Kathodenkammer



- kein DOC-Rückgang
- Bildung von Transformationsprodukten

KOMBINATIONSVVERFAHREN ELEKTROCHEMIE/MIKROBIOLOGIE



→ Abbau von 3 von 5 Transformationsprodukten (TP) unter aeroben Bedingungen

ZUSAMMENFASSUNG

- Spurenstoffe in Abwasser, Oberflächenwasser und zum Teil in Grundwasser nachweisbar
- Mikrobiologischer Abbau ist abhängig von Substanz und Redoxbedingungen
 - Beispiel gut abbaubare Substanz: Ibuprofen
 - Beispiel persistente Substanzen: Carbamazepin, Amidotrizoesäure
- Entwicklung von Kombinationsverfahren (z.B. Elektrochemie/Mikrobiologie) zur verbesserten Elimination

DANKE

Die Förderung der vorgestellten
Arbeiten erfolgte durch:

BMBF (Fördernummer 02WM1082
SMART-Projekt, Fördernummer
02WER1315 KEStro)

DVGW e.V.

Badenova Innovationsfond/
Arbeitsgemeinschaft der
Wasserwerke
an Bodensee und Rhein

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Technologiezentrum
Wasser



VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT



PUBLIKATIONEN

- *Schmidt N., Page D., Tiehm A.:*
Biodegradation of pharmaceuticals and endocrine disruptors with oxygen, nitrate, manganese (IV), iron (III) and sulfate as electron acceptors
Journal of Contaminant Hydrology 203: 62-69 (2017)
- *Schmidt N.:*
Elimination anthropogener Spurenstoffe im Zuge der Grundwasseranreicherung.
Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (ISSN 1434-5765), Band 62: 230 Seiten (2014)
- *Tiehm A., Schmidt N., Lipp P., Zawadsky C., Marei A., Seder N., Ghanem M., Paris S., Zemann M., Wolf L.:*
Consideration of emerging pollutants in groundwater based reuse concepts.
Water Science & Technology 66 (6): 1270-1276 (2012)
- *Tiehm A., Schmidt N., Stieber M., Sacher F., Wolf L., Hötzl H.:*
Biodegradation of pharmaceutical compounds and their occurrence in the Jordan valley.
Water Resources Management 25 (4): 1195-1203 (2011)

ZITIERTE LITERATUR

- UBA (2018): Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern, ISSN 2363-829X
- UBA (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, ISSN 1862-4804

- Anna-Lena Schneider

anna-Lena.schneider@tzw.de

0049 721 9678-1988



- Prof. Dr. Andreas Tiehm

andreas.tiehm@tzw.de

0049 721 9678-137

